

Курилець О.Г.¹, к.техн.н., доцент, Макидо О.Ю.², к.техн.н., ст.наук.сп.,
Хованець Г.І.², к.хім.н., ст.наук.сп., Васійчук В.О.¹, к.техн.н., доцент

ВИКОРИСТАННЯ ГЕТЕРОГЕННОЇ СИСТЕМИ ФЕНТОНА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ОРГАНОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

¹ Національний університет "Львівська політехніка", Львів,

² Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України, Львів

Ключові слова: гетерогенні системи Фентона, наноструктурований каталізатор, каталітичне окиснення, очищення молочних стоків, метиленовий синій (МС), хімічне споживання кисню (ХСК).

У зв'язку з обмеженою кількістю запасів прісної води на Землі (запас доступної прісної води на планеті становить всього 5–6 тис. м³ на душу населення) проблема охорони гідросфери невпинно загострюється, хоча для її вирішення людство прикладає чималих зусиль [1, 2]. Окремо слід відзначити проблему очищення стічних вод від органічних сполук, які особливо небезпечні для навколишнього середовища унаслідок комплексного впливу і непрогнозованості наслідків за рахунок кумулятивного ефекту (прогресуюче збільшення вмісту шкідливих сполук у кожній наступній ланці трофічного ланцюга) [2]. Серед таких забруднювачів чільне місце займають органічні барвники, які широко застосовують у різних галузях економіки та в побуті [3], а також стоки практично усіх харчових підприємств (молочні, оліє- та м'ясопереробні, пивні тощо) [4]. Якщо щорічне споживання підприємствами цієї галузі – приблизно 35,83 млн. м³ води, то стічних вод утворюється майже 10,57 млн. м³.

Забруднення стічних вод органічними барвниками та пігментами є серйозною проблемою через їхню токсичність та складність знебарвлення і розкладу [5]. Такі стоки можуть містити різну кількість забрудника: від концентрованих, що отримуються за самому виробництві, до слабokonцентрованих, що можуть спостерігатися у поверхневих водах [6]. Практично така сама градація стоків притаманна і для харчових виробництв.

Відомі методи фізико-хімічного очищення стічних вод [2] мають низку недоліків, серед яких основними можна назвати невисокий ступінь очищення, особливо щодо знебарвлення, та утворення значної кількості вологих осадів. Методи очищення стічних вод окиснювачами, реагентною відновно-окиснюючою, електрохімічною та електрокаталітичною деструкцією мають свої переваги (висока ефективність і простота), однак невисокий ступінь окиснення хімічно стійких органічних речовин, у результаті чого можливе утворення більш токсичних речовин, та складність апаратурного оформлення вимагають додаткового етапу доочищення та великих затрат енергії. Сорбційні методи хоч і позбавлені цих недоліків, однак обмеженість їх використання пов'язане, в першу чергу, через недостатню якість очищення у кислому і нейтральному середовищах (рН 2–7), яке притаманно багатьом стічним водам харчової галузі, зокрема молочних підприємств.

Крім того складність очищення молочних стічних вод зумовлена полідисперсним складом забруднень та поєднанням органічних, неорганічних розчин-

них і нерозчинних сполук, які утворюють стійкі колоїди та дисперсні системи. Зазвичай, такі стічні води неможливо очистити одним способом без комбінації різних методів та відповідного устаткування [7, 8], однак питання вилучення органічних забрудників не втратило актуальності. Аналіз представлених методів очищення стічних вод від органічних домішок для молочних стоків виявив, що відомі виробничі методи не вирішують повністю це питання. Наприклад, за допомогою реагентів-коагулянтів ступінь очищення може досягати $\approx 80\text{--}85\%$, а ХСК, що характеризує залишковий вміст органічних забруднювачів, становить близько $100\text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Такі схеми є не завершеними і потребують впровадження, як завершального етапу, тонкого доочищення стічних вод.

Необхідність тонкого доочищення обумовлена наявністю розчинених органічних домішок, які коагуляцією усунути не вдається. Можливим вирішенням цієї проблеми є використання методу Фентона із застосуванням каталізаторів на основі перехідних металів для повного окиснення органічних сполук. Цей метод базується на утворенні у результаті взаємодії H_2O_2 з іонами перехідних металів активних гідроксильних радикалів, які характеризуються високими окисними потенціалами (за різними літературними даними $2,73\text{--}3,06\text{ В}$) [9] та ініціюють радикальні ланцюгові реакції, що приводять до глибокого окиснення органічних сполук. Процес Фентона відбувається за атмосферного тиску та низьких температур (нижче $100\text{ }^\circ\text{C}$) за участі екологічного зеленого окисника - перекису водню, та каталізатора. Найбільш перспективними для цих процесів є гетерогенні каталізатори на основі перехідних металів, які здатні працювати в умовах, близьких до природних [10]. У таких гетерогенних каталітичних системах активні центри – атоми перехідних металів – знаходяться на поверхні каталізатора, що не обмежує доступ реагентів до них і одночасно спрощує процес вилучення каталізатора після завершення процесу [11].

