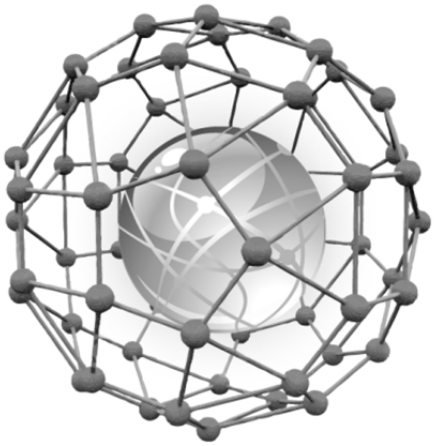
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.

Том 3



Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

УДК 543.33

СОРБЦИОННАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАСТВОРИМЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ ЗАГРЯЗНИТЕЛЯМ

Свиридова Елена Михайловна, студентка, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: elenasolnishko92@mail.ru
Наумова Людмила Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: naumovalb@mail.ru
Баталова Валентина Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет,634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: batvn@sibmail.com

Один из наиболее актуальных и новых путей решения проблемы очистки сточных вод от различных растворимых органических загрязнителей, в частности красителей, является использование дешевых и доступных природных сорбентов (торф, цеолиты). Данная работа посвящена получению композиционных материалов на основе природного цеолита хонгурина путем его химического модифицирования и изучению сорбционной и каталитической активности полученного композита в реакции окислительной деструкции растворимых органических красителей Родамина С и Эозина в условиях системы Раффа-Фентона. Процесс химического модифицирования осуществляли методами ионного обмена/насыщения и Печини. Последний используется для получения многокомпонентных высокодисперсных оксидных материалов. В качестве модификаторов в методе насыщения использовали растворы солей меди(II), железа(II,III); в методе Печини – оксиды, никеля, титана(IV), церия(IV) и самария(III). Сорбционную и каталитическую активность катализаторов изучали в статических условиях при постоянном перемешивании суспензии красителя и катализатора на магнитной мешалке без и в условиях УФ облучения. Контроль за деколоризацией красителей проводили спектрофотометрически при определенной длине волны. Механизм удаления красителей имеет сложный характер, т.к. зависит не только от сорбционной (степень извлечения составила~17–20 % за 30 минут) и от фотокаталитической активности катализаторов (в условиях M^{n+}/УФО/ H_2O_2), но и от способности поглощать свет самими красителями («холостой» опыт для Эозина составил 0 %, а для Родамида С ~ 12 % соответственно). Показано, что полученные природные композиционные материалы являются эффективными катализаторами окислительной деструкции Родамида С и Эозина в условиях системы Раффа-Фентона и могут быть рекомендованы для очистки сочных вод от растворимых органических загрязнителей.
Ключевые слова: красители, модификация, природный цеолитный композит, УФ облучение, деградация.

SORPTION AND CATALYTIC ACTIVITIES OF NATURAL COMPOSITES IN RELATION TO SOLUBLE ORGANIC POLLUTANTS

Elena M. Sviridova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: elenasolnishko92@mail.ru
Ludmila B. Naumova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: naumovalb@mail.ru
Valentina N. Batalova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: batvn@sibmail.com

One of most relevant and novel methods of wastewater purification from different soluble organic pollutants, in particular, pigments, is the use of inexpensive and available natural sorbents, such as peat and zeolites. The paper focuses on the production of composites based on chemically modified Hongurin's zeolite and the study of sorption and catalytic activities of Rhodamine C and Eosin under conditions of Ruff–Fenton degradation. The process of chemical modification was performed by ion exchange/saturation and Pechini method. The latter is used to obtain multicomponent superfine oxide materials. The following modifiers are used: copper(II) and iron(II, III) salt solutions in ion saturation; nickel, titanium (IV), cerium (IV) and samarium (III) oxides. The sorption and catalytic activities of composites are studied at static conditions at constant stirring the pigment suspension and catalyst in a magnetic mixer exposed and unexposed to ultraviolet radiation. The spectrophotometric analysis is used to control pigment

decolorizationat a certain wavelength. A mechanism of pigment removal depends not only on sorption (~17–20 % extraction in 30 min) and photocatalytic activities (M^{n+}/UV radiation /H_2O_2), but also the ability to absorb the light by pigments themselves (blind test for Eosin is 0 %, while for Rhodamine C~ 12 %). The test results show that natural composites are efficient catalysts for oxidation decomposition of Rhodamine C and Eosin under conditions of Ruff–Fenton degradation and can be used for waste water purification soluble organic pollutants.
Keywords: pigments, modification, natural zeolite composite, UV radiation, degradation.

