

УДК 661.8

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

**Зеленская Е.А., Чернышев В.М., Шабельская Н.П., Сулима С.И.,
Сулима Е.В., Семченко В.В., Власенко А.И.**

*ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru*

В работе на основании изучения процесса формирования структуры шпинели в системе состава $Ni_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{0.6}Cr_{1.4}O_4$, его фазового состава и морфологических особенностей предложены рекомендации для выбора материалов, пригодных в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители. Высказано предположение о связи количества катионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях решетки шпинели (параметра обращенности) и каталитической активности материала. Установлено, что введение в систему «метилоранжевый – пероксид водорода» диоксида марганца MnO_2 способствует интенсивному разложению H_2O_2 и выведению его из системы, что приводит к прекращению реакции окислительной деструкции метилового оранжевого. В случае применения Fe_2O_3 и синтезированного феррита-хромита никеля (II) – меди (II) в процессе окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода удается достичь практически полного удаления органического вещества из водного раствора.

Ключевые слова: оксиды переходных элементов, шпинели, синтез, катализатор Фентона, окислительная деструкция

THE STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF OXIDES OF TRANSITION ELEMENTS IN THE REACTION OF DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

**Zelenskaya E.A., Chernyshev V.M., Shabelskaya N.P., Sulima S.I.,
Sulima E.V., Semchenko V.V., Vlasenko A.I.**

Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

On the basis of studying the process of formation of spinel structure in the system of composition $Ni_{0.3}Cu_{0.7}Fe_{0.6}Cr_{1.4}O_4$, its phase composition and morphological features proposed recommendations for the selection of materials suitable in the processes of wastewater treatment of industrial enterprises using in production of organic dyes. Shows the relationship between the number of cations of Fe^{3+} in tetra positions in the lattice of spinel (parameter of inversion) and the catalytic activity of the material. It is established that introduction of «methyl orange-hydrogen peroxide» manganese dioxide MnO_2 promotes the decomposition of H_2O_2 and the removal of it from the system, which leads to the cessation of the reaction of oxidative degradation of methyl orange. In the case of Fe_2O_3 and synthesized ferrite-chromite nickel (II)–copper (II) in the process of oxidative degradation of methyl orange in the presence of peroxide water is kind of possible to achieve virtually complete removal of organic substances from aqueous solution.

Keywords: the oxides of transition elements, spinel, synthesis, Fenton catalyst, oxidative degradation

На современном этапе развития техники все более актуальными становятся вопросы получения новых материалов с заданными эксплуатационными характеристиками. К числу таких материалов относятся оксидные соединения переходных элементов. Они находят широкое применение в различных областях: от магнитных материалов до катализаторов. Наряду с интенсивным развитием технологий синтеза новых соединений остро встает вопрос обеспечения экологической безопасности химических производств. В частности, в российской [1–5] и зарубежной [13–16] литературе активно обсуждается проблема каталитического окисления органических соединений пероксидом водорода. Так, в [4] приводятся данные о процессе Фентона на катализато-

рах, полученных на основе перовскитов, содержащих лантаноиды. Максимальная степень деструкции органического вещества достигает 60%. Такие материалы предлагают использовать в процессах водоподготовки. В [1] приводятся данные о высокоэффективном процессе окислительной деструкции индигокармина системами Раффа или Фентона, что может выступать альтернативой биодegradации.

Метилоранжевый относится к синтетическим органическим красителям группы азокрасителей, класс опасности 6.1 (токсичные вещества). Вопросам очистки водных растворов от примеси таких соединений посвящен ряд публикаций [10, 12, 13, 15].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности применения оксидных соединений переходных

металлов, в том числе синтезированных, в процессах окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследования были использованы оксиды MnO_2 квалификации «хч» и Fe_2O_3 квалификации «ч» для ферритов.

