

УДК 574.64

## ПОТЕНЦИАЛ САМООЧИЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ

*Першина Е.Д., Алексаикин И.В., Стрижевский А.И., Лиховид Е.Г.*

В настоящее время уровень антропогенных загрязнений поверхностных вод суши приобретает угрожающие размеры. Наряду с неконтролируемым поступлением загрязнителей вместе с атмосферными осадками или поверхностным стоком, загрязненность воды во многом определяется сточными водами предприятий и недочетами в эксплуатации водных ресурсов. Устранение этих недочетов и разработка способов очистки сточных вод предприятий – громадный резерв улучшения природных вод [1].

При изучении данной проблемы недостаточное внимание уделяется вопросам использования для очистки сточных вод молекулярного кислорода и перекиси водорода. Эти окислители сами по себе в нормальных условиях малореакционноспособны и активируются лишь в присутствии катализаторов, как правило, ионов металлов переменной валентности. Привлекают они дешевизной, доступностью, экологической «чистотой» – полным отсутствием побочных продуктов восстановления. К сожалению, эти окислители применяются очень ограниченно. С одной стороны, мало известны потенциальные возможности каталитических методов очистки. С другой, без знания механизмов и кинетических данных невозможно управлять процессами окисления загрязняющих веществ перекисью водорода.

Исследования показывают, что в процессах самоочищения большую роль играют редокс-превращения с участием  $H_2O_2$  естественного происхождения и присутствующих в водоемах ионов металлов переменной валентности. В природной воде стационарная концентрация  $H_2O_2$  находится в пределах  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  моль/л. Перекись водорода образуется за счет фотохимических и окислительных процессов с участием молекулярного кислорода в гомогенной среде. Поскольку распад  $H_2O_2$ , главным образом, определяют каталитические количества ионов металлов и солнечный свет, его скорость почти не зависит от исходной концентрации.

Скорость исчезновения  $H_2O_2$  часто определяется скоростью образования природных биогенных восстановителей или органических загрязнителей, которые окисляются пероксидом более эффективно, чем растворенным кислородом. Модель природной воды включает микроводорослевую биоту, которая участвует как в образовании  $H_2O_2$ , так и в его разрушении за счет био- и антропогенных восстановителей. Удаление из воды микроводорослей приводит к снижению скорости распада  $H_2O_2$ , а при введении концентрата водорослей из того же водоема скорость значительно возрастает. Введение в такую химико-биологическую систему ( $H_2O_2$  — микроводоросли — примеси ионов переходных металлов) загрязняющих

веществ сопровождается их быстрым окислением за счет  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов, возникающих при распаде  $\text{H}_2\text{O}_2$  [2]. Эффективность радикальных процессов самоочищения определяется балансом скоростей накопления в среде восстановителей и свободных радикалов в процессе разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то есть соотношением их стационарных концентраций: по анализу редокс-модели воды можно судить, в окисленном или восстановленном состоянии она находится.

Механизм самоочищения может быть представлен схемой (рис.1), показывающей участие в очищении водоемов металлов переменной валентности и пероксида водорода [3]:

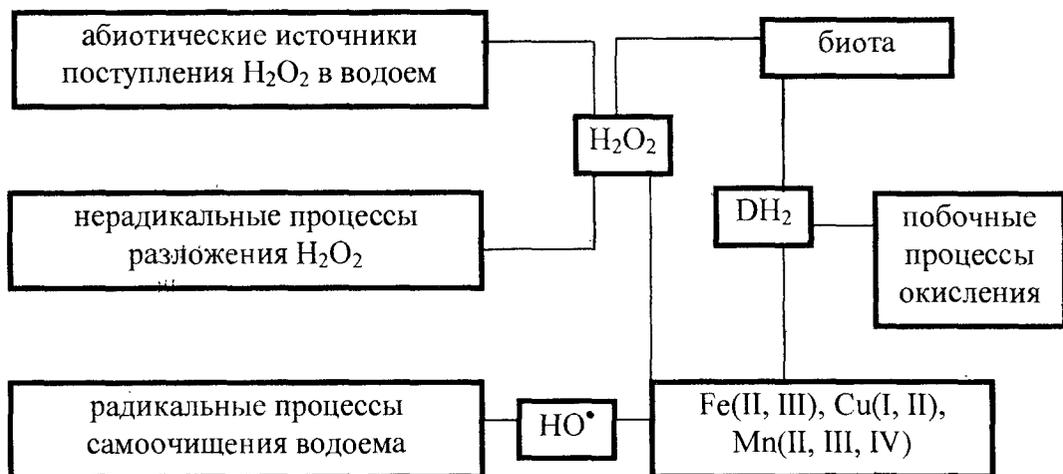


Рис.1. Схема самоочищения природных водоемов

Как видно из схемы, именно перекись водорода и восстановители различной природы влияют на существование биоты в водоемах. Контролируя содержание пероксида водорода в водной среде, в которой выдерживаются мальки рыб, можно предвидеть наступление редокс-токсической ситуации и своевременно принять меры по ее предотвращению. Простейший способ – добавки в природную воду перекиси водорода дает феноменальный результат: при 100% гибели мальков рыбы в водной среде, не содержащей перекиси водорода, наблюдается 100% выживаемость их, если искусственно поддерживать окислительное состояние среды. Особенно устойчивый эффект детоксикации достигается при добавлении перекиси водорода в присутствии ионов меди и железа как катализаторов процесса детоксикации. Ионы меди в концентрации 0,03-0,08 мг/л устраняют явление «цветения водоема», подавляя жизнедеятельность синезеленых водорослей [4].

Роль ионов железа в водных растворах, как активного катализатора сводится к инициированию распада перекиси водорода, а также к образованию комплексов промежуточной природы с органическими компонентами с их последующей деструкцией. Применение пероксида водорода совместно с ионами железа

позволяет при слабокислых значениях рН окислять 30-65% органических примесей бытовых сточных вод до  $\text{CO}_2$  на 98%. Перекись водорода применяется для очистки сточных вод от цианосодержащих примесей (акрилонитрила, пропилонитрила и ацетонитрила), а также вод, содержащих фенолы, цианиды, органические растворители и красители [5].

Значение рН естественных водоемов колеблется в пределах 7-8 ед. При данных значениях ионы железа(III) и меди(II) образуют нерастворимые гидроксиды, исходя из этого, распад пероксида водорода можно в первом приближении описать теориями гетерогенного катализа. Минерализация органических компонентов системы происходит под действием продуктов распада пероксида водорода. Первой стадией гетерогенного катализа является адсорбция органических компонентов, а также, в нашем случае, образование переходного комплекса  $\text{Me}^{n+} - \text{H}_2\text{O}_2$ . Вторая стадия представляет собой распад промежуточного комплекса с образованием радикалов, окисляющих органическую составляющую системы. Третья стадия – десорбция продуктов реакции.

Цель работы состояла в изучении влияния адсорбционных процессов с последующей деструкцией красителей трифенилметанового ряда. Данные красители выбраны в связи с тем, что они при любых значениях рН обладают устойчивой окраской, это позволяет использовать фотометрические методы анализа.

В качестве красителя использовался раствор бриллиантового зеленого, контроль которого осуществлялся с помощью спектрофотометра СФ-16 при 400 нм. В работе использовались растворы солей, содержащие ионы металлов (железа(III) и меди(II)) с концентрациями  $10^{-3}$  моль/л. Используемые растворы хлорида железа концентрированным гидроксидом натрия (для уменьшения влияния эффекта разбавления) доводились до рН 7,5; растворы сульфата меди до рН 9. Осадки гидроксидов металлов, обладающие развитой поверхностью, промывались и декантировались несколько раз дистиллированной водой [6]. Адсорбция красителя на гидроксидах меди и железа проводилась в течение 3 часов, для анализа отбирались пробы раствора над осадком. Потери раствора в результате отбора проб составили 15%. Адсорбция красителей трифенилметанового ряда, очевидно, может происходить как по ароматическому кольцу, так и по функциональным группам. Полученные результаты свидетельствовали, что до 50% красителя адсорбируется на поверхности  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и около 30% на  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Минерализацию красителя проводили с помощью пероксида водорода концентрацией  $10^{-2}$  моль/л. Катализатором распада перекиси водорода служил раствор хлорида железа(III) с рН 4,5. Измерения показателя цветности проводились в течение 6 часов через каждые 30 мин. В результате эксперимента была получена зависимость скорости разложения красителя (рис.2).