Один из наиболее актуальных и новых путей решения проблемы очистки сточных вод от различных растворимых органических загрязнителей, в частности красителей, является использование природных сорбентов (торф, цеолиты). Цеолиты находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства благодаря высокой сорбционной способности, доступности и дешевизны. Учитывая, что Al(III) имеет в кристаллической решетке 4 связи, то такой фрагмент приобретает частичный отрицательный заряд и может компенсироваться любым катионом. В связи с этим цеолиты легко подвергаются модифицированию, что позволяет улучшать его сорбционные и каталитические характеристики. Особенностью цеолитов является наличие пустот и каналов в их структуре. Это позволяет использовать их как молекулярные и ионные сита. Существует ряд методов, позволяющих разрушать растворимые органические вещества в водах до CO_2 и H_2O. К ним относятся: озонирование, обработка сильными окислителями, использование дорогостоящих катализаторов (Co, Au, Pt, РЗЭ), воздействие УФ облучения, применяется система Раффа-Фентона, в ходе которой происходит непрерывное фотовосстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} и генерация ·OH радикалов. Наряду с соединениями железа могут использоваться и другие поливалентные металлы (Mn, Cu) [1–4].

Целью данных исследований является получение композиционных материалов на основе природного цеолита хонгурина и изучение его сорбционной и каталитической активности в реакции окислительной деструкции растворимых органических красителей Родамина С и Эозина в условиях системы Раффа-Фентона.

Процесс химического модифицирования осуществляли методами ионного обмена/насыщения и Печини. Последний используется для получения многокомпонентных высокодисперсных оксидных материалов. В качестве модификаторов в методе насыщения использовали растворы солей меди, железа; в методе Печини – оксиды железа, никеля, титана, церия и самария. Схема получения катализаторов методом Печини представлена на рис. 1.

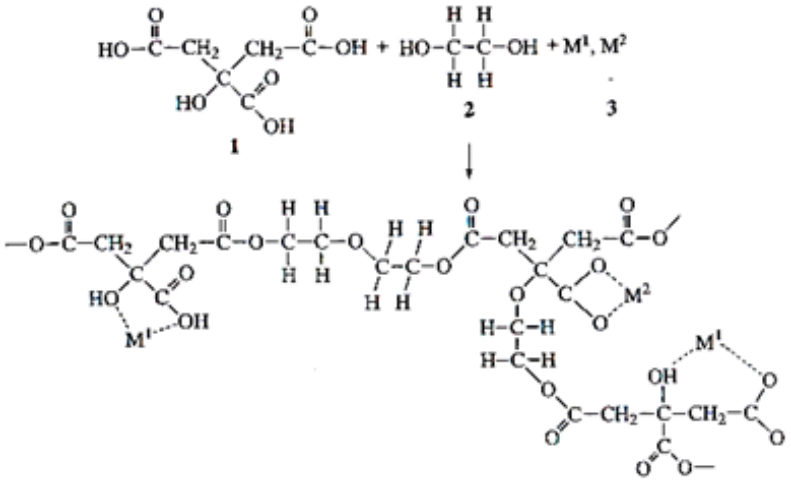


Рис. 1. Схема процесса, где 1 – лимонная кислота, 2 – этиленгликоль, 3 – металл

Сорбционную и каталитическую активность катализаторов изучали в статических условиях при постоянном перемешивании суспензии красителя и катализатора на магнитной мешалке. Полагали, что во-первых, исследуемые красители, имея в своем составе донорные атомы (S,N,O), могут адсорбироваться за счет взаимодействия с кислотными центрами Бренстеда и Льюиса на поверхности и в порах цеолита, во-вторых, в условиях системы Раффа-Фентона не исключено, что в красителе колебательные движения хромофоров индуцируют осцилляции энергии фотовозбужденного состояния, передавая ее катализатору. Образовавшиеся $OH^{\cdot}$ радикалы, взаимодействуя с ненасыщенными молекулами красителя, могут его обесцвечивать. Контроль за деколоризацией красителей проводили спектрофотометрически. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1, 2 видно, что все исследуемые композиты при данных условиях показывают достаточно высокую фотокаталитическую активность по отношению к исследуемым красителям. Механизм удаления красителей имеет сложный характер, т.к. зависит не только от сорбционной (степень извлечения составила ~ 17–20 % за 30 минут) и от фотокаталитической активности катализаторов (в условиях M^{n+}/УФО/ H_2O_2), но и от способности поглощать свет самими красителями («холостой» опыт для Эозина составил 0 %, а для Родамида С ~ 12 % соответственно). Показано, что полученные природные композиционные материалы могут быть рекомендованы для очистки сочных вод от растворимых органических загрязнителей.