Образцы ферритов-хромитов никеля-меди с общей формулой $Ni_{0,3}Cu_{0,7}Fe_{0,6}Cr_{1,4}O_4$ были получены из оксидов никеля (II) (0,3 мол. %), меди (II) (0,7 мол. %), железа (III) (0,3 мол. %), хрома (III) (0,7 мол. %) в стехиометрическом соотношении. Синтез осуществляли по керамической технологии [11]. Фазовый состав образца изучали на рентгеновском дифрактометре STOE IPDS II, использовали $Cu-K\alpha$ излучение. Уточнение структуры фаз, входящих в образец, проводили по рефлексам 220, 311, 222, 422, 333, 440, 533 для фазы кубической шпинели, 006 и 012 для хромита меди (I) в ромбоэдрической симметрии (параметры ячейки рассчитывали в гексагональной установке). Фотографии образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе на базе Дрезденского технического университета.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе метилового оранжевого с концентрацией 40 мг/л. При этом 10 мл исходного раствора метилового оранжевого помещали в плоскодонную колбу, добавляли 0,0010 г катализатора и 2 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 3% (мас.). Определение кон-

Результаты исследования и их обсуждение

Синтез образца. Синтез был осуществлен из оксидов никеля (II), меди (II), железа (III), хрома (III) в соотношении, отвечающем составу твердого раствора $Ni_{0,3}Cu_{0,7}Fe_{0,6}Cr_{1,4}O_4$. Исходные вещества гомогенизировали в агатовой ступке в присутствии этилового спирта. Далее смесь оксидов брикетировали в таблетки под давлением 15 кПа и подвергали термообработке при температуре 900 °С. На рентгенограмме синтезированного образца (рис. 1) выявлены линии, соответствующие твердому раствору, кристаллизующемуся в структуре кубической шпинели, и линии, характеризующие фазу состава $CuCrO_2$ ($Cu_2Cr_2O_4$), кристаллизующуюся в ромбоэдрической симметрии. В соответствии с результатами гармонического анализа сложных профилей линий можно предположить следующий фазовый состав образца: 3% – фаза делафоссита $CuCrO_2$ ($Cu_2Cr_2O_4$) (рассчитанные параметры решетки $a_p = 0,2982$ нм, $c_p = 1,7111$ нм), 97% – твердый раствор при мерного состава $Ni_{0,31}Cu_{0,66}Fe_{0,03}Cr_{1,38}O_4$, содержащий, по-видимому, вакансии в решетке шпинели (рассчитанный параметр решетки $a_k = 0,8326$ нм).

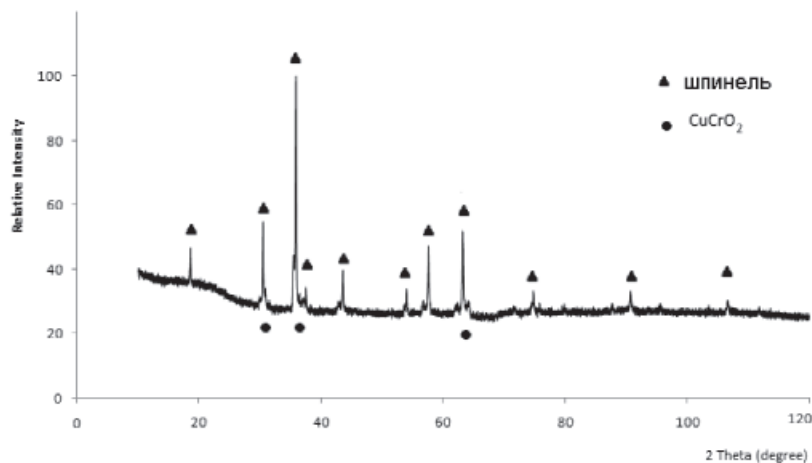


Рис. 1. Рентгенограмма образцов ферритов-хромитов никеля (II) – меди (II)

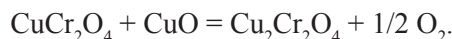
центрации метилового оранжевого в растворе проводили фотокалориметрическим методом с помощью прибора КФК-2-УХЛ 4,2 через определенные интервалы времени. Расчет количества метилового оранжевого, подвергнутого каталитической деструкции (P), проводили по формуле

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100,$$

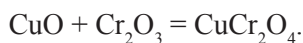
где C_0 – начальная концентрация раствора, мг/л; C – текущее значение концентрации раствора, мг/л.