Таким чином створення гетерогенних каталізаторів для систем Фентона, які б характеризувалися високою ефективністю, простотою виготовлення, експлуатації та можливістю багаторазового використання в процесах окиснення є актуальною проблемою. Нами розроблено і одержано каталізатора на основі перехідних металів з магніточутливим ядром для простоти вилучення його з реакційного середовища [12].

Схожість проблем очищення стічних вод від барвників та стоків молочних підприємств від органічних забрудників підводить до можливості рішення цих проблем методом каталітичного окиснення органічних речовин до двооксиду карбону [13].

В цій роботі представлені результати дослідження можливості використання гетерогенної системи Фентона для очищення стічних вод різного типу забруднення. Для цього каталітично-окисну дію створеного гетерогенного каталізатора перевіряли на модельних розчинах барвника метиленового синього (МС) та апробувували на молочних стоках.

Експериментальна частина

Одержання каталізатора

Для дослідження попередньо були синтезовані гетерогенні багатошарові каталізатори типу «ядро-оболонка». Особливістю цих каталізаторів є наявність ядра на основі фериту кобальту CoFe_2O_4 зі структурою шпінелі, який характеризується високими магнітними властивостями [14], що дає можливість проводити магнітну сепарацію каталізаторів з реакційної суміші. Для стабілізації магнітного ядра золь-гель методом проводилось осадження шару пористого SiO_2 , на якому проводили формування каталітичних

центрів з оксидів перехідних металів. Формування багатошарового каталізатора проводили за технологією [12].

Проведення процесу осадження за обраних технологічних умов дозволило отримати багатошарові частинки мікронного розміру з різним складом каталітичного шару: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MnO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$. Всі отримані композиції характеризуються магнітними властивостями, що дає можливість застосовувати магнітну сепарацію для їх вилучення з реакційного середовища.

Дослідження каталітичної активності синтезованих каталізаторів

Згідно теорії Тейлора активними центрами гетерогенного каталізатора на основі оксидів металів є поверхневі атоми кристалічної ґратки, які з певних причин займають положення вище середнього рівня поверхні. У таких кристалічних “вершинах” знаходяться атоми металів, які слабо зв’язані з кристалічною ґраткою і мають ненасичені зв’язки, і саме вони можуть утворювати проміжні реакційноздатні з’єднання. Поверхневі координаційно ненасичені іони перехідних металів у проміжних ступенях окиснення утворюють з молекулами реагентів активні комплекси, що і прискорює протікання каталітичної реакції в цілому. Таким чином, повнота перетворення органічної сполуки має в першу чергу залежати від природи каталізатора та кількості активних центрів на його поверхні.

Дослідження каталітичної активності синтезованих матеріалів проводили на модельному розчині метиленового синього (МС) із визначеною концентрацією, до якого додавали каталізатор та розчин пероксиду водню у визначеній пропорції.

Каталітичну активність композитів визначали за залишковою концентрацією барвника метиленового синього, для чого використовували спектрофотометр Spekol 11. Вимірювання проводили за довжини хвилі 620 нм. Ступінь каталітичної деструкції (P) метиленового синього визначали за зменшенням оптичної густини розчину, яка корелюється із концентрацією барвника у реакторі:

$$P = \frac{E_0 - E}{E_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де E_0 – початкова оптична густина розчину; E – поточне значення оптичної густини розчину.

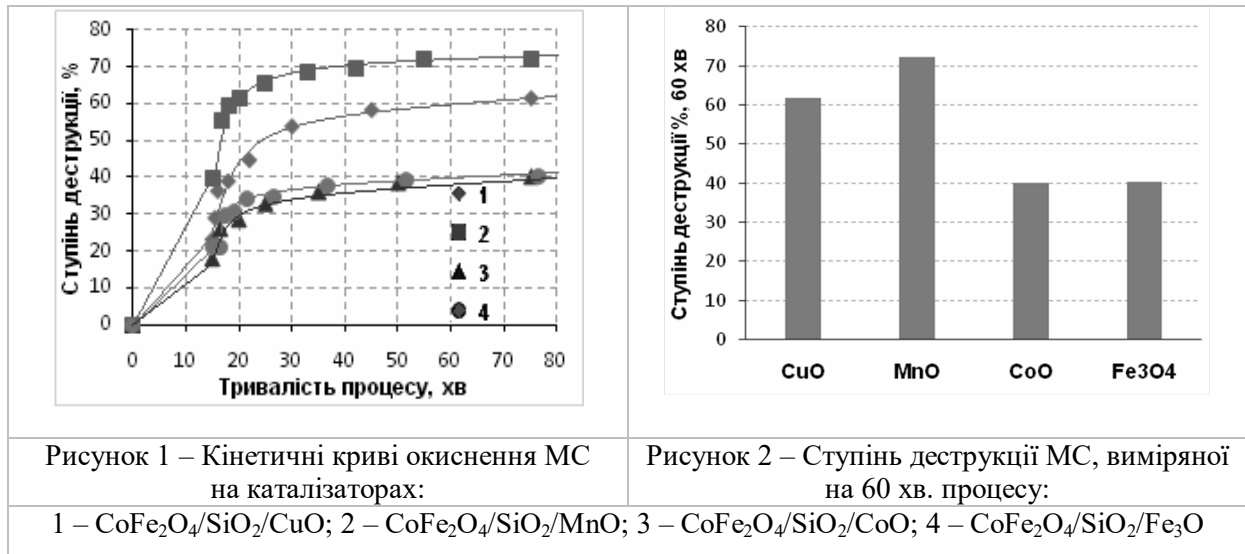
Дослідження впливу складу поверхневого каталітичного шару композитів на каталітичну активність проводили для зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MnO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Введення окисника (H_2O_2) відбувалося після 15 хв. перемішування каталізатора у розчині метиленового синього.