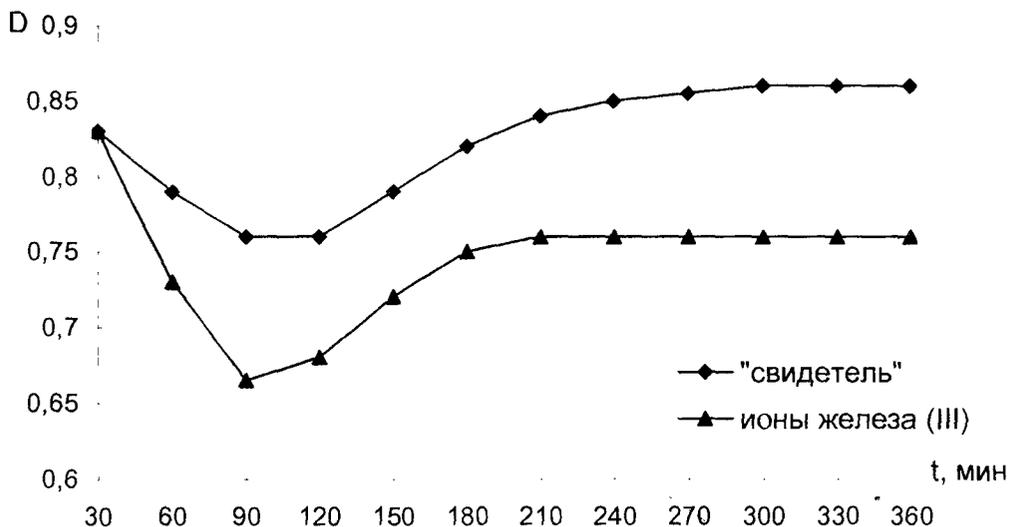


Рис. 2. Зависимость цветности раствора красителя от времени в системе хлорид железа (III) - пероксид водорода

В системе с ионами железа и «свидетеле» (растворе, в который не добавлены ионы катализатора) происходят различные процессы. Видно, что в системе с добавками пероксида водорода цветность через некоторое время (30 мин) начинает монотонно уменьшаться, затем процесс снижения прекращается и наблюдается возрастание оптической плотности. В «свидетеле» цветность красителя незначительно изменяется с последующим выходом практически на исходное значение. В то же время в системе с ионами железа абсолютные значения оптической плотности остаются в 1,5-2 раза ниже, что может говорить, во-первых, о трансформации хромофорных групп красителя  $[-N(C_2H_5)_2]$ ; во-вторых, о существовании определенной окислительной емкости введенной дозы катализатора, по мере исчерпания которой возобновляется процесс эвтрофикации. При очередном введении такой же концентрации катализатора закономерность изменения цветности красителя сохраняется. Обращает на себя внимание время индукционного периода, которое, очевидно, связано со временем образования и устойчивости переходного комплекса  $Fe^{3+} - H_2O_2$ .

По результатам проведенных исследований было установлено, что до половины загрязнителя органической природы из водной среды выводится за счет адсорбции на коллоидах гидроксокомплексов металлов переменной валентности. Ионы железа (III), как катализаторы разложения пероксида водорода, вносят большой вклад в деструкцию органических красителей, чем ионы меди(II). Степень конверсии красителей трифенилметанового ряда составляет 30%, что согласуется с литературными источниками.

**Список литературы**

1. Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 272 с.
2. Поруцкий Г.В. Биохимическая очистка сточных вод химических производств. – М.: Химия, 1975. – 213 с.
3. Богдановский Г.А. Химическая экология. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 237 с.
4. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г. Химия и жизнь воды. – Кишинев: Картя Молдовянескэ, 1989. – 128 с.
5. Карелин Я.А., Жуков Д.Д., Журов В.И. Очистка производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1973. – 200 с.
6. Лямина Л.И., Королькова Н.И. О некоторых свойствах гидроокиси железа // Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов: Под ред. М.Е.Позина. – М.-Л.: Наука, 1965. – С. 262-264.