Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра аналитической химии

Допустить к защите в ГАК
Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
_____ В. В. Шелковников
«13» 06 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Применение железосодержащих металлокерамических композитов для фотокаталитической окислительной деструкции метиленового синего.

По основной образовательной программе подготовки специалистов

специальность

04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия

Чернова Татьяна Игоревна

Зав. каф. аналитической химии
профессор, док.хим.наук
_____А.И.Мамаев
«13» 06 2019 г.
Руководитель ВКР
доцент, канд. хим. наук
_____Л.Н. Скворцова
Автор работы
студент группы № 08406
_____Т.И. Чернова

Томск – 2019

Оглавление

Введение.....4
1. Литературный обзор.....6
1.1. Источники и виды загрязнения вод.....6
1.2. Свойства красителя метиленового синего.....11
1.3. Синтез и свойства Fe-содержащих композитов на основе сиалона.....14
1.4. Синтез композитов на основе нитрида кремния..... 15
1.5. Фотокаталитическое окисление……..... 18
1.6. Система фото-Фентона.....19
2. Практическая часть.....22
2.1. Техника безопасности.....22
2.2. Материалы и аппаратура, используемые в работе.....23
2.3. Методики исследования и анализа.....24
2.3.1 Методика спектрофотометрического определения метилового синего ……..24
2.3.2 Методика изучения кислотно-основных свойств поверхности твёрдых тел методом pH-метрии..... .24
2.3.3 Методика изучения кислотно-основных свойств поверхности композитов индикаторным методом Гаммета.....24
2.3.4 Методика изучения сорбционной активности композитов к метиленовому синему……..…….....25
2.3.5 Методика изучения фотохимической устойчивости метиленового синего…. …….....25
2.3.6 Методика изучения оценки активности композитов в процессе деградации метиленового синего…….....25
2.3.6.1 Методика изучения влияния pH раствора…….....25
2.3.6.2 Методика изучения влияния навески композита.....25
2.3.6.3 Методика изучения влияния времени УФ излучения при pH = 6,69 и pH = 3..25
3. Обсуждение результатов.....26
3.1 Исследование фазового состава композитов
3.2 Оценка кислотно-основных свойств поверхности композитов методом pH-метрии……...27
3.3 Исследование кислотно-основных свойств поверхности композитов индикаторным методом Гаммета.....27

3.4 Сорбционная активность композитов к метиленовому синему…….30
3.5 Оценка фотохимической устойчивости метиленового синего
3.6 Оценка фотокаталитической активности композитов в процессе деградации метиленого синего….....29
3.6.1 Влияние pH раствора……...33
3.6.2 Влияние навески композита……...34
3.6.3 Влияние времени УФ излучения при pH = 6,69 и pH =3…….35
3.7 Оценка фотоадсорбции метиленоого синего композитами методом ИК спектроскопии…….38
Выводы.....42
Приложения.....44
Список используемой литературы.....48

Реферат

Данная работа посвящена изучению применения железосодержащих металлокерамических композитов для фотокаталитической окислительной деструкции метиленового синего. Исследовали фазовый состав композитов, кислотно-основные свойства поверхности композитов методом pH-метрии, исследованы кислотно-основных свойства поверхности композитов индикаторным методом Гаммета, сорбционная активность композитов к метиленовому синему, адсорбция, а так же фотохимическая устойчивость метиленового синего.

Были изучены, влияние кислотности раствора на деградацию метиленового синего , а так же влияние навески композита и времени УФ-излучения.

Дипломная работа включает 49 страниц печатного текста, 12 таблиц, 15 рисунков. Список литературы состоит из 35 источников.

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов, в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП  В.В. Шелковников

Введение

Современную жизнь трудно представить без красителей. Они входят в состав многого: стеклотовары, одежда, косметика, краски, лекарства, пищевая промышленность и многое другое. Но мало кто задумывается о том, что происходит с окружающим миром. В наши дни серьезно стоит вопрос о безопасности той еды, которую мы потребляем каждый день. Реки загрязнены отходами производства, которыми является, производство и применение красителей. А вода является основным источником жизни. Многие красители оказывают на организм токсическое действие: канцерогенное, мутагенное, аллергенное, гонадотоксическое. Гигиенические характеристики прямых красителей при нормировании их в воде водоемов показывают, что лимитирующим показателем вредности красителей для водоемов является органолептический. ПДК для ряда прямых красителей установлено на уровне 0,1 мг/л. При концентрации красителя 1 мг/л происходит торможение биохимического процесса потребления кислорода, в то время как 0,1-0,01 мг/л - не оказывают влияния на гидрохимические и микробиологические качества воды.

Столь пренебрежительное отношение к нашим ресурсам может привести к трагическим последствиям. Особую тревогу вызывают вопросы водопользования, особенно в регионах с ограниченными водными ресурсами. Реальна угроза не только количественного истощения природных вод, но и широкомасштабного ухудшения их качества, не позволяющего использовать имеющиеся природные ресурсы. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), около 80% всех инфекционных болезней в мире связано с неудовлетворительным качеством питьевой воды и нарушениями санитарно-гигиенических норм водоснабжения. Многие красители не растворяются в воде, либо растворяются с последующим разложением на составляющие, которые являются крайне опасными для человека и окружающий его мир.

Для деградации органических загрязнителей, в том числе стойких загрязнителей, таких, как красители, были проведены различные эксперименты целью которых являлось достижение полной деградации красителя – м/с.

С целью достижения результатов были поставлены следующие задачи и цель работы:

Цель – поиск оптимальных условий деструкции метиленового синего для очистки сточных вод.

Задачи:

- Исследовать адсорбционную активность композитов на основе нитридов кремния, титана и сиалона к красителю;

- Изучить фотохимическую устойчивость метиленового синего и степень его деградации в присутствии железокерамических композитов при УФ-излучении;
- Оценить фотокаталитическую активность композитов в присутствии H_2O_2 (система фото-Фентона) в процессе деградации красителя.

В данной работе были проведены эксперименты с участием кислотно-основного красителя: метиленового голубого (метиленовый синий).

Список используемой литературы

1. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: Учебное пособие. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. - 284 с.

2. В.Н. Баталова, Л.Н. Скворцова, Л.Б. Наумова, И.О. Матейко. Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-композитов // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 366. С. 197–200.

3. Вредные вещества в промышленности: в 3 т./ Под редакцией Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. – М.: Химия, 1976. – Т.2. 592с.

4. Худяков И.В. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов /И.В.Худяков, В.А.Кузьмин // Успехи химии.- 1978.- Т.47.- Вып.1.-С.39-82.

5. Шелковский В. С. Использование окислительно-восстановительных и агрегационных свойств красителя метиленового синего в нанобиофизических исследованиях // Біофізічний вісник Вип. 33 (1). – 2015. – с. 5 – 29.

6. Мухтар Ж. М. Применение ультрафиолетового излучения для обеззараживания воды и воздуха / Ж. М. Мухтар, Е. П. Теслева // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения : сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Юрга, 5-6 ноября 2015 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2015. — Т. 1 — с. 405 – 408.

7. Фотокаталитическое разрушение органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих природных и синтетических материалов / В. Н. Баталова [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31. – № 7. – с. 73 – 84.

8. [1] - https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/139344

9. [2] – Шерстобоева М.В. Применение металлокерамических копозитовдля деколоризации сточных вод // Выпускная квалификационная работа бакалавра кафедры аналитической химии ТГУ, Томск 2016. С. 14 – 15.

10. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М., Баталова В.Н. Исследование сорбционной и каталитической активности композиции B-N-Fe при очистке воды от щавелевой кислоты. // Журн. Прикл. химии. 2010. Т.83. № 9. С. 1444-1447.

11. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М., Баталова В.Н., J.J.Wu Каталитическое окисление фенола в присутствии железосодержащих композиций на основе нитридов кремния и бора // Журн.прикл.химии. 2012. Т. 85. № 1. С. 44-48.

12. Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Mokrousov G.M., Krotov A.E. Use of Si–N–Fe and B–N–Fe Compositions for Formaldehyde Degradation in Combined Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Processes // J. of Appl. Chem. 2013. V. 86. № 1. P. 37−41.

13. Бородкин В. Ф. Химия красителей.— М.: Химия, 1981.— 248 с,

14. В.Н. Баталова, Л.Н. Скворцова, Л.Б. Наумова, И.О. Матейко. Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-композитов // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 366. С. 197–200.

15. Вредные вещества в промышленности: в 3 т./ Под редакцией Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. – М.: Химия, 1976. – Т.2. 592с.

16. Родионов, А.И, Клушин, В.Н., Систер, В.Г. Технологические процессы экологической безопасности, Калуга: Изд-во Н.Ф. Бочкаревой, 2007, 800 с.

17. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Catal. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery // Today, 1999, vol. 53, no. 7, p. 51

18. ПНД Ф 14.1:2.100-97., Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом, М., 1997

19. Лурье, Ю.Ю., Аналитическая химия промышленных сточных вод, М: Химия, 1984, 448 с.

20. РД 52.24.492-2006., Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с ацетилацетоном, М., 2006

21. ПНД Ф 14 1:2. 50 – 96., Определение массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой, М., 1996

22. Sahoo C., Gupta A. K. Optimization of photocatalytic degradation of methyl blue using silver ion doped titanium dioxide by combination of experemental design and response surface approach // Journal of Hazardous Materials. 2012 215-216. 302-310

23. Stasinakis A. S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - Amini review// Global NEST Journal. 2008 10 (3). 376-385

24. [3] - Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений // МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, Москва 2012, С. 55

25. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1990. 256 с.

26. Черных С.В. Спектроскопическое изучение агрегации красителя метиленового голубого в водных и спиртовых растворах и при адсорбции на поверхность ионно-ковалентных кристаллов / С. В. Черных, Н. В. Квашнина // Физико-химические процессы в неорганических материалах [ФХП-9]: тез. докл. междунар. конф, Кемерово, 22—25 сент. 2004 г. — Кемерово, 2004. — Т. 1. — С. 494—497.

27. Ищенко А.А. Разнородная ассоциация ионов красителей в растворах (обзор) / А. А. Ищенко, С. А. Шаповалов // Журнал прикладной спектроскопии. — 2004. — Т. 71. — № 5. — С. 557—578.

28. Ahmed, A.Y. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO2 surfaces: anatase versus rutile / A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, T. Oekermann // Journal of Physical Chemistry Letters. - 2011. -V. 2. -P. 2461-2465.

29. Артемьев, Ю.М. Введение в гетерогенных фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К.Рябчук.- СПб: Издательство СПбГУ, 1999. - 304 с.

30. Соболева, Н.М. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / Н. М. Соболева, А. А. Носович, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. - 2007. -Т. 29, №2. -Р. 125-159.

31. Jing, D. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: from fundamental study to pilot demonstration / D. Jing, L. Guo, L. Zhang // International Journal of Hydrogen Energy. - 2010. - № 35. - P. 7087-7097.

32. Durán A., López-Almodóvar C., Monteagudo J.M. Homogeneus ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. //Applied Catalysis B: Environmental. - 2008.V.83.№ 1-2.P.46-55.

33. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера, А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1976. 380 с.

(/index.php/ru/) (/index.php/en/)

Поиск заимствований в научных текстах$^{\beta}$

(/index.php)

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран... **Выбрать файл...**

Укажите год публикации: 2019

Выберите коллекции

- **Все**
- **Рефераты** **Википедия** **Российские журналы**
- **Авторефераты** **Российские конференции** **Энциклопедии**
- **Иностранные конференции** **Иностранные журналы** **Англоязычная википедия**
- **PubMed**

Анализировать

Проверить по расширенному списку коллекций системы Руконтекст (http://text.rucont.ru/like)

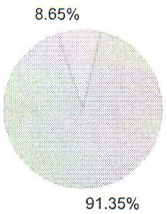
Обработан файл:
Чернова Татьяна Игоревна 08406 диплом.pdf.

Год публикации: 2019.

Оценка оригинальности документа - 91.35%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 8.65%



Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 13 с.

Документы из базы

Источники заимствования	В списке литературы	Источники Заимствования
1. Синтез нитридов элементов III-VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения (http://dlib.rsl.ru/loader/view/01003483645?get=pdf) Авторы: Чухломина, Людмила Николаевна. Год публикации: 2009. Тип публикации: автореферат диссертации. http://dlib.rsl.ru/loader/view/01003483645?get=pdf (http://dlib.rsl.ru/loader/view/01003483645?get=pdf) Показать заимствования (8)		4.04%

2. Курсовая работа: Влияние токсических химических веществ на здоровье человека (http://www.bestreferat.ru/files/22/bestreferat-181722.docx) 2.87%

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.
http://www.bestreferat.ru/files/22/bestreferat-181722.docx
(http://www.bestreferat.ru/files/22/bestreferat-181722.docx)
Показать заимствования (13)

3. Курсовая работа: Определение способности почвенных бактерий к разложению синтетических моющих средств (http://www.bestreferat.ru/files/49/bestreferat-139449.docx) 1.3%

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.
http://www.bestreferat.ru/files/49/bestreferat-139449.docx
(http://www.bestreferat.ru/files/49/bestreferat-139449.docx)
Показать заимствования (5)

4. Учебное пособие: Учебно-методическое пособие Оренбург 2011 удк ббк л (http://www.bestreferat.ru/files/04/bestreferat-398004.docx) 0.63%

Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат.
http://www.bestreferat.ru/files/04/bestreferat-398004.docx
(http://www.bestreferat.ru/files/04/bestreferat-398004.docx)
Показать заимствования (3)

Дополнительно

Значимые оригинальные фрагменты

Библиографические ссылки

Искать в Интернете

© 2015 2019 Институт системного анализа Российской академии наук (http://www.isa.ru/index.php?lang=ru)

1. Литературный обзор

1.1 Источники и виды загрязнения вод

Загрязнение — это процесс введение загрязняющих веществ в окружающую среду, которые вызывают неблагоприятные изменения. Загрязнение может быть в форме химических веществ или энергии, такой как шум, тепло или свет. Компонентами загрязнения, могут быть либо чужеродные вещества, энергия, либо природные загрязнители.