Як показали результати (рис. 1–2), найбільша повнота перетворення МС спостерігається для зразків на основі MnO та CuO (ступінь каталітичної деструкції за 60 хв. процесу складає 72 % та 62 %, відповідно), в той же час, як для зразків на основі CoO та Fe_2O_3 ця величина не перевищувала 40 %.

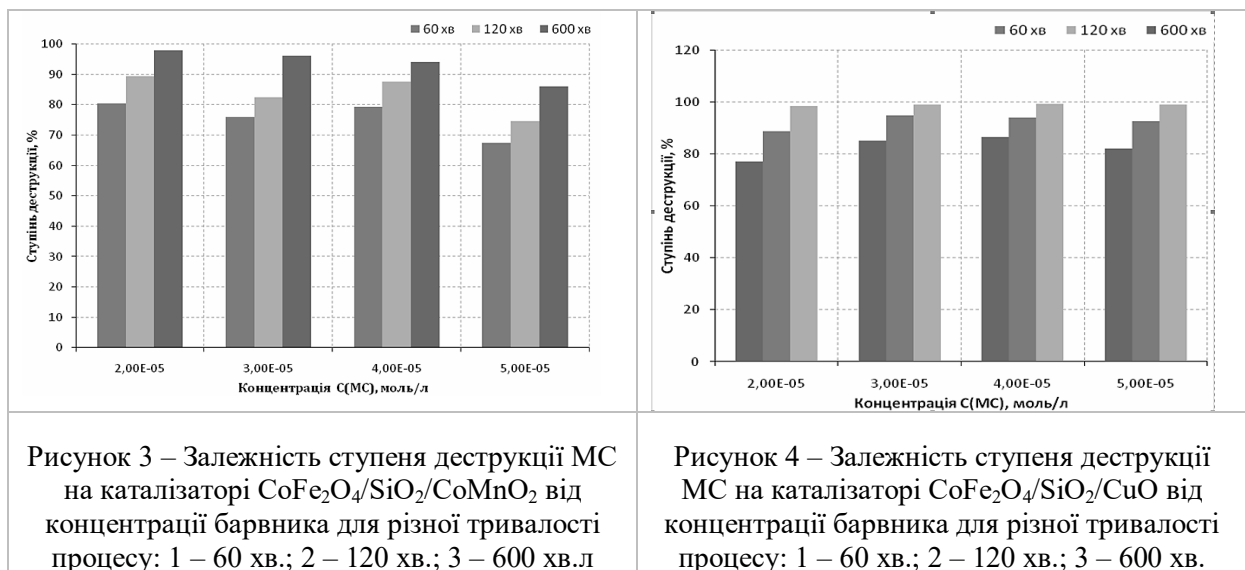
Однак для зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{MnO}$ після завершення процесу спостерігалось десорбція метиленового синього в кількості 15 % від початкового, що свідчить про нижчу каталітичну активність зразка. Для інших зразків залишкові кількості барвника у промивних водах практично не ідентифікувались.

Дослідження впливу концентрації барвника на повноту деструкції проводили для зразків каталізаторів $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ з однаковою кіль-

кiстю каталiзатора ($6 \cdot 10^{-5}$ моль осаджених оксидiв металiв у перерахунку на 10 мг композиту) та однаковою кiлькiстю окиснювача (0,3 мл H_2O_2 3 %). Концентрацiю розчину метиленового синього змiнювали вiд $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.



Як показали результати (рис. 3–4), характер залежностi активностi каталiзаторiв визначається iхнiм складом. Для каталiзаторiв на основi оксидiв кобальту та мангану ($CoFe_2O_4/SiO_2/CoMnO_2$) при зростаннi кiлькостi барвника спостерiгається сповiльнення процесу деструкцiї протягом всього процесу, а рiзниця у величинi ступеня деструкцiї мiж дослiдами досягає 16 % (рис. 3). У той же час для каталiзатора $CoFe_2O_4/SiO_2/CuO$ яскраво вираженої залежностi швидкостi протiкання процесу вiд кiлькостi барвника не спостерiгається (рис. 4). Ступiнь деструкцiї досягає 80 % для всiх концентрацiй вже на 60 хв., а подальше протiкання процесу приводить до повного окиснення барвника (ступiнь деструкцiї досягає 99 %) для всiх концентрацiй МС в розчинi.