На рис. 2 приведена микрофотография образца. Видно, что структура материала хорошо окристаллизована, можно выделить кристаллы размером 140 нм – 2 мкм.

Обсуждение результатов. Образование делафоссита может протекать по реакции разложения хромита меди (II), предложенной в [16]:



Авторы этой работы отмечают, что процесс протекает при нагревании реакционной смеси выше 850 °С в течение более 70 часов. В свою очередь, образование хромита меди (II) протекает в ходе твердофазной реакции между оксидами меди и хрома:



Следует предположить, что параллельно протекает реакция образования феррита никеля (II):

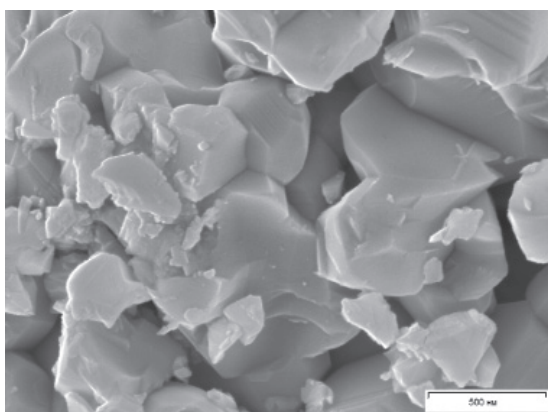
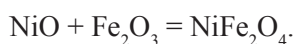
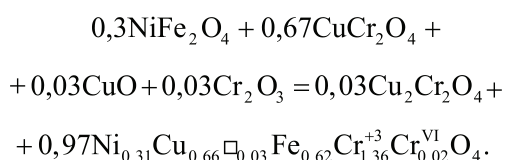


Рис. 2. Микрофотография шпинели

Процесс формирования фаз завершается реакцией:



При этом, по-видимому, часть катионов хрома переходит из трехвалентного в шестивалентное состояние. При составлении уравнения этой реакции авторы исходили из необходимости получения формульной единицы шпинели общего состава AB_2O_4 .

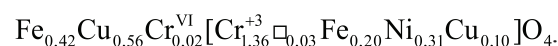
На свойства шпинелей существенное влияние оказывает распределение катионов по кристаллографическим позициям (параметр обращенности λ – количество катионов Me^{3+} , занимающих тетраэдрические позиции решетки). Параметр обращенности полученной шпинели $\lambda \approx 0,42$ рассчитан с использованием понятия кластерных компонентов в соответствии с методикой, описанной в [6], по формуле

$$a(x) = \lambda a_{\text{Fe}[\text{NiFe}]_2\text{O}_4} + (1 - x - \lambda) a_{\text{Ni}[\text{Fe}_2]\text{O}_4} + x a_{\text{Cu}[\text{Cr}_2]\text{O}_4}.$$

Здесь x – параметр состава твердого раствора феррита-хромита никеля-меди $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_4$, в рассматриваемом случае $x = 0,7$ (твердый раствор имеет формулу $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$). Параметры решеток «идеализированных» нормальных феррита никеля (II) $a_{\text{Ni}[\text{Fe}_2]\text{O}_4} = 8,4694 \text{ \AA}$, хромита

меди (II) $a_{\text{Cu}[\text{Cr}_2]\text{O}_4} = 8,3161 \text{ \AA}$ и обращенного феррита никеля (II) $a_{\text{Fe}[\text{NiFe}]_2\text{O}_4} = 8,3788 \text{ \AA}$ считывали по методике, приведенной в [7], с учетом анион-анионного взаимодействия.

Распределение катионов можно представить следующим образом:



При этом использованы следующие допущения:

1. Катионы распределяются с учетом энергии стабилизации ионов по узлам кристаллической решетки [7].

2. Cr^{VI} располагается в центре кислородного тетраэдра.

3. Вакансии занимают октаэдрические позиции в решетке шпинели, аналогично наблюдаемому для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8].