Загрязнение окружающей среды подразделяют на:

Природное, которое вызванное естественными причинами: извержение вулканов, разломы земной коры, стихийные пожары, пыльные бури и т. д. и антропогенное, возникающее в связи с хозяйственной деятельностью человека.

Среди антропогенных загрязнений выделяют следующие виды загрязнений: физическое, механическое, биологическое, геологическое, химическое.

К физическому загрязнению относят тепловое, световое, шумовое, вибрационное, электромагнитное, радиоактивное.

Тепловое загрязнение – это изменение температуры среды в связи с выбросами нагретых или охлажденных газов, воздуха, воды в окружающую среду. Примерм: выпуски теплых вод от различных энергетических установок (тепловые, атомные станции, котельные) в водоемы. Повышение температуры в водных объектах оказывает существенное влияние на термический и биологический режимы в них, нарушаются условия нереста рыб, повышается зараженность их паразитами, снижается количество растворенного кислорода и т.д.

Источниками повышения температуры грунтов являются подземное строительство, прокладка коммуникаций. Повышение температуры грунтов стимулирует деятельность микроорганизмов, которые являются агентами коррозии различных коммуникаций.

Световое загрязнение – нарушение естественной освещенности среды. Приводит к нарушению ритмов активности живых организмов. Увеличение мутности воды в водных объектах снижает поступление солнечного света на глубину и фотосинтез водной растительности.

Шумовое загрязнение – увеличение интенсивности и повторяемости шума сверх природного уровня. Шум относится к серьезным загрязнителям окружающей среды, адаптация к которому организмов, практически не возможна. Источниками шумового загрязнения являются автомобильный, рельсовый, воздушный транспорт, промышленные предприятия, бытовая техника.

Шумовое загрязнение оказывает негативное воздействие на органы слуха, нервную систему (вплоть до психических расстройств), сердечно-сосудистую систему и другие органы.

Вибрационное загрязнение – возникает в результате работы разных видов транспорта, вибрационного оборудования, может привести к просадке грунтов, деформации зданий, сооружений.

Электромагнитное загрязнение – изменение электромагнитных свойств окружающей среды. Источниками электромагнитного загрязнения являются линии электропередач, радио и телецентры, радиолокаторы. Этот вид загрязнения оказывает значительное воздействие на живые организмы: на обмен веществ, состав крови, сердечно-сосудистую систему.

Радиоактивное загрязнение – превышение природного радиоактивного уровня среды. Источниками радиоактивного загрязнения окружающей среды являются ядерные взрывы, захоронение радиоактивных отходов, аварии на атомных станциях и др.

Механическое загрязнение – загрязнение среды материалами, оказывающими лишь механическое воздействие без химических последствий. Примерами могут служить: заиливание водных объектов грунтами, поступление пыли в атмосферу, свалка строительного мусора на земельном участке. На первый взгляд такое загрязнение может показаться безобидным, но оно может вызвать ряд экологических проблем, устранение которых потребует значительных экономических затрат.

Биологическое загрязнение разделяют на бактериальное и органическое.*Бактериальное загрязнение* – привнесение в среду болезнетворных микроорганизмов, способствующих распространению заболеваний, например, гепатита, холеры, дизентерии и других заболеваний. Источниками могут быть недостаточно обеззараженные канализационные сточные воды, сбрасываемые в водный объект.

Органическое загрязнение – загрязнение, например, водной среды веществами, способными к брожению, гниению: отходами пищевых, целлюлозно-бумажных производств, не очищенными канализационными сточными водами.

К биологическому загрязнению также относят *переселение животных*в новые экосистемы, где отсутствуют их естественные враги. Такое переселение может привести к взрывообразному росту численности переселенных животных и иметь непредсказуемые последствия.

Геологическое загрязнение – стимулирование под влиянием деятельности человека таких геологических процессов, как подтопление, осушение территорий, образование оползней, обвалов, проседания земной поверхности и т.д.

Такие нарушения происходят в результате добычи полезных ископаемых, строительства, утечек воды и сточных вод из коммуникаций, в результате вибрационного воздействия транспорта и других воздействий. Приведенные воздействия необходимо учитывать при проектировании в строительстве (выборе расчетных характеристик грунтов, в расчетах устойчивости зданий и сооружений).

Химическое загрязнение – изменение естественных химических свойств среды в результате выбросов промышленными предприятиями, транспортом, сельским хозяйством различных загрязнителей. Например, выбросы в атмосферу продуктов сжигания углеводородного топлива, загрязнение почв пестицидами, сброс в водоемы неочищенных сточных вод. Одними из наиболее опасных загрязнителей являются тяжелые металлы и синтетические органические соединения. Тяжелые металлы – химические элементы у которых высокая плотность (> 8 г/см^3) например, свинец, олово, кадмий, ртуть, хром, медь, цинк и др., они широко используются в промышленности и очень токсичны. Их ионы и некоторые соединения легко растворимы в воде, могут попадать в организм и оказывать на него негативное воздействие. Основными источниками отходов, содержащих тяжелые металлы, являются предприятия по обогащению руд, плавке и обработке металлов, гальванические производства. Синтетические органические соединения используются для производства пластмасс, синтетических волокон, растворителей, красок, пестицидов, моющих средств, могут усваиваться живыми организмами и нарушать их функционирование. Тяжелые металлы и многие синтетические органические соединения способны к биоаккумуляции – это накопление загрязнителей в живых организмах при поступлении их из внешней среды в малых дозах, кажущихся безвредными. Биоаккумуляция усугубляется в пищевой цепи, т.е. растительные организмы усваивают загрязнители из внешней среды и аккумулируют их в своих органах, травоядные животные, питаясь растительностью, получают большие дозы, хищные – еще большие дозы. В результате в живых организмах, стоящих в конце пищевой цепи, концентрация загрязнителей может быть в сотни тысяч раз больше, чем во внешней среде. Такое накопление вещества при прохождении через пищевую цепь называют *биоконцентрированием*. Опасность биоаккумуляции и биоконцентрирования стала известна в 60-е годы, когда обнаружили сокращение популяций многих хищных птиц, животных, стоящих в конце пищевой цепи.

По данным Российского регистра потенциально опасных химических и биологических веществ, в Российской Федерации производится и применяется порядка 2600 веществ, из них около 1700 соединений имеют утвержденные ПДК в различных средах. Более половины из этих веществ — органические соединения.

Стойкие органические загрязнители, рассмотренные выше, занимают в этом перечне небольшую долю. Однако нет возможности остановиться на каждом из нормируемых потенциально опасных органических веществ. Ниже будут кратко рассмотрены лишь некоторые из них.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — вещества, которые используются в промышленности и в быту как моющие средства, загрязняют окружающую среду с отходами коммунально-бытовой деятельности. В состав ПАВ обычно входят одна или несколько групп поверхностно-активных агентов и несколько связывающих центров. Эти группы снижают поверхностное натяжение жидкости, в которой они растворяются, образуют стабильную эмульсию с частицами удаляемых веществ, снижают жесткость воды. ПАВ по составу обычно делятся на три группы: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные. Примером анионоактивных может служить алкилбензосульфонат, или линейный алкилсульфонат. Препарат содержит в своем составе полярную гидрофильную группу SO_3 и гидрофобный органический радикал. Примером катионоактивных ПАВ являются четвертичные аммонийные соли, содержащие углеводородные радикалы, в том числе ароматические, а также галоген или кислотную группу. Примером неионогенных ПАВ могут служить бензол производные, содержание в качестве радикалов различные предельные углеводороды. В состав ПАВ входят также связывающие компоненты. Они могут взаимодействовать с ионами кальция и магния, присутствующими в виде солей в жесткой воде, а также в составе твердых веществ. Наиболее распространено использование в качестве связывающих компонентов смеси полифосфатов с триполифосфатом натрия. ПАВ загрязняют природные воды. Они образуют на поверхности воды пленку, которая препятствует газообмену между водой и атмосферой, что снижает насыщенность воды кислородом. Фосфаты, входящие в состав ПАВ, могут вызывать эвтрофикацию водоемов, усиливая рост водных растений. Способы очистки вод от ПАВ разрабатываются.

Летучие органические соединения (бензол, толуол, ксилол). В окружающую среду бензол поступает со сточными водами и газообразными выбросами производств органического синтеза, нефтехимических, химико-фармацевтических производств, предприятий по производству пластмасс, взрывчатых веществ, ионообменных смол, лаков, красок и искусственной кожи. Содержится он и в выхлопах автотранспорта. Выброс бензола в атмосферный воздух в России оценивается в 13—24 тыс. т в год (от стационарных источников). Из водоемов бензол быстро испаряется в атмосферу. Есть сведения о транслокации загрязнителя из почв в растения.

Среднесуточная ПДК бензола в атмосферном воздухе — 100 мкг/м^3, в питьевой воде — 0,01 мг/л.

Бензол обладает канцерогенным, мутагенным, гонадотоксическим, эмбриотическим, тератогенным и аллергическим действием. Толуолы и ксилолы поступают в окружающую среду со сточными водами преимущественно предприятий нефтеперерабатывающей и химической промышленности. Они могут длительное время сохраняться и мигрировать в фунтовых водах. ПДК толуола в водах водоисточников составляет 0,5 мг/л, ксилолов — 0,05 мг/л. Толуол — яд общетоксического действия, вызывающий особые и хронические отравления. Может проникать (и ксилолы так же) в организм человека и животных через неповрежденную кожу. Из-за высокой растворимости в липидах толуол накапливается в жировой ткани и преимущественно в клетках ценфальной нервной системы. Ксилолы обладают эмбриофопным действием, нарушают процессы репродукции.

Фенол. Основными источниками поступления фенолов в окружающую среду являются металлургические и коксохимические заводы, предприятия кожевенной и мебельной промышленности, а также производства фенолформальдегидных смол, клеев, пластмасс. Фенол поступает с выбросами в атмосферу и со сточными водами в водоемы. ПДК загрязнителя в атмосферном воздухе (среднесуточная доза) составляет 3 мкг/м^3, в воде водоемов — 1 мкг/л. Содержание фенолов в воздухе крупных промышленных городов часто превышает ПДК. Во многих поверхностных водах (бассейны Невы, Волги) отмечаются повышенные концентрации загрязнителя. Особенно высоким становится содержание фенола в воде при аварийных ситуациях (реки Белая, Амур). В этих случаях он может попадать во все звенья водной пищевой цепи и даже вызывать гибель отдельных ее компонентов. Фенол поражает нервную систему, оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки. Он быстро всасывается через кожу, дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт, а затем концентрируется в печени и почках.

Причин загрязнения достаточно много, и не всегда виной этому человеческий фактор. Природные катаклизмы также наносят вред чистым водоемам, нарушают экологическое равновесие. Самыми распространенными источниками загрязнения воды считаются:

• Промышленные, бытовые сточные воды. Не прошедшие систему очистки от химических вредных веществ, они, попадая в водоем, провоцируют экологическую катастрофу.

• Кислотные дожди. Это распространенное явление, хотя о нем редко говорят. Все промышленные отработанные газы, выхлопы автомобилей, попав в атмосферу, возвращаются с дождем обратно в землю, водоемы.

• Твердые отходы, мусор. Не просто загрязняют реки, но даже меняют ход течения, затрудняя его. Возможны разливы озер и рек.

• Органические загрязнения. Их естественное разложение (отмирание растений, животных).

• Техногенные катастрофы.

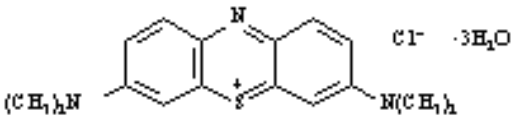
• Промышленные аварии.

• Тепловые, радиационные загрязнения.

• Сходы селей, лавин.

Влияние загрязненности вод на живые организмы Независимо от причин, загрязнение воды приносит существенный вред. При попадании загрязнителя в живой организм срабатывает защитная реакция. Определенные токсины обезвреживаются иммунитетом, но во многих случаях он не справляется. Требуется лечение и принятие кардинальных мер. В зависимости от источников загрязнения ученые определяют такие показатели отравления. Генотоксичность. Воздействие тяжелых металлов и других опасных микроэлементов способны изменить или повредить структуру ДНК. В развитии организма наблюдаются серьезные проблемы, развиваются различные заболевания. Канцерогенность. Онкологические проблемы часто связаны с качеством воды, которую мы потребляем. Опасность заключается в возможности перерождения клеток в раковые. Нейротоксичность. Химические элементы способны влиять на нервную систему. Загрязнения вод мирового океана тяжелыми металлами приводит к непредвиденным случаям. Все слышали о выбросе китов из воды. Поведение животных становится неадекватным. В некоторых случаях они даже начинают пожирать тех, кто раньше мирно с ними сосуществовал. Нарушенный энергообмен. Загрязнители, воздействуя на митохондрии, приводят к тому, что энергия в организме просто перестает вырабатываться. Организм перестает действовать, и даже наступает смерть. Репродуктивная недостаточность. Если при загрязнении водоема гибель живых организмов не всегда вероятна, то нарушение репродуктивных способностей наступает в 100% случаев. Бывает так, что для того, чтобы наладить генетическую проблему, приходится искусственно обновлять водную среду.