При цьому збiльшення кiлькостi каталiзатора на основi $CoMnO_2$ у два рази хоча i наближає швидкiсть процесу окиснення до швидкостi процесу з каталiзатором на осно-

ві CuO , а величина деструкції зростає з 86 % до 95 %, але відповідної повноти окиснення все одно не спостерігається (рис. 5).

Така різниця в поведінці каталізаторів з різними перехідними металами свідчить про вплив природи каталізатора на його активність. Оскільки окисно-відновний потенціал даних металів суттєво відрізняється ($E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)} = 0,16\text{В}$, $E^0_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+})} = 1,81\text{В}$, $E^0_{(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})} = 1,51\text{В}$), то механізм процесу розкладу пероксиду водню має бути різним, що суттєво впливатиме на швидкість процесу та повноту окиснення барвника.

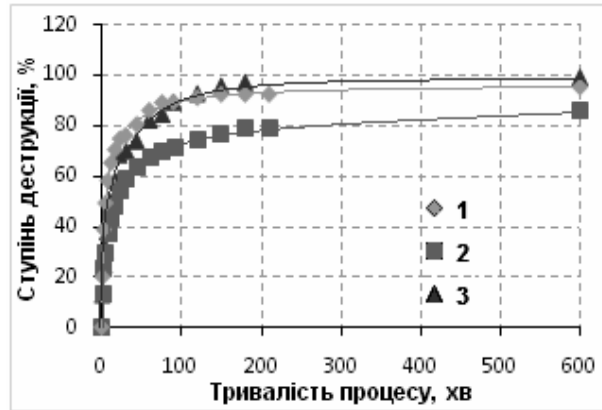
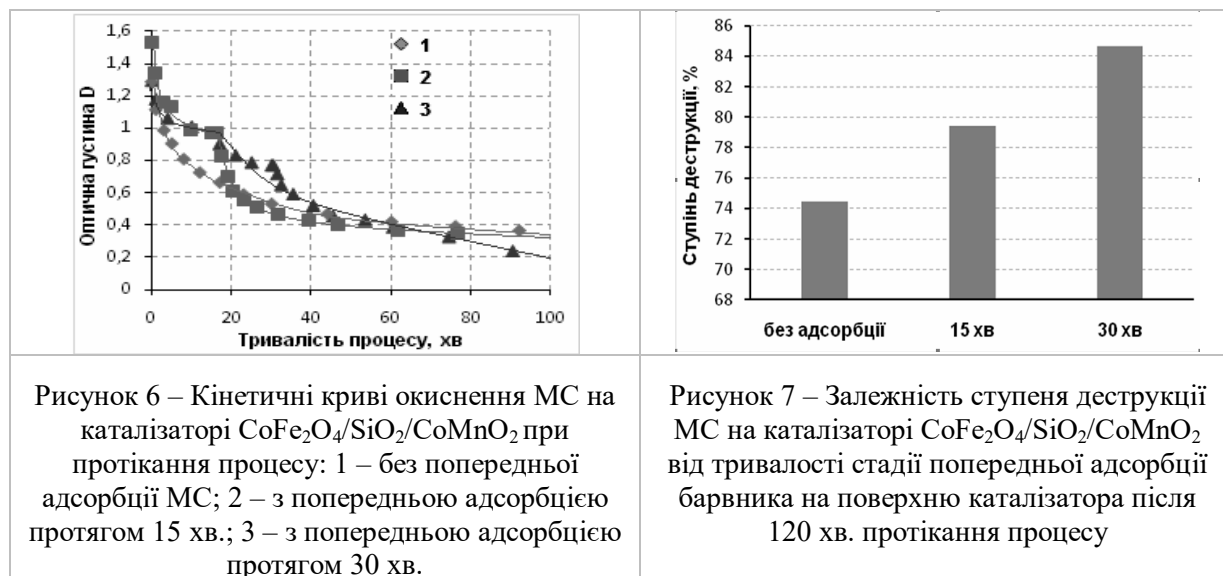


Рисунок 5 – Кінетичні криві окиснення МС ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) з різною кількістю каталізатора: 1 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ ($6 \cdot 10^{-5}$ моль CuO / 10 мг кат.); 2 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ ($6 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{CoO}+\text{MnO}$ / 10 мг кат.); 3 – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ ($12 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{CoO}+\text{MnO}$ / 10 мг кат.)