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на примере реакции окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода. В ходе проведенного исследования установлено, что материалы, содержащие в составе Fe^{3+} , проявляют каталитическую активность в реакции Фентона. Временная зависимость количества метилового оранжевого, подвергшегося каталитической деструкции, приведена на рис. 3.

При введении в систему в качестве катализатора MnO_2 наблюдали интенсивное разложение пероксида водорода, сопровождающееся обильным газообразованием. Процесс разложения пероксида водорода завершается в течение 1 часа. За это время количество метилового оранжевого, подвергшегося каталитической деструкции, составило порядка 5% и далее не менялось. Полученный результат представляется особенно интересным, поскольку контрольный образец раствора, содержащий органический краситель и пероксид водорода (рис. 3), подвергается постепенной деструкции, по-видимому, под действием света. Следует предположить, что введение в систему катализатора способствует интенсивному разложению пероксида водорода и тем самым выводит окислитель из системы.

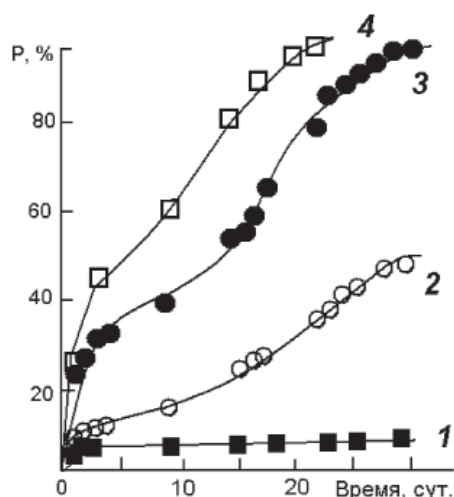


Рис. 3. Зависимость степени разложения метилового оранжевого от времени протекания реакции: 1 – в присутствии MnO_2 ; 2 – без катализатора; 3 – в присутствии Fe_2O_3 ; 4 – в присутствии $Ni_{0,3}Cu_{0,7}Fe_{0,6}Cr_{1,4}O_4$

Как видно из рис. 3, зависимость количества красителя, подвергнутого деструкции, для Fe_2O_3 и $Ni_{0,3}Cu_{0,7}Fe_{0,6}Cr_{1,4}O_4$ имеет вид кривой, характерной для адсорбции молекул непористым твердым телом. Относительно невысокая скорость реакции для исследованных систем может быть связана с повышенной кристалличностью материала и, вследствие этого, малым количеством активных центров.

В случае применения в качестве катализаторов синтезированных сложных оксидных систем $Ni_{0,3}Cu_{0,7}Fe_{0,6}Cr_{1,4}O_4$ скорость процесса оказывается выше приблизительно на 35% по сравнению со скоростью реакции с участием оксида Fe_2O_3 . Такой результат может быть связан с наличием катионов в тетраэдрических позициях решетки шпинели (Fe_2O_3 имеет структуру шпинели, в которой тетраэдры вакантны [8]). Энергия связи металл – кислород для А- и В-позиций шпинельной решетки различна [9], что, по-видимому, и приводит к снижению энергетического барьера протекания рассматриваемого каталитического процесса.

Таким образом, согласно результатам проведенного исследования, в случае применения Fe_2O_3 и синтезированного феррита-хромита никеля (II) – меди (II) в процессе окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода удается достичь практически полного удаления (степень деструкции достигает 98%) органического вещества из водного раствора. Полученные результаты могут служить ориентиром для выбора материалов,

перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Выводы

Изучен процесс формирования структуры шпинели в системе состава $Ni_{0,3}Cu_{0,7}Fe_{0,6}Cr_{1,4}O_4$, его фазовый состав и морфологические особенности. Рассмотрена возможность применения ряда оксидов переходных элементов и полученной шпинели для процесса окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода. Высказано предположение о связи количества катионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях решетки шпинели (параметра обращенности) и каталитической активности материала. Установлено, что введение в систему метилового оранжевый – пероксид водорода диоксида марганца MnO_2 способствует интенсивному разложению H_2O_2 и выведению его из системы, что приводит к прекращению реакции окислительной деструкции метилового оранжевого. Полученные результаты могут быть полезны для выбора материалов, пригодных в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Список литературы