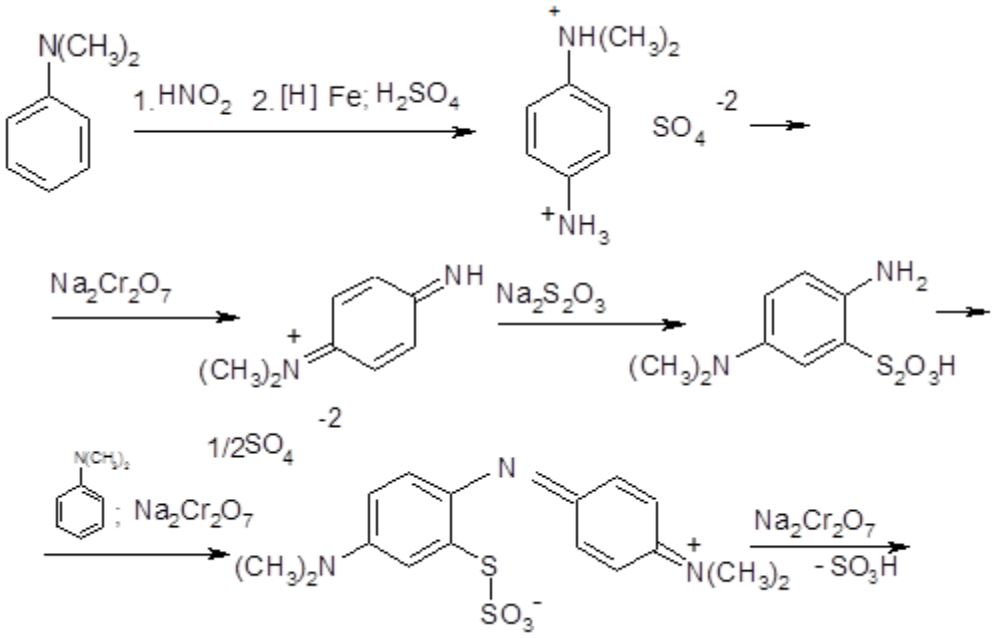
1.2 Свойства красителя метиленового синего

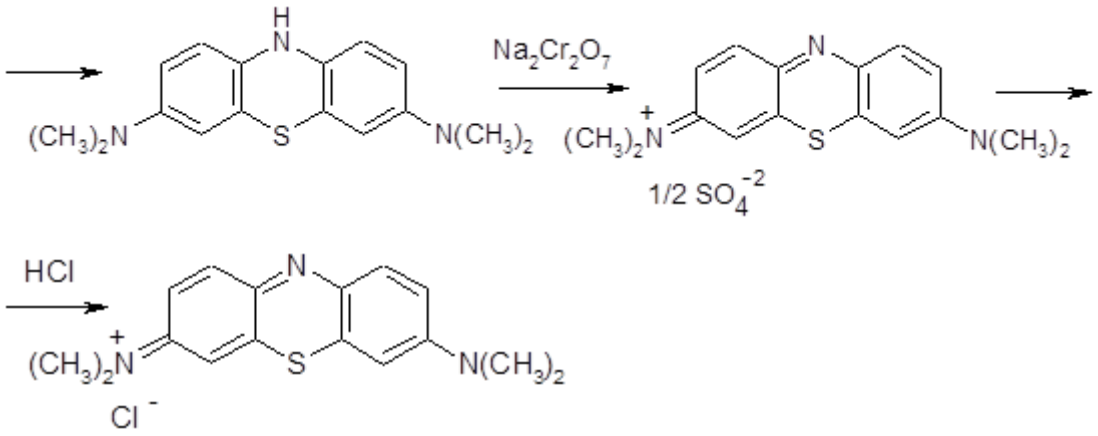




Метиленовый синий (лат. Methylenum coeruleum (*3,7бисдиметиламинофенотиоцианит хлорид, метиловая синь, метиленовый голубой*). Представляют собой тёмно зеленые кристаллы с бронзовым блеском. Митиленовый синий (или м/с в сокращении) имеет Брутто формулу (по система Хилла): $C_{16}H_{18}ClN_3S$, а так же имеет вид в виде кристаллогидрата $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot H_2O$. Молекулярная масса составляет 319,86 г/моль. Растворимость: мало растворим в воде, этаноле, практически нерастворим в диэтиловом эфире и хлороформе. Легко восстанавливаеся, так как его потенциал составляет E_0=+0.53 В. Поглощает свет при λ_{max}=668 нм, димер при λ_{max}=612 нм; константа димеризации составляет $K_{дим}=5.00 \cdot 10^3$ (pH 4-5.5). Так же краситель обладает низкой светопрочностью. Метиленовый голубой имеет свойства кислотно-основных индикаторов.[1]

Получение происходит по механизму:





Применение метиленового голубого

- Метиленовый голубой применяется для изготовления чернил и карандашей, а так же для окрашивания бумаги, может применяться в окрашивании хлопка по таниновой протраве, и шелка. Вследствие непрочности образующихся окрасок применение его в технической промышленности ограниченно.
- Метиленовый синий - это первый синтетический препарат, применённый в медицинской практике. В начале 20 века данное вещество применялось для лечения малярии. Во время Тихоокеанских военных действий 1937-1945 гг. был забракован войсками союзников, потому что писать синей струёй оказалось не комильфо. Так же применяется в медицине в качестве антисептика, антидота при отравлении цианидами, угарным газом (CO) и сероводородом (H_2S). Имеется информация о высокой эффективности этого соединения при лечении болезни Альцгеймера.
- Метиленовый синий краситель, помимо бактерицидного действия, обладает некоторой нейротропностью, в связи с чем иногда применяется при лечении местных трофических расстройств.
- В аквариумистике применяется довольно часто во время инкубирования икры в качестве антисептика.
- Метиленовый голубой также используется в качестве индикатора в оксидиметрии, а именно:

a. Окислительно-восстановительный индикатор.

b. Металлохромный индикатор для определения Mg, Ca, Cd, Co, Ni, Zn при pH 10.

c. Кислотно-основный индикатор.

d. Метиленовый голубой применяется для определения адсорбционной способности активированных углей по ГОСТ 4453-74, геля кремневой кислоты и других материалов. Изучение адсорбции растворов твердыми телами дает ценную информацию об

их удельной поверхности, а так же пористой структуры. Адсорбция метиленового голубого дает представление о поверхности сорбента, образованной порами с диаметрами свыше 1,5 нм. Молекула метиленового голубого имеет относительно большие линейные размеры, однако с помощью адсорбционных опытов было установлено, что эта молекула адсорбируется как плоская пластина. Метиленовый голубой представляет собой катионный краситель, при сорбции на катионитах метиленовый голубой вступает в обмен как одновалентный ион.

1.3 Синтез и свойства Fe-содержащих композитов на основе сиалона

Получение катализатора – композиции β-Si3Al3O3N5-α-Fe основан на азотирование кремний- и алюминийдержащей шихты в самоподдерживающемся режиме при повышенном давлении азота. В качестве исходной шихты используют порошки промышленного ферросиликоалюминия с добавкой глинозема (Al_2O_3) в количестве 5,0 – 30,0 % мас. Исходный ферросиликоалюминий содержит в себе следующие элементы такие, как: 40,0 – 65,0 % мас. кремния, 7,5 – 22,5 % мас. алюминия, остальное железо и примеси. Азотирование осуществляют при давлении азота 1.0 – 12.0 МПа, а исходную шихту измельчают в порошок с размером частиц менее 160 мкм. Доазотирование осуществляют при объемном горение, давлении азота составляет 0,15 – 10,0 МПа в течение 0,5 – 1,0 часа. После синтеза продукт имеет вид плотно спеченного образца, который подвергают разлому и классификации до размера гранул 0,315 – 2,5 мм на стандартном оборудовании. Указанный размер гранул обеспечивает оптимальную скорость протекания химических процессов на межфазных границах, что обеспечивает максимальную эффективность процесса деструкции растворимых органических веществ. Катализатор, полученный по описанному выше способу, представляет собой композиционный материал в виде гранул с размером частиц 0,315 – 2,5 мм, состоящий из двух фаз, а именно: сиалон состава β-$Si_3Al_3O_3N_5$ и α-Fe. Сиалон (SiAlON) – оксинитрид алюминия-кремния.

Керамические материалы с заданным набором физико-механических характеристик:

- α/β-сиалоновая керамика – это новейшие материалы, которые разработанны для применения в качестве технической керамики и принадлежащие к классу нитридов кремния. Встречающиеся только в некоторых композициях сырьевых материалов, и состоящие как минимум из трех фаз:

1. α-сиалоновая,
2. β-сиалоновая
3. Аморфная или частично кристаллизованная зернограничная фаза.

- Материалы категории α/β-сиалонов характеризуется уникальным сочетанием более высокой твердости по сравнению с обычным нитридом кремния с таким же высоким уровнем прочности.
- α-сиалоновая фаза обладает высокой твердостью, в то время как β-сиалоновая фаза – как и обычный нитрид кремния – обладает высокой ударной вязкостью. Соответствующие доли α-сиалоновой, β-сиалоновой и зернограничной фазы могут быть в значительной степени скорректированы, это позволяет изменять свойства α/β-сиалоновых материалов в соответствии с конкретными требованиями для различных областей применения.
- Твердость и износостойкость α/β-сиалонов может быть дополнительно увеличена за счет включения твердых материалов, например, карбида кремния. Подобные разновидности оксинитридов алюминия-кремния отлично зарекомендовали себя в качестве компонентов, подверженных воздействию высоких трибологических нагрузок, например, в целлюлозно-бумажной промышленности. [2]

1.4 Синтез композитов на основе нитрида кремния

В качестве индуцирующего (первичного) процесса рассматривается процесс азотирования ферросилиция в режиме горения, сопровождающийся значительным тепловыделением, которое осуществляется за счет взаимодействия кремния с азотом:

$$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4 + 751 \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

Композиционные материалы состава Si_3N_4 – SiC получают методом СВС с использованием в качестве исходных порошков кремния и сажи. Исследования показали, что в присутствии сажи при достижении температуры плавления эвтектики происходит растворение сажи в железокремниевом расплаве с образованием промежуточного соединения переменного состава по схеме:

$$[Fe - Si]_{\text{расплав}} + C + N_2 \rightarrow FeSi_xC_yN_z \quad (5)$$

Экзотермический процесс нитридообразования индуцирует генерацию активных центров (железокремниевый карбонитрид переменного состава), что поддерживает реакцию взаимодействия кремния и углерода, имеющую небольшой тепловой эффект ($\Delta H = -66{,}16$ кДж/моль), недостаточный для протекания этого процесса в режиме горения. Железокремниевый карбонитрид переменного состава $FeSi_xC_yN_z$ можно рассматривать как промежуточное соединение, связывающее два процесса – нитридирования и карбидизации. Вторичный (сопряженный) процесс образования карбида кремния в свою очередь оказывает влияние на первичный процесс образования нитрида кремния, замедляя его.

Несмотря на то, что энергетические ресурсы системы не использованы (в продуктах горения остались Si и FeSi2) процесс горения замедляется из-за кинетического торможения реакции нитридообразования карбидом кремния, образующимся на поверхности железокремнового расплава. При этом температура горения снижается, о чем свидетельствует появление в продуктах горения низкотемпературной α- модификации Si3N4.

В целом можно говорить о взаимном «усилении-ослаблении» реакций или «химической интерференции» - уменьшении скорости образования продуктов первичной реакции и ускорении образования продуктов вторичной реакции. Создание условий, при которых возможен баланс между скоростями двух процессов (нитридо- и карбидообразование), путем разбавления исходной смеси предварительно азотированным ферросилицием позволяет осуществить синтез композиции Si3N4-SiC-Fe в самораспространяющемся режиме [5].

1.5 Фотокаталитическое окисление

Фотокаталитическое окисление растворимых органических веществ (РОВ) один из наиболее новых методов, используемых для удаления органических загрязнителей из воды и ее обеззараживания, рассматриваемый как альтернатива биодеградации.

Очистка воды сорбцией РОВ также проигрывает фотокаталитической деградации, так как происходит лишь перенос органического загрязнителя из одной фазы в другую без его уничтожения. Это влечет за собой дополнительные затраты по устранению или переработке отработавших сорбентов.

Фотокаталитическое окисление осуществляется радикалами, которые появляются в результате фотохимических превращений под воздействием внешнего излучения (как правило УФ). Радикалы образуются при облучении фотоактивных веществ светом, с длинной волны от 1-400 нм (УФ – диапазон). Как известно, при УФ облучении растворов органических и неорганических веществ происходит поглощение кванта света с высокой энергией, в результате которого появляется электронно-возбужденное или метастабильное триплетное состояние молекулы. К таким первичным фотохимическим реакциям относятся фотодиссоциация, фотоакватация, внутримолекулярное окисление или фотовосстановление, что ведет к образованию высокоактивных частиц с неспаренным электроном − радикалов. Продукты первичных реакций участвуют во вторичных (темновых) процессах, которые начинают играть главную роль в растворах, содержащих помимо растворенных органических веществ кислород, взвеси и примеси металлов. Темновой процесс существенно зависит от концентрации окислителя, катализатора, температуры, режима перемешивания. В

результате большинство органических веществ оказываются разложенными на воду и диоксид углерода, а также другие разновидности карбонатов. Часто, имея в виду весь цикл превращений, завершающийся таким разложением, говорят о процессе фотоминерализации, в котором гетероатомные органические молекулы трансформируются в соответствующие минеральные кислоты (HNO_2, H_2SO_4, HCl, HNO_3 и т.д.).