Таблица 1

Степень деколоризации (R %) Родамина С на цеолитовых композитах в условиях УФО. $C(H_2O_2) = 3{,}75 \cdot 10^{-3}$ М; m(цеолита) = 0,5 г; С(красителя) = 10мг/л;время УФО = 30 мин.; объем раствора 20 мл. Погрешность определения составила 3–5 %

Композит	Метод насыщения	Метод Печини
Fe(II)	90	–
Fe(III)	85	–
Cu(II)	83	–
TiO_2		50
CeO_2		84
Sm_2O_3		75
NiO		78

Таблица 2

Степень деколоризации (R %) Эозина на цеолитовых композитах в условиях УФО. $C(H_2O_2) = 3{,}75 \cdot 10^{-3}$ М; m(цеолита) = 0,5 г; С(красителя) = 10мг/л; время УФО = 30 мин; объем раствора 20 мл. Погрешность определения составила 3–5 %

Композит	Метод насыщения	Метод Печини
Fe(II)	96	–
Fe(III)	92	–
Cu (II)	85	–
TiO_2		71
CeO_2		89
Sm_2O_3		85
NiO		70

Вывод

Получены композиционные материалы/катализаторы путем модифицирования природного цеолита ионами поливалентных металлов методами насыщения и Печини. Исследована фотокаталитическая активность природных композитов в реакции окислительной деструкции органических красителей Эозина и Родамина С. Показано, что

полученные катализаторы в системе Раффа-Фентона проявляют высокую каталитическую активность по отношению к исследуемым красителям.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд ТГУ им. Д.И. Менделеева» в 2015 – 2016 гг.

Список литература

1. Pirkanniemi K., Sillanpaa M. // Chemoshere. 2002. Vol. 48, No 10. P.1047–1060.
2. Dükkancí M., Gündüz G. // Ultrason. Sonochem. 2006. Vol. 13, No 6. P.517–522.
3. Oppenlander T. Photochemical Purification of Water and Air. Weincheim: Wiley-Vch Verlag. 2003. 368 p.
4. Wadley S., Waite T.D. // Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment /Ed. by Simon Parsons. IWA Publishing. 2004. P.111–135.

УДК 665.666.6

THE EFFECT OF EOR TECHNOLOGIES ON THE CONTENT OF PETROPORPHYRINS AND NAPHTHENIC ACIDS OFRECOVERED HEAVY OILS FROM USINSKOYE FIELD

Larisa D. Stakhina, Ph.D., Associate Professor of Department of HMC and Petrochemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia; Senior Researcher Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: sl@ipc.tsc.ru
Danil S. Petrenko, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia
Adina S. Spabekova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia

The effect of EOR technologies on the contents of petroporphyrins and naphthenic acids in recovered crude oil was studied using heavy oils from Usinskoye oil field (Republic Komi), which has high viscosity and high content of resins and asphaltenes, metallporphyrins, naphthenic acids. It is found that EOR system in combination with thermal-steam treatment injection brings about an increase in the content of vanadyl porphyrins of crude oils. As a result of the EOR system injection, the naphthenic acids content would decrease in heavy oils.
Key words: heavy oil; EOR technologies; naphthenic acids; petroporphyrins

The production of heavy oils in most oil fields of Russia is carried on using water shutoff technology. The Enhanced Oil Recovery (EOR) technologies used for the development of heavy oils formations are based on water injection into the oil reservoir or on thermal-steam treatment of a net of injection wells. In point of fact, well flooding is displacement of crude oil from crumbling or porous rock. Crude oil production results in reservoir underbalance; therefore, the volume of injected water would make up for that of produced crude. The use of EOR technologies developed in combination with thermal-steam treatment methods permits reduction in crude oil viscosity and increase in oil displacement factor. Some of these methods employ surfactant-based systems, chemical reagents which cause generation of carbon dioxide and ammonia, thereby creating an alkaline buffer system. When used in combination, the above EOR technologies may cause chemical transformation of crude oil due to the exposure to high temperatures. Oil displacement with water and residual oil recovery from low permeability reservoirs might also bring about certain changes in the composition and properties of native heavy oil [1–4]

Heavy crude oil, is a complex mixture of organic compounds predominately composed of hydrocarbons, and often contains large amounts of other compounds such as organic and inorganic sulfur species, trace metals, metall$_p$orphyrins and naphthenic acids. Naphthenic-based crudes contain a higher percentage of naphthenic acids. Naphthenic acids constitute about 50 wt % of the