1. Ерохин К.С. Окислительная деструкция индигокармина / К.С. Ерохин, В.С. Жибурт, Н.А. Глухарева и др. // Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. – 2011. – № 9 (104). – Вып. 15. – С. 142–146.
2. Жигоцкий А.Г. Фотокаталитические свойства нанокмозитов на основе полианилина и диоксида титана / А.Г. Жигоцкий, М.Н. Загорный, А.В. Рагуля и др. // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 3. – С. 86–92.
3. Козырева Ю.Н. Кинетика окисления оксиэтилированных изонилфенолов под действием пероксида водорода в присутствии неорганических солей / Ю.Н. Козырева, И.Н. Заздравных, Н.А. Глухарева и др. // Ж. физической химии. – 2009 – Т. 83. – № 5. – С. 843–846.
4. Саннино Д., Чиабелли П., Ричарди М., Исупова Л.А. Катализатор и гетерогенный фотокаталитический процесс Фентона для очистки сточных вод // Патент РФ RU2347611 С 1, бюл. № 6.
5. Соловьева А.А., Лебедева О.Е. Окисление моно- и динитрозамещенных фенолов пероксидом водорода в присутствии ионов железа (II) и (III) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – № 5. – С. 615–619.
6. Состав – дефектность – свойство твердых тел. Метод кластерных компонентов. – М.: Наука, 1977. – 248 с.
7. Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. – Ростов н/Д.: Изд-во Ростовского университета, 1986. – 160 с.
8. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. – Т. 2. – М.: Мир, 1987. – 696 с.
9. Шабельская Н.П. Исследование процессов образования хромитов MCr_2O_4 (M = Co, Ni, Zn, Cd, Mg) / Н.П. Шабельская, М.В. Таланов, И.Н. Захарченко и др. // Известия

высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 59–62.

10. Шабельская Н.П. Каталитические свойства твердых растворов в сложной системе NiO-CoO-CuO-Cr₂O₃ [Электронный ресурс] / Н.П. Шабельская, А.И. Власенко, А.А. Постников и др. // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 8. – С. 58–61. – Режим доступа : <http://www.rae.ru/snt/pdf/2015/8/35100.pdf>.

11. Шабельская Н.П. Синтез и фазообразование в системе NiO–CuO–Fe₂O₃–Cr₂O₃ / Н.П. Шабельская, В.В. Иванов, В.М. Таланов и др. // Стекло и керамика. – 2014. – № 1. – С. 20–24.

12. Шабельская Н.П. Синтез композиционного материала TiO₂/Fe_{1,92}Ti_{0,61}O₄/Fe₂O₃ и его каталитические свойства / Н.П. Шабельская, Е.А. Зеленская, А.А. Постников и др. // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 9 (3). – С. 532–535.

13. Hou X. Synthesis of 3D porous ferromagnetic NiFe₂O₄ and using as novel adsorbent to treat wastewater / X. Hou, Ji. Feng, X. Liu et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 362. – P. 477–485.

14. Xu Q. Hollow ZnFe₂O₄/TiO₂ composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst // Q. Xu, J. Feng, L. Li et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 641. – P. 110–118.

15. Yao Yu. Magnetic core–shell CuFe₂O₄@C₃N₄ hybrids for visible light photocatalysis of Orange II / Yu. Yao, F. Lu, Ya. Zhu et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – Vol. 297. – P. 224–233.

16. Yé Z.-G. Single crystal growth, structure refinement, ferroelastic domains and phase transitions of the hausmannite CuCr₂O₄ / Z.-G. Yé, O. Crottaz, F. Vaudano et al. // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 162. – № 1. – P. 103–118.

References

1. Erohin K.S. Okislitel'naja destrukcija indigokarmina / K.S. Erohin, V.S. Zhi-burt, N.A. Gluhareva i dr. // Nauchnye vedomosti BelGU. Serija Estestvennye nauki. 2011. no. 9 (104). Vyp. 15. pp. 142–146.