Несмотря на то, что фотоминерализацию можно осуществить разными путями, почти всегда она сопровождается эффективной генерацией $^{\bullet}OH$ радикалов, имеющих мощную окислительную способность (2,8В) и небольшое время жизни. Гидроксил - радикалы реагируют практически со всеми органическими веществами. В гомогенном фотокатализе источниками таких радикалов являются фотокаталитические системы (Раффа-Фентона, ферри-оксалатная и другие).

Большим скачком в методах очистки сточных вод от органических загрязнителей стало открытие фотокаталитических систем, которые способствовали развитию так называемых Передовых Окислительных Процессов (AOPs). Наибольшее распространение получила система Раффа-Фентона. Система представляет собой раствор, содержащий ионы переходных металлов в сочетании с пероксидом водорода. Ионы металлов выполняют функцию катализатора окисления пероксидом водорода различных органических соединений. Наиболее распространенным реагентом для таких целей является реактив Фентона ($Fe^{2+} + H_2O_2$), являющийся одним из самых сильных окислительных реактивов в кислых средах (pH 1-3). Окисление иногда осуществляется и при помощи системы Раффа ($Fe^{3+} + H_2O_2$), так как в ходе процесса диспропорционирования пероксида водорода акватированными ионами железа (III) генерируются свободные радикалы OH и $HO^{\cdot}_2$.

Процессы, протекающие с участием Fe^{2+}:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^-$

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeO^{2+} + H_2O$

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{4+} + 2OH^-$

$FeOH^+ + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + 2OH^-$

$FeOH^+ + H_2O_2 \rightarrow FeO^{2+} + H_2O + OH^-$

$(H_2O)_5Fe(H_2O)^{2+} + H_2O_2 \rightarrow (H_2O)_5Fe(H_2O_2)^{2+} + H_2O$

$(H_2O)_5Fe(H_2O_2)^{2+} \rightarrow (H_2O)_4(OH^-)FeO^{2+} + H_2O$

$(H_2O)_5Fe(H_2O_2)^{2+} \rightarrow (H_2O)_5(OH^-)Fe^{3+} + OH + H^+$

$(H_2O)_5Fe(H_2O_2)^{2+} + Fe^{2+}(H_2O)_6 \rightarrow 2(H_2O)_5Fe^{2+}(OH^-) + H_2O + H^+$

$Fe^{2+} + OH^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$

$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$

$Fe^{2+}(H_2O_2)(HO_2) \rightarrow Fe^{2+}(HO_2)(HO^+) + OH^-$

$Fe^{2+}(HO_2^{\cdot})(HO^+) \rightarrow Fe^{2+}(HO_2)(HO)$

$[Fe_2(OH)_2]^{2+} + H_2O_2 \rightarrow [Fe_2(OH)_2]^{4+} + 2OH^-$

Процессы, протекающие с участием Fe^{3+}:

$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$

$Fe^{3+} + O_2^{\cdot -} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$

Процессы, протекающие с участием Fe^{4+}:

$FeO^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H_2O + O_2$

$Fe^{4+} + OOH^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$

$Fe^{4+} + HO_2 \rightarrow FeOOH^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{\cdot}$

$(H_2O)_4(OH^-)Fe^{2+}O + H_2O \rightarrow (H_2O)_4(OH^-)_2Fe^{3+} + OH^{\cdot}$

$(H_2O)_4(OH^-)Fe^{2+}O + Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}\ (OH^-)(H_2O)_5$

$Fe^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$

$FeO^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} + OH^-$

Процессы, протекающие с участием $^{\cdot}OH$, $^{\cdot}HO2$ ($^{\cdot}O_2^-$):

$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$

$HO_2^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow OH^{\cdot} + H_2O + O_2$

Суммарная схема процесса с константами скоростей:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot}$ $k = 76$

$Fe^{2+} + OH^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (*) $k = 3{,}2*10^8$

$OH + H_2O_2 \rightarrow {}^{\cdot}HO_2 + H_2O$ $k = 3*10^7$

$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$ $k = 4*10^8$

$Fe^{3+} + O_2^{\cdot -} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$ $k = 3{,}3*10^5$

$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$ $k = 7{,}2*10^5$

Уравнения суммарной схемы справедливы при pH>2 и $0{,}5<[H_2O_2]/[Fe^{2+}]<200$. Увеличение концентрации пероксида водорода приводит к снижению доли реакции (*) и выделению молекулярного кислорода. В обратном случае в системе происходит окисление железа, а не каталитическое диспропорционирование H_2O_2.

В нейтральной и слабощелочной средах реализуется и более селективный механизм окисления за счет связанных в комплексы ионы железа. Предполагается, что окислительным агентом в этом случае является феррил-ион $[Fe^{4+}=O]^{2+}$ (FeO^{2+}) либо соответствующие комплексы с органическими лигандами. В [20] установлено, что оксо-соединения железа (IV) и (V), которые способны присутствовать в водных растворах короткое время в отсутствие

стабилизирующих лигандов, выступают эффективными окислителями некоторых аминокислот и других органических соединений.

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeO^{2+} + H_2O$

$FeO^{2+} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Fe(OH)^{2+}$

Однако для системы Раффа (Fe^{3+}–H_2O_2–H_2O), несмотря на большое сходство с системой Фентона, характерны некоторые отличия, хотя чаще всего в литературе они не учитываются и носят общее название «фентоноподобные».

Для системы Раффа, эффективно работающей при pH ≤ 3, при условии $[H_2O_2]>>[Fe^{3+}]$ в настоящее время также принят радикально-цепной механизм диспропорционирования пероксида водорода, учитывающий экспериментально установленное образование в системе радикалов $OH^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$. ($O_2^{-\cdot}$), ионов Fe^{2+}, пероксокомплекса $FeHO_2^{2+}$ и гидроксокомплекса $FeOH^{2+}$. Основным отличием указанной системы от реактива Фентона является значительно более низкая начальная скорость распада H_2O_2.

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow FeH_2O_2^{3+} \rightarrow FeHO_2^{2+} + H^+$

$FeHO_2^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2$ $\qquad k = 1{,}6\cdot10^{-3}$

$FeHO_2^{2+} + FeOH^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + O_2 + H_2O$ $\qquad k = 5$

$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $\qquad k = 8{,}1\cdot10^{5}$

Помимо системы Раффа-Фентона предлагаются другие реагенты активаторы фотокаталитических систем. Так, немалое внимание уделяется изучению фотокаталитических свойств ферриоксалатной системы. Реагентом-активатором такой системы является щавелевая кислота в присутствии солей железа, которые образуют фотоактивное в УФ-диапазоне комплексное соединение $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. В условиях УФ-облучения ферриоксалат способствует образованию гидроксил- радикалов, обладающих сильными окислительными свойствами. Реакция проходит по радикально-цепному механизму:

$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + 2\ C_2O_4^{2-} + C_2O_4^{-}$

$C_2O_4^{-} \rightarrow CO_2^{\cdot-} + CO_2$

$CO_2^{-} \rightarrow CO_2 + O_2^{-}$

$Fe^{2+}\ HO_2/O_2^{-} + H^+/2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-}$

1.6 Система фото-Фентона

Гомогенной называется система, состоящая из одной фазы. Система фото-Фентона основана на использовании одноименного реагента, представляющего собой смесь Fe2+/H2O2. Здесь в качестве катализатора выступает Fe2+, а в качестве окислителя – H2O2. Реакция Фентона вызывает разложение пероксида водорода с образованием высоко реакционноспособных гидроксильных радикалов •OH, которые могут окислять органические соединения (R или RH) по двум механизмам:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + \bullet OH$ (1)

$RH + \bullet OH \rightarrow H_2O + R\bullet \rightarrow$ дальнейшее окисление (2)

$R + \bullet OH \rightarrow \bullet ROH \rightarrow$ дальнейшее окисление (3)

Кроме того, вновь образовавшиеся ионы трехвалентного железа Fe^{3+} могут катализировать H_2O_2:

$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2\bullet$ (4)

Кроме регенерации Fe^{2+} в последней реакции образуется гидропероксидный радикал $HO_2\bullet$, который менее чувствителен, чем •OH, но также может атаковать органические загрязнители.

Реакция Фентона — реакция пероксида водорода с ионами железа, которая используется для разрушения многих органических веществ. Реакция Фентона названа в честь Генри Фентона, открывшего в 1894 году способность некоторых металлов иметь специфические особенности переноса кислорода. Ионы железа(II) окисляются пероксидом водорода до ионов железа(III), а затем снова под действием пероксида превращаются в железо(II):

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^-$

Исследования показали, что скорость разложения загрязнителей системой Фентона облегчается при дополнительном облучении светом УФ/видимого диапазона при значениях длины волны $\lambda > 300$ нм. В этом случае протекает фотолиз ионов железа(III), которые позволяют регенерировать ионы Fe^{2+}, в результате чего наблюдается протекание Фентон-реакций вследствие взаимодействия с H_2O_2. Данный процесс называют еще Фото-Фентон процесс.

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + \bullet OH$ (5)

$Fe(OH)^{2+} + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OH$ (6)

$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2\ \bullet OH$ (7)

2. Практическая часть

2.1 Техника безопасности

При работе в лаборатории техника безопасности должна соблюдаться в соответствии с правилами и инструкциями по охране труда.

1) Общие требования:

- несколько раз в день проводить проветривание рабочего помещения, проводить влажную уборку рабочего места;

- работать только в халате;

- принимать пищу и курить разрешается только в определенном месте;

- на лабораторных столах не должно быть вещей, не относящихся к выполняемой в данный момент работе;

- огнетушители размещаются на видных и легко доступных местах, также должны быть ящик с песком, одеяло, аптечка.

2) Правила работы с электрооборудованием и приборами:

- пользуясь электроприборами, нужно следить за состоянием розеток, вилок, изоляции контактов;

- приборы должны быть заземлены;

- запрещается работа с неисправным оборудованием;

- не оставлять без наблюдения нагревательные приборы;

- запрещается включать приборы и электрооборудование мокрыми руками;

- при перерывах в подаче тока приборы и оборудование должно быть выключено;

- при загорании проводов или электрооборудования их необходимо немедленно обесточить и гасить огонь углекислотным или порошковым огнетушителем, либо покрывалом из асбеста.

3) Требования к работе с реактивами и растворами:

- сухие реактивы и растворы должны располагаться отдельно друг от друга;

- банки и бутылки с реактивами и растворами должны быть плотно закрыты и подписаны;

- концентрированные кислоты и щелочи должны храниться в герметично закрытых бутылях под тягой;

- заполнение пипеток кислотами и щелочами должно производиться с помощью резиновой груши или специальной пипеткой с расширителем;

- переливание растворителей, кислот и других едких и летучих веществ проводят в вытяжном шкафу;

- с веществами, действующими на кожу и слизистую оболочку глаз, необходимо работать в резиновых перчатках и предохранительных очках;

- воду в кислоту приливать запрещается вследствие сильного разогревания раствора, поэтому приливают кислоту в воду;

- отработанные кислоты и щелочи следует собирать раздельно в специальную посуду и после нейтрализации сливать в канализацию;

- не допускается брать незащищенными руками комки или порошок твердых едких и ядовитых веществ.

2.2 Материалы и аппаратура, используемые в работе

Реактивы и материалы:

- Композит Ш1;
- Композит Ш2;
- Композит РА-14;
- Композит РА-15
- Композит на основе сиалона;
- Композит ФС45-N;
- Композит РА-132;
- КомпозитFeCrAlN;
- Раствор метиленового синего 10 мг/л;
- Раствор метиленового синего 5 мг/л;
- Раствор метиленового синего 4,5 мг/л:
- Перекись водорода 0,1 моль/л;
- Соляная кислота 1М;
- Вода дистилированная;

Аппаратура и посуда:

- Сканирующий спектрофотометр СФ-56;
- pH-метр милливольтметр pH-673.М;
- Ртутно-кварцевая лампа типа ДРЛ, мощность 200 Вт, λ=800нм;
- Электронные весы;
- Кварцевый стаканчик;
- Стеклянная палочка;
- Магнитная мешалка;
- Колбы на 50, 100 и 200 мл;

- Кюветы;
- Центифуга;

2.3 Методики измерения

2.3.1 Методика спектрофотометрического определения метилового синего

Методика основана на измерении на спектрофотометре оптической плотности раствора метилового синего при длине волны 661 нм. Измерение проводят в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к раствору сравнения, не содержащему красителя (дистиллированная вода). Количественное определение красителя в анализируемой пробе проводят по предварительно построенному градуировочному графику (Приложение 1).

2.3.2 Методика изучения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел методом pH-метрии

В стеклянный стакан вводили 20 мл бидистиллированной воды и после стабилизации потенциала стеклянного комбинированного электрода (pH_0) одновременно с включением секундомера добавляли 200 мг образца (железосодержащего композита). Измерение кислотности суспензии проводили при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке через каждые 5 секунд контакта до установления адсорбционно-десорбционного равновесия.