У гетерогенному каталізі однією з важливих стадій є стадія адсорбції реагентів на поверхню каталізатора для утворення з металом каталізатора проміжної сполуки. Тому попередня адсорбція реагентів на поверхні частинок каталізатора має прискорити процес утворення активного комплексу з подальшим протіканням реакції окиснення барвника. Для дослідження впливу попередньої адсорбції барвника на ефективність процесу окиснення окисник H_2O_2 додавали у реакційне середовище через певний проміжок часу після введення у розчин каталізатора при однакових решта умов. Дослідження проводили при концентрації метиленового синього в розчині $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, кількості окисника 0,3 мл H_2O_2 (3 %) та наважці каталізатора 10 мг. Кінетичні криві знебарвлення розчину метиленового синього представлені на рис. 6.

Як видно з одержаних результатів, адсорбційні властивості каталізатора позитивно впливають на процес окиснювальної деструкції МС, причому на повноту деструкції барвника впливає і тривалість адсорбції перед додаванням окисника у реактор. Так, величина ступеня деструкції барвника після 120 хв. процесу зростає в умовах попередньої адсорбції, при цьому на величину зростання впливає і тривалість адсорбції (відповідно 74 %, 79 % та 84 %) (рис. 7). Адсорбція барвника на поверхню каталізатора зменшує шлях гідроксил-радикалу до молекули органічної сполуки, зростає швидкість процесу і, відповідно, його ефективність. Так, при 30-хвилинній попередній адсорбції барвника ефективність процесу зростає на 13 % в порівнянні із процесом без попередньої адсорбції.



Можна зробити висновок, що попередня адсорбція барвника збільшує повноту окиснення метиленового синього у процесі Фентона, а величина ступеня деструкції залежить від тривалості стадії адсорбції.

Апробація катализатора на молочних стоках

Проводилось дослідження можливості використання синтезованого гетерогенного наноструктурованого магніточутливого катализатора на основі купрум оксиду у системі Фентона для тонкого очищення стоків молочних виробництв з метою повернення їх у виробництво для технічних або інших цілей.

Використання системи Фентона для очищення стічних вод молочних виробництв, до складу яких входить велика кількість органічних забруднювачів [14], є доцільним та перспективним. Однак, деякі автори [15] вказують, що для системи Фентона лімітуючою стадією процесу окиснення за умови гетерогенного каталізу є нестача кисню у реакційному середовищі для проходження проміжних реакцій. Тому для проведення дослідження був вибраний апарат барботажного типу – фільтр Шотта, через який із заданою продуктивністю пропускали повітря. Подавання повітря через скляний фільтр вирішувало одразу дві задачі: введення кисню у реакційну зону, а також ефективно перемішування реакційної гетерогенної суміші. Крім того, метою подачі повітря у систему була спроба часткового заміщення окисника – перекису водню – киснем повітря, що може привести до здешевлення процесу окиснення.

Система для дослідження, що включає в себе молочні стоки та реактив Фентона на основі гетерогенного катализатора та повітря, є складною гетерогенною системою, яка містить рідку, тверду та газоподібну фазу. Такий процес окиснення є багатостадійним і супроводжується утворенням проміжних сполук та частинок.

Дослідження проводили на імітаті молочних стоків, який готували з сухого молока (ГОСТ 10970-87). Досліджувані молочні стоки об'ємом 50 мл вносили у реактор (фільтр Шотта), куди додавали катализатор та H_2O_2 . Маса катализатора становила 0,139 г ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$, з вмістом $\text{CuO} - 7,5 \cdot 10^{-4}$ моль). Повітря подавали після внесення всіх реактивів, задану витрату повітря встановлювали після стабілізації пінного шару розчину ($h = 1-2$ см). Перекис водню у систему вводили у кількості, еквівалентній кількості вмісту органічних речовин у молочних стоках. Витрата повітря, яке барботували через розчин, становила 250 мл/хв.

Реакційну суміш до, після і в процесі перебігу процесу аналізували на вміст органічних забруднювачів за ХСК, на вміст H₂O₂, окисно-відновний потенціал (ОВП), вміст кисню та рН середовища.

При проведенні процесу окиснення молочних стоків з додаванням каталізатора CoFe₂O₄/SiO₂/CuO у системі «молочні стоки : O₂ : CoFe₂O₄/SiO₂/CuO : H₂O₂» ступінь окиснення органічних забруднювачів досягає 63 % за 2 год. процесу (табл. 1).

Отримані результати свідчать про достатню ефективність процесу окиснення, що дає можливість повернення очищених стоків на виробництво.

Таблиця 1 – Система «молочні стоки – CoFe₂O₄/SiO₂/CuO – O₂– H₂O₂»

№	τ, хв	ХСК, мгО ₂ / дм ³	ОВП, mV	O ₂ , %	рН	СН ₂ О ₂ , г/дм ³	ХСК _{реал.} мгО ₂ / дм ³	α, %
1	0	109,44	300	54,7	7,30	2,98	108,04	0
2	30	123,12	389	65,4	4,06	3,40	121,52	-12
3	60	246,24	368	69,8	4,25	3,23	244,72	-126
4	90	82,08	349	69,3	4,17	2,55	80,88	25
5	120	41,04	388	75,1	3,85	3,23	39,52	63

Але у досліджуваній системі чітко прослідковується екстремальний характер зміни величини ХСК. Після додавання у систему пероксиду водню спостерігається зростання значення величини ХСК, яка набуває свого максимуму на 60 хв. процесу, після чого спостерігається її зменшення до 63 %.