2. Zhigockij A.G. Fotokataliticheskie svojstva nanokompozitov na osnove polianilina i dioksida titana / A.G. Zhigockij, M.N. Zagornyj, A.V. Ragulja i dr. // Nanostrukturnoe materialovedenie. 2009. no. 3. pp. 86–92.

3. Kozyreva Ju.N. Kinetika okislenija oksijetilirovannyh izononilfenolov pod dejstviem peroksida vodoroda v prisutstvii neorganicheskikh solej / Ju.N. Kozyreva, I.N. Zazdravnyh, N.A. Gluhareva i dr. // Zh. fizicheskoy himii. 2009 T. 83. no. 5. pp. 843–846.

4. Sannino D., Chiambelli P., Richardi M., Isupova L.A. Katalizator i geterogennyj fotokataliticheskij process Fentona dlja oclistki stochnyh vod // Patent RF RU2347611 C 1, bjul. no. 6.

5. Soloveva A.A., Lebedeva O.E. Okislenie mono- i dini-trozameshennyh fenolov peroksidom vodoroda v prisutstvii ionov zheleza (II) i (III) // Himija v interesah ustojchivogo razvitiya. 2010. T.18. no. 5. pp. 615–619.

6. Sostav defektnost svojstvo tverdyh tel. Metod klasternykh komponentov. M.: Nauka, 1977. 248 p.

7. Talanov V.M. Jenergeticheskaja kristallohimija mnogopodreshetochnyh kristallov. Rostov n/D.: Izd-vo Rostovskogo universiteta, 1986. 160 p.

8. Ujells A. Strukturnaja neorganicheskaja himija: V 3-h t. T. 2. M.: Mir, 1987. 696 p.

9. Shabel'skaja N.P. Issledovanie processov obrazovanija hromitov MCr₂O₄ (M = Co, Ni, Zn, Cd, Mg) / N.P. Shabel'skaja, M.V. Talanov, I.N. Zaharchenko i dr. // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Serija: Himija i himicheskaja tehnologija. 2013. T. 56. no. 8. pp. 59–62.

10. Shabel'skaja N.P. Kataliticheskie svojstva tverdyh rastvorov v slozhnoj siste-me NiO-CoO-CuO-Cr₂O₃ [Jelektronnyj resurs] / N.P. Shabel'skaja, A.I. Vlasenko, A.A. Postnikov i dr. // Sovremennye naukoemkie tehnologii. 2015. no. 8. pp. 58–61. Rezhim dostupa : <http://www.rae.ru/snt/pdf/2015/8/35100.pdf>.

11. Shabel'skaja N.P. Sintez i fazoobrazovanie v sisteme NiO–CuO–Fe₂O₃–Cr₂O₃ / N.P. Shabel'skaja, V.V. Ivanov, V.M. Talanov i dr. // Steklo i keramika. 2014. no. 1. pp. 20–24.

12. Shabel'skaja N.P. Sintez kompozicionnogo materiala TiO₂/Fe_{1,92}Ti_{0,61}O₄/Fe₂O₃ i ego kataliticheskie svojstva / N.P. Shabel'skaja, E.A. Zelenskaja, A.A. Postnikov i dr. // Fundamentalnye issledovanija. 2015. no. 9 (3). pp. 532–535.

13. Hou X. Synthesis of 3D porous ferromagnetic NiFe₂O₄ and using as novel adsorbent to treat wastewater / X. Hou, i. Feng, X. Liu et al. // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 362. pp. 477–485.

14. Xu Q. Hollow ZnFe₂O₄/TiO₂ composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst // Q. Xu, J. Feng, L. Li et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 641. pp. 110–118.

15. Yao Yu. Magnetic core–shell CuFe₂O₄@C₃N₄ hybrids for visible light photocatalysis of Orange II / Yu. Yao, F. Lu, Ya. Zhu et al. // Journal of Hazardous Materials. 2015. Vol. 297. pp. 224–233.

16. Yé Z.-G. Single crystal growth, structure refinement, ferroelastic domains and phase transitions of the hausmannite CuCr₂O₄ / Z.-G. Yé, O. Crottaz, F. Vaudano et al. // Ferroelectrics. 1994. Vol. 162. no. 1. pp. 103–118.