2.3.3 Методика определения кислотно-основных свойств поверхности композитов индикаторным методом Гаммета

Навески образца железосодержащего композита на основе сиалона 200 мг помещали в мерные пробирки емкостью 5 мл, приливали нужный объем индикатора с определенным значением pKa, доводили до метки растворителем (дистиллированная вода) и выдерживали в течение 2 ч (до установления равновесия). Одновременно проводили холостой опыт, заливая навески образца 3 мл растворителя. По окончании сорбции растворы декантировали. Раствор с первой навески фотометрировали относительно растворителя (воды). В декантат холостого опыта добавляли необходимый объем раствора индикатора, растворитель до 5 мл и определяли оптическую плотность D_2 относительно воды. Предварительно определяли оптическую плотность D_0 исходных растворов индикаторов. Все определения проводили в кюветах с $l = 1$ см при длине волны, соответствующей максимуму поглощения раствора индикатора. Концентрацию активных центров данной силы (q), эквивалентную количеству адсорбированного красителя, рассчитывали по формуле:

$$q = \left| \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right| \times C_{инд} \times V_{инд} / D_0 ,$$

где Cind – концентрация индикатора, моль/л;

Vind – объем индикатора, взятого для анализа, мл;

D_0 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции;

D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции;

D_2 – оптическая плотность раствора индикатора в холостом опыте;

m_1 и m_2 – навески образца соответственно в рабочем и холостом опытах, г; знак « ± » соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0.

2.3.4 Методика изучения сорбционность к метиленовому синему

В кварцевый стакан поместили 10 мл м/с (С=4,5 мг/л), 0,1 г композита. Поставили на магнитную мешалку, накрыли коробкой и черной тканью. Перемешивали в течение 20 мин. Результаты приведены в таблице 7.

2.3.5 Изучение устойчивости красителя – метиленового синего

В кварцевый стакан поместили 10 мл м/с (С=4,5 мг/л) и композит массой 0,1000 г. Подвергли УФ-излучению. Перемешивали в течение определённого времени. Результаты приведены в таблице 8.

3.6 Оценка фотокатпалитической активности композитов в процессе деградации метиленового синего

2.3.6.1 Методика влияния pH раствора

В кварцевый стакан поместили 10 мл раствора метиленового синего с концентрацией 5 мг/л и с заданным pH, добавили 0,1 г композита, 0,2 мл 0,1 М раствора пероксида водорода и подвергли УФ излучению в течение 15 минут в при перемешивании на магнитной мешалке. После облучения анализируемую смесь отцентрифугировали и измерили оптическую плотность. Кислотность раствора задавали (pH): 6,65; 3,98; 2,29.

Результаты занесли в таблицу 5.

2.3.6.2 Методика изучения влияния навески компазита

В кварцевый стакан поместили 10 мл раствора метиленового синего с концентрацией 5 мг/л и с заданным pH, добавили гкомпозита с заданной массой, 0,2 мл 0,1 М раствора пероксида водорода и подвергли УФ излучению в течение времени. При постоянном перемешивании. После облучения анализируемую смесь отцентрифугировали и измерили

оптическую плотность. Кислотность раствора задавали (pH): 6,65; 3,98; 2,29. Масса композита: 0,1000 г, 0,2000 г, 0,4000 г. Результаты занесли в таблицу 6.

2.3.6.3 Методика изучения влияния времени УФ излучения при pH = 6,69 и pH = 3

Композит поместили в кварцевый стакан с массой 0,1000 г, прилили 10 мл м/с с концентрацией (C=4,5 мг/л). На pH-метре измерили pH=6,68. Для создания pH=3 использовали раствор HCl. Поместили стакан с раствором под УФ-излучение. И при постоянном перемешивании провели эксперимент в течение разного времени.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Исследование фазового состава композитов

Композиты на основе нитридов кремния, титана и сиалона синтезированы в Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН методом самораспространяющегося синтеза (СВС). Метод СВС характеризуется высокой производительностью, минимальной затратой энергии и низкой себестоимостью, что обусловлено использованием в качестве сырья отходов металлургического производства.

В табл. 1 представлен фазовый состав композитов, полученный методом РД. Образцы ФС45-N и SiAlON синтезированы азотированием ферросилиция (ФС) и ферросиликоалюминия (ФСА), поэтому содержат основные продукты синтеза - фазы нитрида кремния и сиалона соответственно, а также фазу металлического железа. Для введения в керамическую матрицу полупроводниковых соединений в исходную шихту ФСА были введены в качестве модификаторов природный углеродсодержащий минерал – шунгит и металлический титан. Модифицированные композиты Ш1 и Ш2 получены азотированием ФСА с добавкой шунгита, а образцы РА-14 и РА-15 – азотированием ФСА с добавкой титана. Установлено, что фазовый состав продуктов горения зависит от количества модификатора. При разбавлении ФСА шунгитом в интервале 0–10 % преобладает фаза β-Si_3N_4, а в интервале 15–25 % – фаза β-$Si_3Al_3O_3N_5$. Разбавление ФСА металлическим титаном в интервале 5–15 % способствует доминированию в конечном продукте фазы β-Si_3N_4, а при увеличении добавки >15 % – фазы TiN. Добавка шунгита привела к образованию полупроводникового соединения – карбида кремния (SiC), добавка титана – к образованию нитрида титана (TiN). Композит РА-132 получен с предварительной механоактивацией исходной шихты. Это способствует развитию большей удельной поверхности катализатора и, следовательно, большей скорости процесса.

Таблица 1. Фазовый состав композитов и содержание Fe

Композит	Фазовый состав	w(Fe), %
Ш1	**β-Si_3N_4***, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, SiC, Fe_xSi_y	1,8–2,6
Ш2	**β-$Si_3Al_3O_3N_5$***, β-Si_3N_4, α-Fe, SiC, Fe_xSi_y	2,6–2,7
РА-14	**β-Si_3N_4***, α- Si_3N_4, TiN, Fe, Fe_xSi_y	2,9–4,1
РА-15	**TiN***, β-Si_3N_4, α- Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y	2,0–4,7
ФС45-N	**Si_3N_4***, α-Fe, Fe_xSi_y	4–34
SiAlON	**$Si_3Al_3O_3N_5$***, α-Fe	1,6–2,5
РА-132	**β-Si_3N_4**, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$	Не иссл.

*-жирным шрифтом выделена преобладающая фаза композита

В табл. 1 также приведены результаты определения содержания железа в композитах. Видно, что наибольшее количество железа присутствует в композите ФС45-N.

3.2 Оценка кислотно-основных свойств поверхности твёрдых тел методом pH-метрии

Эффективность гетерогенного катализа зависит от адсорбции участников процесса на поверхности катализатора – в этом случае на поверхности понижается энергия активации катализируемой реакции. Адсорбция протекает не на всей поверхности твердого тела, а главным образом на активных центрах, в качестве которых могут выступать атом или группа атомов с оборванной связью и проявляющих химическую активность; катионы, нескомпенсированные необходимым числом анионов, кислотные или основные центры.

Для установления принадлежности поверхностных центров к гидратированному (бренстедовскому) или апротонному (льюисовскому) типу была проведена оценка интегральной кислотности поверхности методом pH–метрии.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые исследуемых композитов на основе нитрида кремния и сиалона.

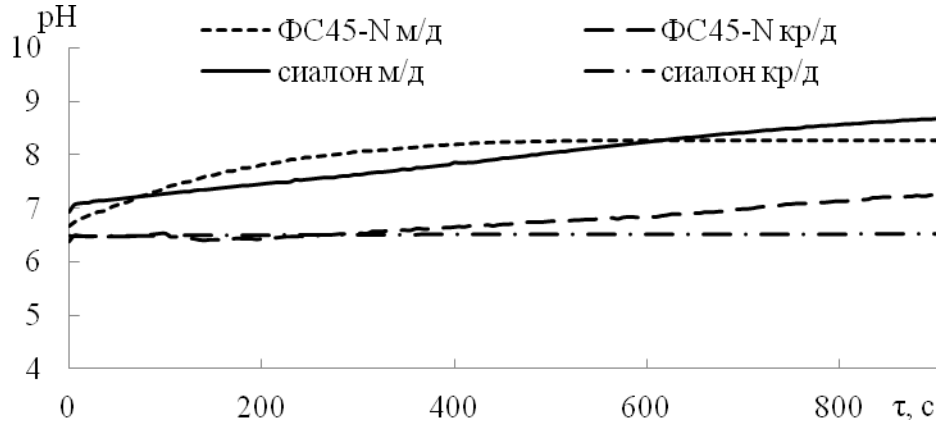


Рисунок 1 – Кинетические кривые изменения pH водных суспензий композитов в зависимости от дисперсности

Для композитов на основе нитрида кремния и сиалона (ФС45-N, SiAlON) характерно медленное плавное изменение pH, что указывает на присутствие уже гидроксилированных бренстедовских центров. Из рис. 1 также следует, что диспергирование образца приводит к увеличению основных поверхностных центров, причём для композита ФС45-N – апротонных центров Льюиса, для сиалона – бренстедовских центров.

3.3 Исследование кислотно-основных свойств поверхности композитов

Индикаторным методом Гаммета и Танабе исследованы кислотно-основные свойства поверхности композитов. Для идентификации их активных центров в качестве реагентов, моделирующих отдельные фазы, использовали карбонильное железо марки Р-10 и оксид алюминия. Результаты исследования представлены на рис.2. В композите Ш1 (10 % шунгита) обнаружены основные центры Льюиса (≡N:) и кислотные центры Бренстеда (SiO-$H^{\delta+}$, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, $Si(OH)_4$). Причём, при pKa = 6,4 поверхностные активные центры сформированы фазой железа. Сопоставление активных центров поверхности композита Ш2 (25 % шунгита) и Al_2O_3 свидетельствует о том, что поверхностные центры образца Ш2 сформированы преимущественно алюминием и кислородом (≡Al:, AlOH-$H^{\delta+}$,=AlO:H$^-$OH). Для немодифицированного композита SiAlON также наблюдается корреляция с активными центрами на поверхности Al_2O_3.

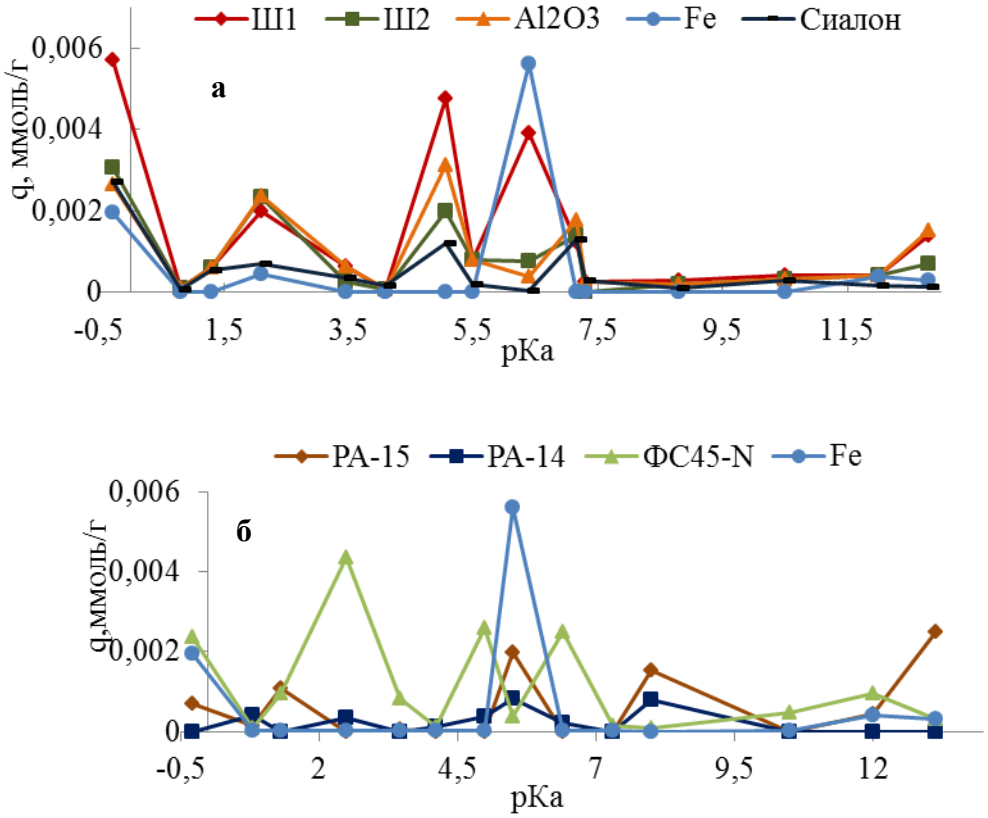


Рисунок 2 – Распределение центров адсорбции индикаторов Гаммета на поверхности металлокерамических композитов Ш1, Ш2 (а) и РА-14, РА-15 (б), карбонильного железа и оксида алюминия.

Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности композитов РА-14 и РА-15, карбонильного железа и композита на основе нитрида кремния (ФС45-N),

синтезированного из ФСА без модификатора, представлены на рис.2, б. Видно, что в композите РА-15 наблюдается большее количество основных центров Льюиса (≡N:) и кислотных центров Бренстеда ($SiO\text{-}H^{\delta+}$, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, $Si(OH)_4$). Распределение центров адсорбции (РЦА) на поверхности композита РА-14 коррелирует с РЦА на поверхности образца на основе нитрида кремния (ФС45-N) и карбонильного железа.