Таку аномалію можна пояснити тим, що при проведенні аналізу на ХСК реагент (калію дихромат) витрачається не тільки на окиснення органічних сполук у розчині, а й на окиснення перекису водню, введеного у систему. Окиснення протікає за реакцією:



Для визначення реального значення ХСК систему проаналізували на вміст H₂O₂ (або інших окисних компонентів) за йодометричною методикою. Виявили, що у системі через 30 хв. після введення пероксиду водню спостерігається зростання його концентрації, яка до кінця процесу практично не змінюється. Це може свідчити про появу додаткової кількості окисних сполук, які мають компенсувати витрати H₂O₂ на окиснення органічних компонентів. Зростання ОВП вказує на окисне середовище очищених стоків, що повністю узгоджується з попереднім твердженням. Зниження рН середовища ймовірно пов'язане з впливом каталізатора або H₂O₂ на воду з утворення активних гідроксильних радикалів, які використались на знешкодження органічних забрудників.

Вцілому апробація нового каталізатора для очищення молочних стоків виявила позитивний результат. Доцільно продовжувати дослідження механізму дії та розроблення технології тонкого доочищення таких та схожих стоків.

Висновки

– наноструктуровані каталізатори типу «ядро-оболонка» на основі оксидів перехідних металів для системи Фентона можуть бути використані для окиснення барвників за допомогою зеленого окиснювача – пероксиду водню;

– ступінь деструкції барвника залежить від складу каталізатора, співвідношення концентрацій каталізатора та барвника та наявності попередньої стадії адсорбції барвника;

– досліджуваний каталізатор $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ є ефективним для тонкого очищення стічних вод молочної промисловості;

– у процесі очищення каталізатором $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ утворюються активні окисні сполуки, які відчутно інтенсифікують процес

– низькі значення залишкового ХСК_{зал} дозволяють стверджувати, що стічні води молочних виробництв після каталітичного доочищення з використанням нового каталізатора можуть бути повернуті в технологічний процес, що є перспективним для реалізації замкнутих за водою технологічних схем.

Література

1. Стадник М.Є. Прісноводна безпека: суть, загрози та способи їх подолання // Наук. вісн. Льв. держ. ун-ту вн. справ: Серія економ., 2010, 2, С. 145–155.

2. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами: підручник / під ред. Астреліна І.М., Ратнавіри Х. // Проект «Водна Гармонія», К.: Ніка-центр, 2015. 614 с.

3. Gusmão K.A.G., Gurgel L.V.A., Melo T.M.S., Gil L.F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions-kinetic and equilibrium studies // *Dyes and Pigments*, 2012, 92 (3), P. 967–974.

4. Благодарная Г., Шевченко А., Лунин С. Анализ методов очищения высококонцентрированных сточных вод предприятий пищевой промышленности. / Ком-ное хоз-во городов: науч.-техн. сб. К.: Техника, 2010, Вып. 93. С. 176–182.

5. Ali A.F., Kovo A.S., Adetunji S.A. Methylene blue and brilliant green dyes removal from aqueous solution using agricultural wastes activated carbon // *J. Encapsul. and Adsorp. Sci.*, 2017, 7 (2), P. 95–107.

6. Леськів Г.З. Очищення стічних вод від барвників шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах: дис. канд. техн. наук / НУ «Львівська політехніка», Львів, 2008. 123 с.

7. Шестопапов О.В., Гетта О.С., Рикусова Н.І. Сучасні методи очищення стічних вод харчової промисловості // *Екол. науки*, 2019, 2 (25), С. 20–27.

8. Thomas N., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances // *J. Hazard. Mater.* 2021, 404, Part B, 74 p.

9. Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D. et al. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs // *Desalination*, 257 (1–3), 2010, P. 22–29.

10. Makido, O., Khovanets, G., Kochubei, V., Yevchuk, I. Nanostructured magnetically sensitive catalysts for the fenton system: obtaining, research, application // *Chemistry and Chemical Technology*, 2022, 16(2), pp. 227–236.

11. Atalay S., Ersöz G. Novel Catalysts in Advanced Oxidations of Organic Pollutants. Spring. Int. Publish., 2016. 60 p.

12. Найден Е.П., Журавлев В.А., Итин В.И., Терехова О.Г., Магаева А.А., Иванов Ю.Ф. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков ок-

сидных ферримагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем // Физика твердого тела, 2008, Вып. 5, 50, С. 857–863.

13. Shuiping Li, Huajun Zhu, Guilong Xu, Qing Lin, et al. / Synthesis and characterization of mesoporous carbon spheres Materials Science-Poland, 37(4), 2019, pp. 585–589.

14. Гивлюд А.М. Моніторинг забруднення стічних вод молокопереробних підприємств // Вісник НУ «ЛП». Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2014, № 787, С. 301–305.

15. Litter M.I., Slodowicz M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials // Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2017, 20(1), Article number: 20160164.

Bibliography (transliterated)

1. Stadnyk M.Ie. Prsnovodna bezpeka: sut, zahrozy ta sposoby yikh podolannia // Nauk. visn. Lv. derzh. un-tu vn. sprav: Serii ekonom., 2010, 2, P. 145–155.

2. Fyzyko-khimichni metody ochyshchennia vody. Keruvannia vodnymy resursamy: pidruchnyk / pid red. Astrelina I.M., Ratnaviry Kh. // Proekt «Vodna Harmoniia», K.: Nika-tsentr, 2015. 614 p.

3. Gusmão K.A.G., Gurgel L.V.A., Melo T.M.S., Gil L.F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions-kinetic and equilibrium studies // Dyes and Pigments, 2012, 92 (3), P. 967–974.

4. Blahodarnaia H., Shevchenko A., Lunyn S. Analyz metodov ochyshchennia vysokokontsen-tryrovannykh stochnykh vod predpriaty pyshchevoi promyshlennosti. / Kom-noe khoz-vo horodov: nauch.-tekh. sb. K.: Tekhnika, 2010, Выр. 93. P. 176–182.

5. Ali A.F., Kovo A.S., Adetunji S.A. Methylene blue and brilliant green dyes removal from aqueous solution using agricultural wastes activated carbon // J. Encapsul. and Adsorp. Sci., 2017, 7 (2), P. 95–107.

6. Leskiv H.Z. Ochyshchennia stichnykh vod vid barvnykiv shliakhom adsorbtsii na pryrodnykh dyspersnykh sorbentakh: dys. kand. tekhn. nauk / NU «Lvivska politehnika», Lviv, 2008. 123 p.

7. Shestopalov O.V., Hetta O.S., Rykusova N.I. Suchasni metody ochyshchennia stichnykh vod kharchovoi promyslovosti // Ekol. nauky, 2019, 2 (25), P. 20–27.

8. Thomas N., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances // J. Hazard. Mater. 2021, 404, Part B, 74 p.

9. Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D. et al. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs // Desalination, 257 (1–3), 2010, P. 22–29.

10. Makido, O., Khovanets, G., Kochubei, V., Yevchuk, I. Nanostructured magnetically sensitive catalysts for the fenton system: obtaining, research, application// Chemistry and Chemical Technology, 2022, 16(2), pp. 227–236.

11. Atalay S., Ersöz G. Novel Catalysts in Advanced Oxidations of Organic Pollutants. Spring. Int. Publish., 2016. 60 p.

12. Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Ytyn V.Y., Terekhova O.H., Mahaeva A.A., Yvanov Yu.F. Mahnytnye svoistva y parametry struktury nanorazmernykh poroshkov oksy-dnykh ferrymahnytykov, poluchennykh metodom mekhanokhymycheskoho synteza yz so-levykh system // Fyzyka tverdoho tela, 2008, Выр. 5, 50, P. 857–863.

13. Shuiping Li, Huajun Zhu, Guilong Xu, Qing Lin, et al. / Synthesis and characterization of mesoporous carbon spheres *Materials Science-Poland*, 37(4), 2019, pp. 585–589.

14. Нувліуд А.М. Мониторинг забруднення стічних вод молочнопереробних підприємств // *Вісник НУ «ЛП». Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 2014, № 787, Р. 301–305.

15. Litter M.I., Slodowicz M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials // *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2017, 20(1), Article number: 20160164.

УДК 628.358; 544.478-03

Курилець О.Г., к.техн.н., доцент, Макидо О.Ю., к.техн.н., ст.наук.сп.,
Хованець Г.І., к.хім.н., ст.наук.сп., Васійчук В.О., к.техн.н., доцент

ВИКОРИСТАННЯ ГЕТЕРОГЕННОЇ СИСТЕМИ ФЕНТОНА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ОРГАНОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

Зі зростанням населення Землі проблема дефіциту чистої води стає глобальною. І для виживання людству необхідно суттєво зменшувати обсяги шкідливих стічних вод, які забруднюють довкілля. Великої шкоди навколишньому середовищу завдають стоки, забруднені органічними речовинами, зазвичай утворені виробництвами барвників та харчовою промисловістю.

Теоретично обґрунтовано доцільність каталітичного окиснення для очищення органічними стоками. Як каталізатори запропоновано використовувати нові наноструктуровані композити типу «ядро-оболонка» на основі оксидів перехідних металів ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$) для системи Фентона. Окисником у цій системі обрано H_2O_2 , який використовують у «зелених технологіях».