По результатам настоящей работы и литературным данным были установлены поверхностные центры исследуемых композитов, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Поверхностные активные центры исследуемых композитов

Композиты (основа)	Si_3N_4, TiN, $Si_3Al_3O_3N_5$	Si_3N_4	Si_3N_4 $Si_3Al_3O_3N_5$	Si_3N_4, TiN	Si_3N_4
Функциональные группы (ФГ)	≡N:	$FeOH\text{-}H^{\delta+}$ $TiOH\text{-}H^{\delta+}$ $SiO\text{-}H^{\delta+}$	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ $Si(OH)_4$	$=N:H^{-}OH$	Fe^{3+}
pKa	-1 0	6	~7	14	
Кислотно-основные центры	Основания Льюиса	Центры Бренстеда Сильнокислотные	Слабокислотные		Кислоты Льюиса

Таким образом, установлено многообразие поверхностных центров Льюиса и Бренстеда, что предполагает их высокую адсорбционную активность к широкому кругу органических соединений.

3.4 Сорбционная активность композитов по отношению к метиленовому синему

Активность катализатора в гетерогенном процессе существенно зависит от его сорбционных свойств, поэтому была исследована сорбционная способность композиционных материалов по отношению к метиленовому синему (табл. 4, рис. 3). Видно, что для катионного красителя метиленового синего (pKa = -1,23) характерны высокие значения степени адсорбции (40-70) % для большинства композитов, что согласуется с наличием большого количества оснований Льюиса на их поверхности (рис. 2). По этой причине наблюдается невысокая адсорбция красителя композитами РА-14, РА-15 и CrN.

Учитывая природу функциональных групп на поверхности металлокерамических композитов, можно предложить механизм процесса адсорбции метиленового синего:

$$/N{:}H^{+} + Ind^{-} \rightarrow /N{:}H\ldots\ldots..Ind^{-}$$
$$\quad\quad\quad

3.5 Оценка фотохимической устойчивости красителя метиленового синего

Чтобы оценить степень деколоризации метиленового синего в условиях УФ излучения представляло интерес изучить фотохимическую устойчивость красителя. Для этого 10 мл раствора красителя помещали в кварцевый стакан и подвергали воздействию УФ излучения в течение определённого времени. Через определённые промежутки времени раствор анализировали методом СФ и строили зависимость (рис. 4).

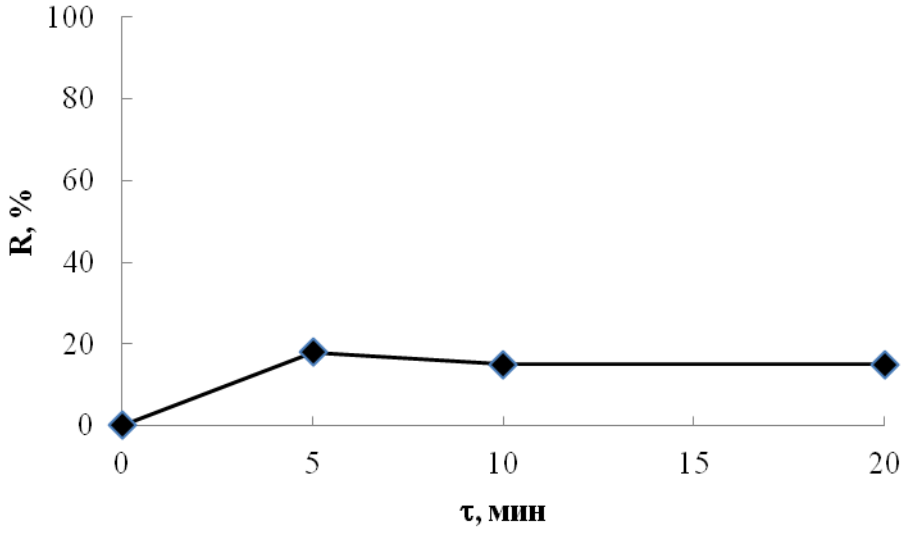


Рисунок 4 – Зависимость степени деструкции (%) метиленового синего при УФ излучении ($V_{р\text{-}р}$ = 10 мл, $C_{м/с}$ = 4,5 мг)

Видно, что метиленовый синий характеризуется высокой фотохимической устойчивостью, в течение 20 мин он разрушается всего на 15 %.

3.6 Оценка фотокаталитической активности композитов в процессе деградации метиленового синего

В результате ранее проведенных исследований установлено [10-12], что активность железосодержащих композитов на основе нитрида кремния и сиалона связана с наличием в их составе железа, участвующего в образовании фотоактивной каталитической системы фото-Фентона при внесении в раствор H_2O_2. Представляло интерес сопоставить степень деградации красителя при естественном значении (pH = 6,25) в условиях УФ излучения в присутствии композитов в отсутствии и с добавкой H_2O_2. Результаты приведены в табл. 4 и на рис. 5.

Таблица 4 – Степень деградации (%) метиленового синего в отсутствии и с добавкой H_2O_2 ($C_{м/с}$ = 4,5 мг/л, $C_{H_2O_2}$ = 0,002 М, $m_к$ = 0,1000 г, pH = 6,25)

Композит	R, %/ без H_2O_2	R, %/H_2O_2
Ш1	50	58
Ш2	64	81
РА-14	51	80
РН-15	58	80

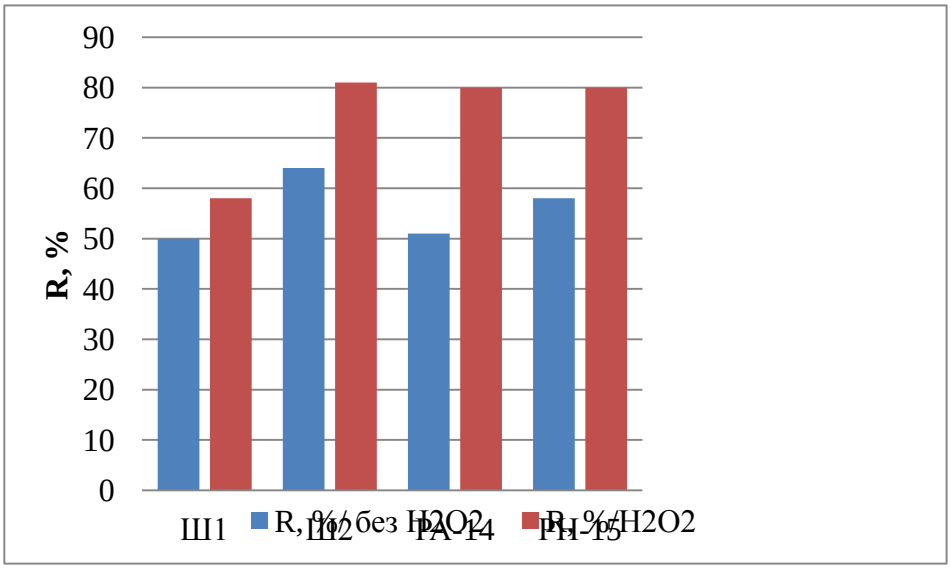


Рисунок 5 – Степень деградации метиленового синего в условиях УФ излучения в отсутствии и с добавкой H_2O_2

Видно, что в отсутствии H_2O_2 в растворе наблюдается достаточно высокая степень деградации красителя, что может быть обусловлено участием полупроводниковых фаз (SiC в Ш1, Ш2 и TiN в РА-14, РА-15) керамической матрицы в каталитическом процессе. Внесение пероксида водорода создаёт условия для создания системы фото-Фентона, генерирующей ОН радикалы. Это приводит к значительному увеличению окислительной деструкции красителя.

3.6.1 Влияние pH раствора

Известно, что наибольшая фотокаталитическая активность системы фото-Фентона проявляется в области pH 2–4, что обусловлено состоянием ионов железа (III) в растворе. Поэтому для увеличения степени деградации метиленового синего было исследовано влияние pH раствора в интервале 2–6. Результаты представлены в табл. 5 и на рис. 6. Видно, что активность композитов Ш1 и Ш2 практически не зависит от pH раствора, что может

указывать на преобладающую роль гетерогенного фотокатализа. При этом, при использовании образцов РА-14 и РА-15 степень деградации красителя в области pH 2-4 близка к 100 %. Это свидетельствует об активности в растворе гомогенной системы фото-Фентона.

Таблица 5 – Степень деградации (%) метиленового синего в условиях системы фото-Фентона в зависимости от pH раствора ($C_{м/с}$ = 4,5 мг/л, $C_{H_2O_2}$ = 0,002 М, $m_к$ = 0,1000 г)

Композит	R,% (pH=6,25)	R,% (pH=2,29)	R,% (pH=3,98)
Ш1	58	64	99
Ш2	81	81	77
РА-14	81	**98**	**97**
РА-15	79	**93**	**99**

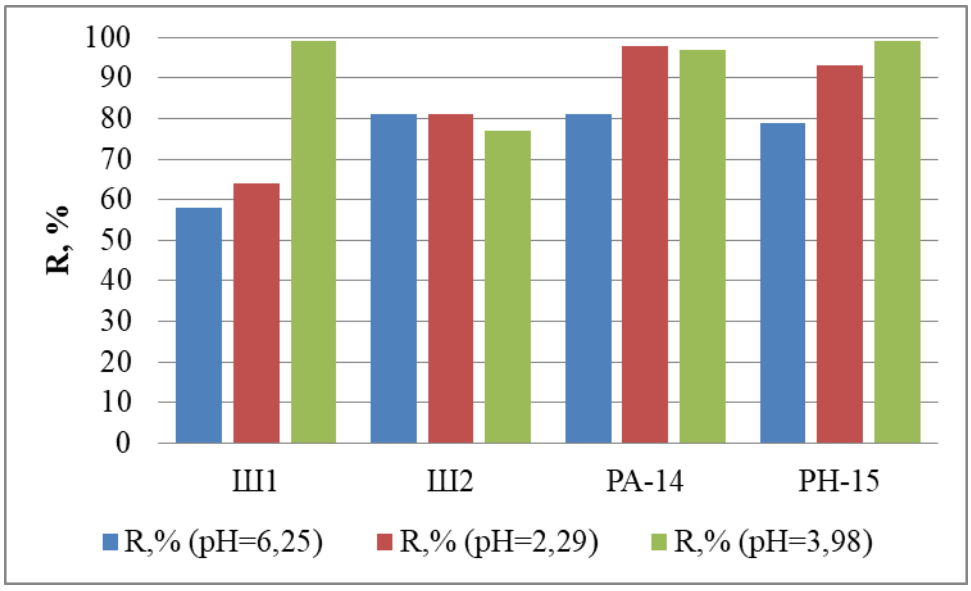


Рисунок 6 – Степень деградации метиленового синего в условиях системы фото-Фентона в зависимости от pH раствора

Таким образом, активность композитов в процессе деградации метиленового синего связана с совмещением гетерогенного и гомогенного фотокатализа. При этом, наибольшая степень деградации красителя наблюдается в присутствии композитов РА-14 и рА-15 в оптимальной области pH системы фото-Фентона.

3.6.3 Влияние навески композита

Для увеличения степени деградации красителя в условиях системы фото-Фентона в слабокислой и нейтральной среде было изучено влияние навески катализатора, которую

изменяли в интервале 0,1–0,4 г, задавая соотношение объём раствора : навеска катализатора от 100:1 до 25:1. Полученные результаты (табл. 6, рис. 7) показывают, что изменение навески катализатора в данном интервале практически не влияет на каталитическую активность композитов РА-14 и РА-15, для которых велика роль системы фото-Фентона. Вместе с тем наблюдается выраженное увеличение степени деградации красителя с увеличением навески для композита Ш1, что может подчёркивать доминирующую роль гетерогенного фотокатализа. Это согласуется с результатами, приведёнными в табл. 5.

Таблица 6 – Степень деградации (%) метиленового синего в условиях системы фото-Фентона в зависимости от навески композитов ($C_{м/с}$ = 4,5 мг/л, $V_{р-ра}$ = 10 мл, pH=6,25)

Композит	R,%		
	0,1 г	0,2 г	0,4 г
Ш1	58	71	80
Ш2	81	72	89
РА-14	80	75	84
РН-15	80	79	75

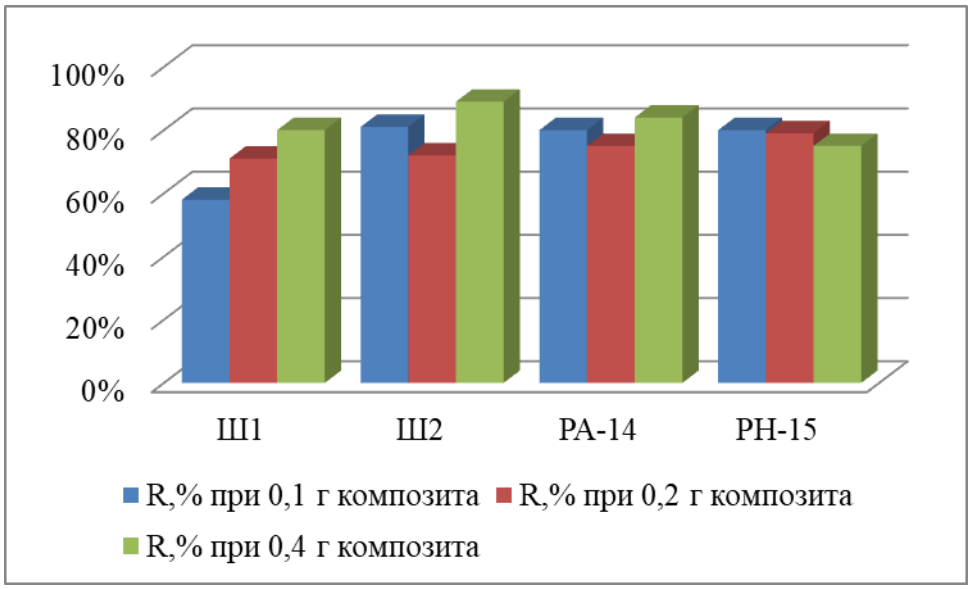


Рисунок 7 – Степень деградации метиленового синего в условиях системы фото-Фентона в зависимости от навески композита.

Таким образом, увеличение навески катализатора в исследуемом интервале не позволяет достичь полной деградации красителя при pH=6,25.

3.6.4 Влияние времени УФ излучения при pH = 6,69 и pH = 3

В таблице 8 приведены результаты исследования каталитической активности композитов в процессе деградации метиленового синего при pH = 6,69 (естественные условия). Краситель является сенсибилизатором. Из таблицы видно, что наибольшая степень деколоризации раствора наблюдается для метиленового синего с применением композитов Ш1 и Ш2 даже в отсутствие реагента-активатора. Это доказывает, что эффективность фотокаталитического процесса зависит не только от содержания железа в композите, но и от адсорбционной активности его поверхности (табл. 3). Также видно, что большая степень деградации красителя происходит за первые 5 мин.

Таблица 7 – Степень деградации (%) метиленового синего в зависимости от времени УФ излучения без добавки H_2O_2 (pH = 6,69,$V_{м/с}$ = 10 мл, $m_к$ = 0,1 г)

Композит	Фазовый состав	R, (%),		
		5 мин	10 мин	20 мин
Ш1	β-Si_3N_4*, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, SiC, Fe_xSi_y	49	63	72
Ш2	β-$Si_3Al_3O_3N_5$*, β-Si_3N_4, α-Fe, SiC, Fe_xSi_y	76	91	89
РА-14	β-Si_3N_4*, α- Si_3N_4, TiN, Fe, Fe_xSi_y	23	21	21
РА-15	TiN*, β-Si_3N_4, α- Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y	8	18	26
ФС45-N	Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y	34	24	21
Сиалон	$Si_3Al_3O_3N_5$, Fe, Si_3N_4, SiC	14	7	16
CrN	CrN, α-Fe, $(Cr,Fe)_2N_1$-x, Cr_2N	7	5	6
РА-132	β-Si_3N_4, α-Fe, Fe_xSi_y	19	26	30

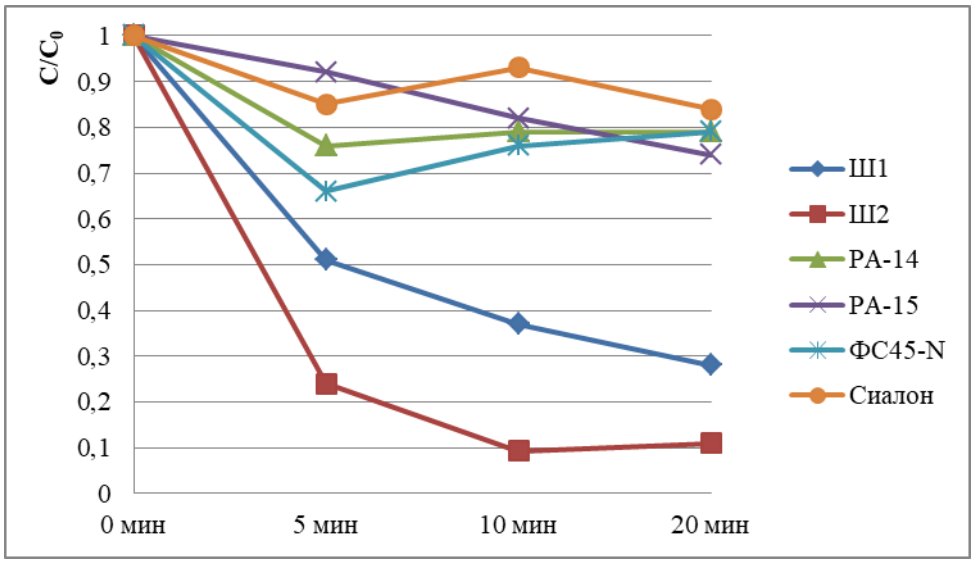


Рисунок 8 – Зависимость фотокаталитической активности композитов в процессе деградации метиленового синего от времени УФ излучения в отсутствии H_2O_2 (pH = 6,69, См/с = 4,5 мг/л, $V_{м/с}$ = 10 мл, $m_к$ = 0,1 г)

Результаты исследования активности композитов в процессе окислительной деструкции красителя в условиях системы фото-Фентона во времени при pH=3 представлены в таблице 8 и на рис. 9. Согласно литературным данным, фотоактивная система фото-Фентона наиболее эффективна в кислой среде в области pH 2–4. Полученные данные свидетельствуют о высокой активности всех композитов. Причём, практически полная деструкция метиленового синего наблюдается уже через 5 мин в присутствии композитов РА-15, ФС45-N и Сиалон. Такие результаты свидетельствуют в пользу преобладающей роли гомогенного фотокатализа, в частности, системы фото-Фентона в оптимальных для неё условиях кислотности раствора.

Таблица 8 – Степень деградации (%) метиленового синего в зависимости от времени УФ излучения в условиях системы фото-Фентона (pH = 3,$V_{м/с}$ = 10 мл, $m_к$ = 0,1 г)

Композит	Фазовый состав	R, (%)		
		5 мин	10 мин	20 мин
Ш1	β-Si_3N_4*, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, SiC, Fe_xSi_y	90	93	87
Ш2	β-$Si_3Al_3O_3N_5$*, β-Si_3N_4, α-Fe, SiC, Fe_xSi_y	70	76	94
РА-14	β-Si_3N_4*, α- Si_3N_4, TiN, Fe, Fe_xSi_y	93	95	98
РА-15	TiN*, β-Si_3N_4, α- Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y	97	96	99
ФС45-N	Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y	99	99	99
Сиалон	$Si_3Al_3O_3N_5$, Fe, Si_3N_4, SiC	97	97	97
CrN	CrN, α-Fe, $(Cr,Fe)_2N_1$-x, Cr_2N	74	85	85
РА-132	β-Si_3N_4, α-Fe, Fe_xSi_y	82	100	100

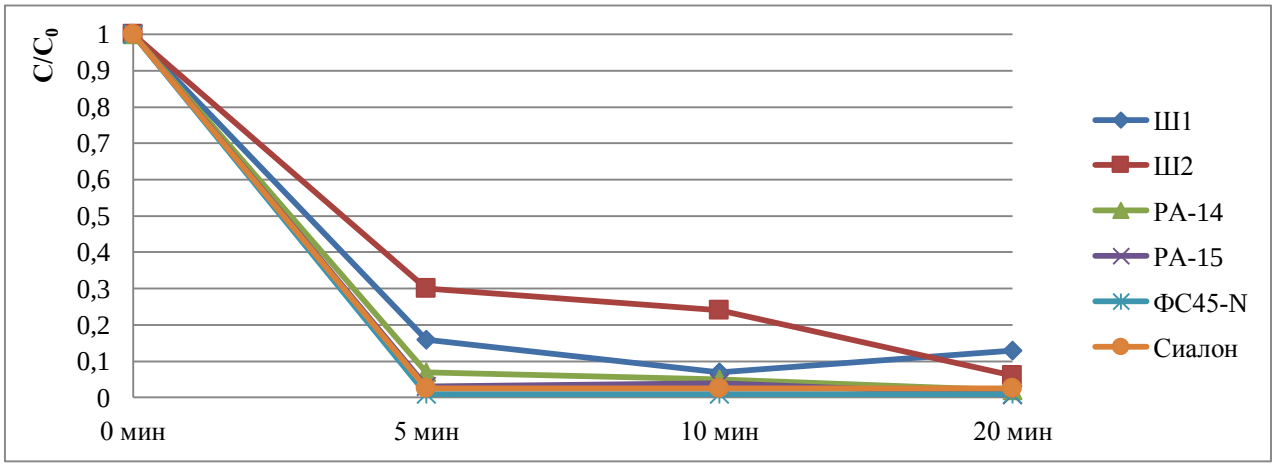


Рисунок 9 – Зависимость фотокаталитической активности композитов в процессе деградации метиленового синего от времени УФ излучения в условиях системы фото-Фентона (pH = 3,$V_{м/с}$ = 10 мл, $m_к$ = 0,1 г)

Таким образом, железосодержащие металлокерамические композиты являются эффективными фотокатализаторами для окислительной деструкции красителя метиленового синего в условиях УФ излучения. Высокая активность композитов обусловлена совмещением гетерогенного и гомогенного катализа. Вместе с тем в присутствии H_2O_2 преобладающая роль принадлежит гомогенной фотокаталитической системе фото-Фентона.

3.7 Оценка фотоадсорбции метиленоого синего композитами методом ИК спектроскопии

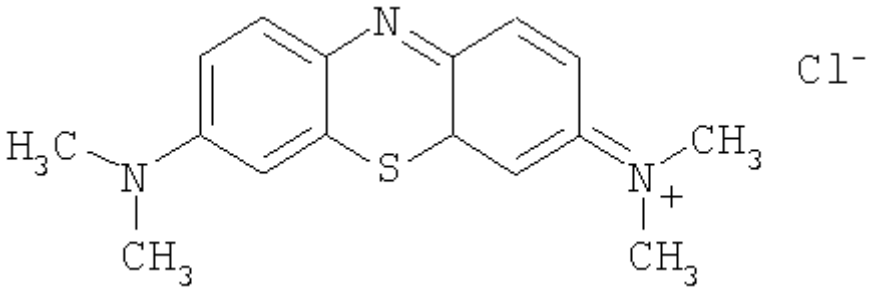


Рис. 1. – Структурная формула метиленового синего

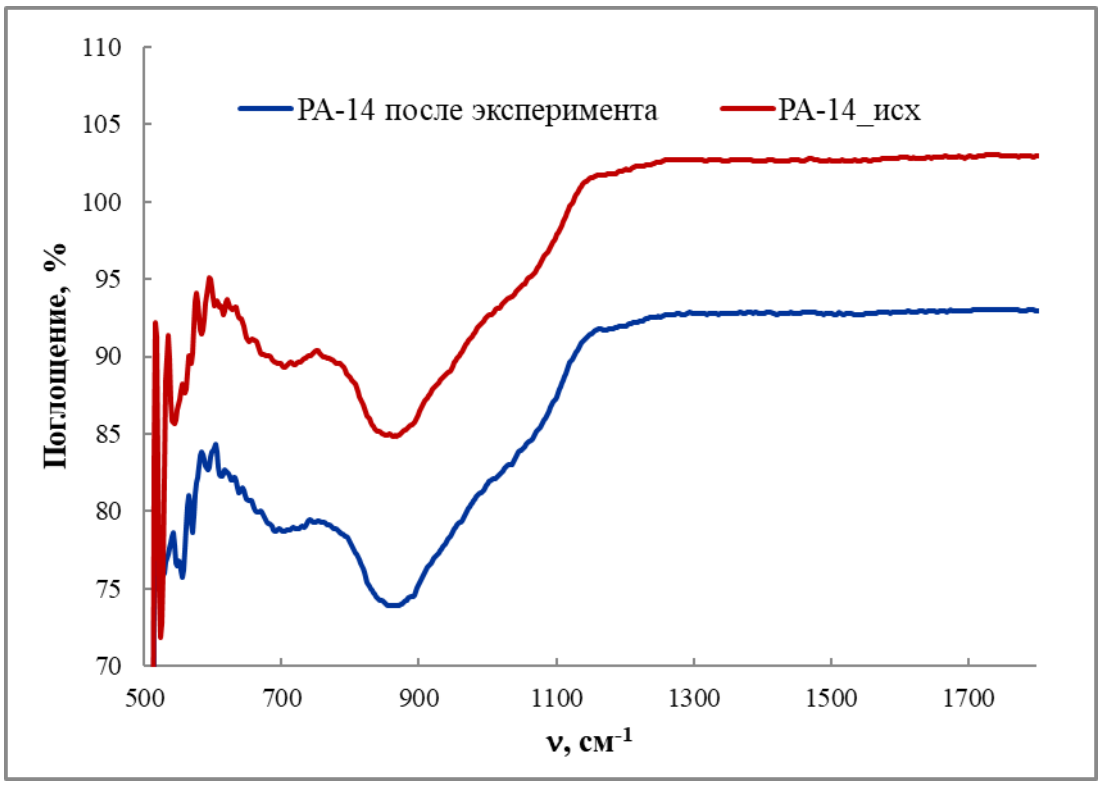


Рис. 2. –ИК-спектры исходного композита РА-14 и после фотокаталитической деградации метиленового синего

Предварительный анализ характеристических частот ИК-спектра метиленового синего показал, что основным объектом изучения согласно его структурной формуле (рис. 1) могут быть валентные и деформационные колебания связей С–Н концевых метильных групп N(CH3)2. Так как в случае использования в качестве растворителя воды (H_2O) было возможно переналожение указанных ИК полос, соответствующих колебаниям концевых групп красителя, и ИК-полос растворителя, особое внимание уделялось поведению полос, соответствующих связанным колебаниям О-Н, расположенных в области 3200—3600 $см^{-1}$ [3]. На рис. 2 и рис. 4 в области 3200—3600 $см^{-1}$ не наблюдается колебаний, что может говорить о том, что в растворе отсутствует краситель метиленовый синий, поскольку был деколаризован.

Так же отсутствие красителя в растворе после УФ-облучения подтверждает отсутствие полос в области: 3060 – 3012 $см^{-1}$ деформационные колебания С-Н и колебания ароматического кольца, 1600 – 1575 $см^{-1}$ 1900 – 1200 $см^{-1}$ и1440 – 1465 $см^{-1}$колебание С=С и ароматического кольца, 1305 ± 55 колебание С-N.

Выводы

1. Железосодержащие металлокерамические композиты на основе сиалона, нитридов кремния, титана и хрома являются перспективными катализаторами для очистки сточных вод от красителей в условиях УФ излучения.

2. Индикаторным методом Гаммета и Танабе со спектрофотометрической индикацией исследованы кислотно-основные свойства поверхности композитов. Выявлено, что на поверхности образцов на основе нитрида титана и сиалона доминируют кислотные центры Бренстеда, а на поверхности образцов на основе нитрида кремния – апротонные основные центры Льюиса.

3. Установлено, что адсорбционная активность композитов к метиленовому синему связана с количеством основных центров Льюиса, сформированных атомом азота нитридов.

4. Высокая степень деградации красителя в условиях УФ излучения в нейтральных средах обусловлена присутствием в керамической матрице полупроводниковых фаз (SiC, TiN) и их участием в гетерогенном фотокаталитическом процессе.

5. Показано, что полная окислительная деструкция метиленового синего наблюдается в условиях системы фото-Фентона (pH 3-4) в присутствии модифицированных композитов в течение 5 минут. Это свидетельствует о доминирующей роли гомогенного катализа.

6. Методом ИК спектроскопии доказано, что происходит деструкция красителя не только в растворе, но и на поверхности катализатора.

Список используемой литературы

1. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: Учебное пособие. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. - 284 с.

2. В.Н. Баталова, Л.Н. Скворцова, Л.Б. Наумова, И.О. Матейко. Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-композитов // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 366. С. 197–200.

3. Вредные вещества в промышленности: в 3 т./ Под редакцией Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. – М.: Химия, 1976. – Т.2. 592с.

4. Худяков И.В. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов /И.В.Худяков, В.А.Кузьмин // Успехи химии.- 1978.- Т.47.- Вып.1.-С.39-82.

5. Шелковский В. С. Использование окислительно-восстановительных и агрегационных свойств красителя метиленового синего в нанобиофизических исследованиях // Біофізічний вісник Вип. 33 (1). – 2015. – с. 5 – 29.

6. Мухтар Ж. М. Применение ультрафиолетового излучения для обеззараживания воды и воздуха / Ж. М. Мухтар, Е. П. Теслева // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения : сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Юрга, 5-6 ноября 2015 г. : в 2 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2015. — Т. 1 — с. 405 – 408.

7. Фотокаталитическое разрушение органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих природных и синтетических материалов / В. Н. Баталова [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31. – № 7. – с. 73 – 84.

8. [1] - https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/139344

9. [2] – Шерстобоева М.В. Применение металлокерамических копозитовдля деколоризации сточных вод // Выпускная квалификационная работа бакалавра кафедры аналитической химии ТГУ, Томск 2016. С. 14 – 15.

10. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М., Баталова В.Н. Исследование сорбционной и каталитической активности композиции B-N-Fe при очистке воды от щавелевой кислоты. // Журн. Прикл. химии. 2010. Т.83. № 9. С. 1444-1447.

11. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М., Баталова В.Н., J.J.Wu Каталитическое окисление фенола в присутствии железосодержащих композиций на основе нитридов кремния и бора // Журн.прикл.химии. 2012. Т. 85. № 1. С. 44-48.

12. Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Mokrousov G.M., Krotov A.E. Use of Si–N–Fe and B–N–Fe Compositions for Formaldehyde Degradation in Combined Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Processes // J. of Appl. Chem. 2013. V. 86. № 1. P. 37−41.

13. Бородкин В. Ф. Химия красителей.— М.: Химия, 1981.— 248 с,

14. В.Н. Баталова, Л.Н. Скворцова, Л.Б. Наумова, И.О. Матейко. Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-композитов // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 366. С. 197–200.

15. Вредные вещества в промышленности: в 3 т./ Под редакцией Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. – М.: Химия, 1976. – Т.2. 592с.

16. Родионов, А.И, Клушин, В.Н., Систер, В.Г. Технологические процессы экологической безопасности, Калуга: Изд-во Н.Ф. Бочкаревой, 2007, 800 с.

17. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Catal. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery // Today, 1999, vol. 53, no. 7, p. 51

18. ПНД Ф 14.1:2.100-97., Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом, М., 1997

19. Лурье, Ю.Ю., Аналитическая химия промышленных сточных вод, М: Химия, 1984, 448 с.

20. РД 52.24.492-2006., Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с ацетилацетоном, М., 2006

21. ПНД Ф 14 1:2. 50 – 96., Определение массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой, М., 1996

22. Sahoo C., Gupta A. K. Optimization of photocatalytic degradation of methyl blue using silver ion doped titanium dioxide by combination of experemental design and response surface approach // Journal of Hazardous Materials. 2012 215-216. 302-310

23. Stasinakis A. S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - Amini review// Global NEST Journal. 2008 10 (3). 376-385

24. [3] - Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений // МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, Москва 2012, С. 55

25. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1990. 256 с.

26. Черных С.В. Спектроскопическое изучение агрегации красителя метиленового голубого в водных и спиртовых растворах и при адсорбции на поверхность ионно-ковалентных кристаллов / С. В. Черных, Н. В. Квашнина // Физико-химические процессы в неорганических материалах [ФХП-9]: тез. докл. междунар. конф, Кемерово, 22—25 сент. 2004 г. — Кемерово, 2004. — Т. 1. — С. 494—497.

27. Ищенко А.А. Разнородная ассоциация ионов красителей в растворах (обзор) / А. А. Ищенко, С. А. Шаповалов // Журнал прикладной спектроскопии. — 2004. — Т. 71. — № 5. — С. 557—578.

28. Ahmed, A.Y. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO2 surfaces: anatase versus rutile / A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, T. Oekermann // Journal of Physical Chemistry Letters. - 2011. -V. 2. -P. 2461-2465.

29. Артемьев, Ю.М. Введение в гетерогенных фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К.Рябчук.- СПб: Издательство СПбГУ, 1999. - 304 с.

30. Соболева, Н.М. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / Н. М. Соболева, А. А. Носович, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. - 2007. -Т. 29, №2. -Р. 125-159.

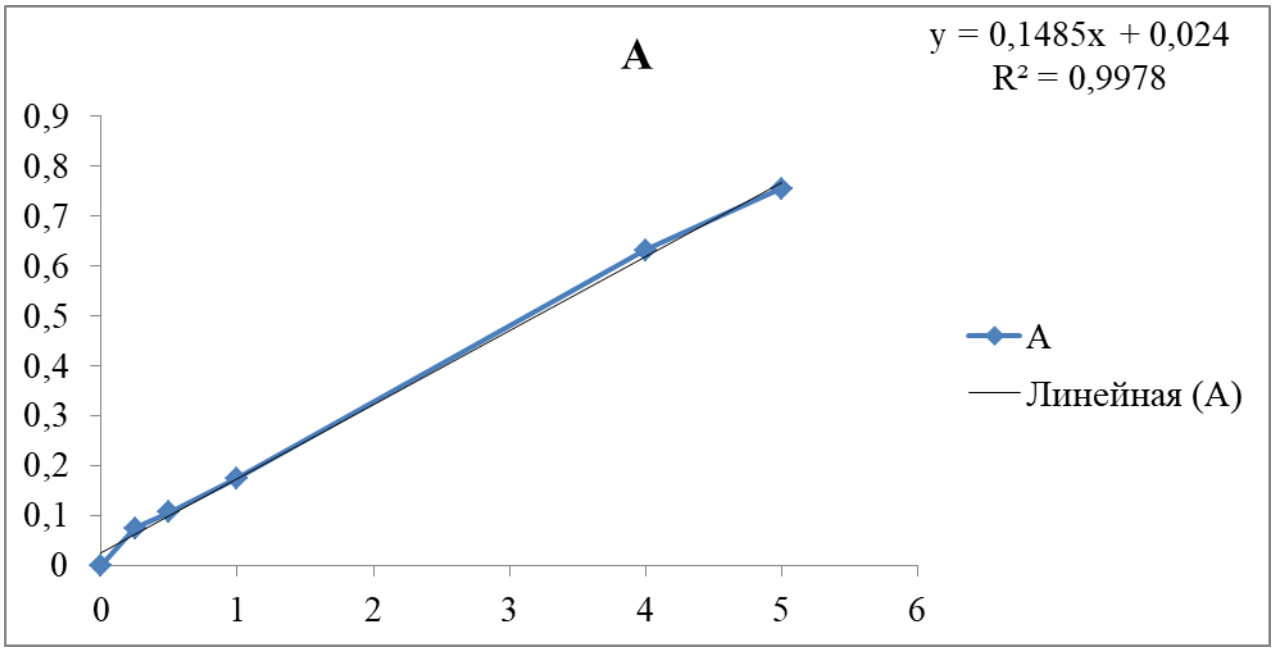
31. Jing, D. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: from fundamental study to pilot demonstration / D. Jing, L. Guo, L. Zhang // International Journal of Hydrogen Energy. - 2010. - № 35. - P. 7087-7097.

32. Durán A., López-Almodóvar C., Monteagudo J.M. Homogeneus ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. //Applied Catalysis B: Environmental. - 2008.V.83.№ 1-2.P.46-55.

33. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера, А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1976. 380 с.

Приложения

Приложение 1 - Данные для градуировочного графика метиленового синего



Приложение 2 – Таблица для градуировочного графика метиленового синего»

C, мг	0	0,25	0,5	1	4	5
A, Å	0	0,074	0,107	0,174	0,631	0,754

Приложение 3 - Зависимость C/C0 разных композитов под УФ с H_2O_2 при pH=3 от времени.

Время УФ/H_2O_2, мин	Ш1	Ш2	РА-14	РА-15	ФС45-N	Сиалон
0	1	1	1	1	1	1
5	0,16	0,3	0,07	0,03	0,01	0,026
10	0,07	0,24	0,05	0,04	0,01	0,026
20	0,13	0,06	0,02	0,008	0,01	0,026

Приложение 4 - Зависимость C/C0 разных композитов под УФ без H_2O_2 при pH=6,68 от времени

Время УФ/безH_2O_2, мин	Ш1	Ш2	РА-14	РА-15	ФС45-N	Сиалон
0	1	1	1	1	1	1

5	0,51	0,24	0,76	0,92	0,66	0,85
10	0,37	0,093	0,79	0,82	0,76	0,93
20	0,28	0,11	0,79	0,74	0,79	0,84

Приложение 4 - Изучение фотокаталитической активности композитов без системой фото-Фентоном различных композитов в процессе деградации метиленового синего во времени, при фиксированном значении pH = 6,69.

Ш1	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,362	0,272	0,213
C, мг/л	2,28	1,67	1,27
R, %	49,33	62,88	71,77
C/C_0	0,51	0,37	0,28

РА-14	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,536	0,555	0,555
C, мг/л	3,45	3,57	3,57
R, %	23	21	21
C/C_0	0,76	0,79	0,79

ФС45-N	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,467	0,536	0,554
C, мг/л	2,98	3,45	3,57
R, %	33,7	23,33	21
C/C_0	0,66	0,76	0,79

Ш2	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,185	0,086	0,099
C, мг/л	1,08	0,42	0,505
R, %	76	90,66	89
C/C_0	0,24	0,093	0,112

РА-15	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,64	0,576	0,516

C, мг/л	4,15	3,71	3,31
R, %	7,78	17,55	26,4
C/C_0	0,92	0,82	0,735

Сиалон	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,595	0,645	0,583
C, мг/л	3,85	4,18	3,76
R, %	14,4	7,07	16,4
C/C_0	0,85	0,93	0,835

Приложение 5 - Изучение фотокаталитической активности композитов со системой фото-Фентоном различных композитов в процессе деградации метиленового синего во времени, при фиксированном значении pH = 3.

Ш1	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,135	0,068	0,113
C, мг/л	0,75	0,3	0,59
R, %	90	93,3	86,8
C/C_0	0,16	0,066	0,131

РА-14	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,07	0,055	0,041
C, мг/л	0,31	0,21	0,1
R, %	93,1	95,3	97,7
C/C_0	0,07	0,047	0,022

ФС45-N	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,033	0,031	0,031
C, мг/л	0,049	0.047	0,047
R, %	98,97	98,95	98,95
C/C_0	0,01	0,008	0,008

Ш2	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,244	0,185	0,064

C, мг/л	1,35	1,08	0,27
R, %	70	75,9	94
C/C_0	0,3	0,24	0,06

РА-15	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,045	0,054	0,029
C, мг/л	0,145	0,2	0,034
R, %	96,7	95,55	99,24
C/C_0	0,032	0,044	0,0075

Сиалон	5 мин	10 мин	20 мин
A, Å	0,042	0,04	0,04
C, мг/л	0,12	0,1	0,1
R, %	97,3	97,1	97,1
C/C_0	0,026	0,024	0,024