Досліджено, що ступінь деструкції барвника метиленового синього (МС) залежить від складу каталізатора, співвідношення концентрацій каталізатора і барвника та наявності попередньої стадії адсорбції барвника.

Досліджуваний каталізатор апробований на імітатах молочних стоків. Дослідження проводили у апараті барботажного типу (фільтр Шота). Для системи «молочні стоки – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ » ступінь очищення молочних стоків становлять 63 %, а залишкове значення ХСК – 39,52 мг O_2 /дм³. Встановлено, що у процесі очищення каталізатором $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ утворюються активні окисні сполуки, які відчутно інтенсифікують процес.

Таким чином, є підстави стверджувати про перспективність розроблення високоефективної технології каталітичного окиснення у системі Фентона для очищення стоків, які містять органічні забрудники. А одержані результати та зроблені висновки про технологічну доцільність використання у ролі каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ можуть знайти практичне застосування для реалізації замкнених за водою технологічних схем і в інших технологіях водоочищення стоків, зокрема харчових виробництв.

Ключові слова: гетерогенні системи Фентона, наноструктурований каталізатор, каталітичне окиснення, очищення молочних стоків, метиленовий синій (МС), хімічне споживання кисню (ХСК).

Курилец О.Г., к.техн.н., доцент, Макидо Е.Ю., к.техн.н., ст.науч.сотр.,
Хованец Г.И., к.хим.н., ст.науч.сотр., Васийчук В.А., к.техн.н., доцент

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ ФЕНТОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

С ростом населения на Земле проблема дефицита чистой воды становится глобальной. И для выживания человечеству необходимо существенно уменьшать объемы вредных сточных вод, которые загрязняют окружающую среду. Большой вред природе наносят сточные воды, загрязненные органическими веществами, которые обычно образуются производства красителей и пищевой промышленности.

Теоретически обоснована целесообразность каталитического окисления для очистки органосодержащих стоков. В качестве катализаторов предлагается использовать новые наноструктурированные композиты типа «ядро-оболочка» на основе оксидов переходных металлов ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$) для системы Фентона. Окислителем в этой системе выбран H_2O_2 , который используется в «зеленых технологиях».

Исследовано, что степень деструкции красителя метиленового синего (МС) зависит от состава катализатора, соотношения концентраций катализатора и красителя а также наличия предварительной стадии адсорбции красителя.

Исследуемый катализатор апробирован на имитатах молочных стоков. Исследование проводилось в аппарате барботажного типа (фильтр Шота). Для системы «молочные стоки – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ » степень очистки молочных стоков составляет 63 %, а остаточное значение ХПК – 39,52 $\text{mgO}_2/\text{л}$. Установлено, что в процессе очистки катализатором $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ образуются активные окислительные соединения, которые ощутимо интенсифицируют процесс.

Таким образом, есть основания утверждать о перспективности разработки высокоэффективной технологии каталитического окисления в системе Фентона для очистки стоков, содержащих органические загрязнители. А полученные результаты и выводы о технологической целесообразности использования в качестве катализатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ могут найти практическое применение для реализации закрытых за водой технологических схем, а также в других технологиях водоочистки стоков, в частности для пищевых производств.

Ключевые слова: гетерогенные системы Фентона, наноструктурированный катализатор, каталитическое окисление, очистка молочных стоков, метиленовый синий (МС), химическое потребление кислорода (ХПК).

Kurylets O.H., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Makido O.Yu.,
Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Khovanets' G.I., Candidate of Chemical
Sciences, Senior Researcher, Vasiychuk V.O., Candidate of Technical Sciences, Associate
Professor

APPLICATION OF FENTON'S HETEROGENEOUS SYSTEM FOR THE TREATMENT OF ORGANIC-CONTAINING WASTEWATER

With the growth of the Earth's population, the problem of the shortage of clean water is becoming global. And for the survival of humanity, it is necessary to significantly reduce

the amount of harmful wastewater that pollutes the environment. Wastewater polluted with organic substances, usually produced by the production of dyes and the food industry, causes great damage to the environment.

The expediency of catalytic oxidation for the treatment of organic-containing effluents has been theoretically substantiated. As a catalyst, it is proposed to use new nanostructured composites of the «core-shell» type based on transition metal oxides ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$) for the Fenton system. The oxidizing agent in this system is H_2O_2 , which is used in «green technologies».

It was investigated that the degree of destruction of the dye methylene blue (MB) depends on the composition of the catalyst, the ratio of the concentrations of the catalyst and dye, and the presence of a preliminary stage of dye adsorption.

The investigated catalyst was tested on simulated dairy wastewater (SDW). The research was carried out in a barbotage-type apparatus (Schott filter). For the system «dairy wastewater – $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ », the degree of dairy wastewater treatment is 63 %, and residual COD value is $39,52 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. It was established that in the process of purification by the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ catalyst, active oxidizing compounds are formed, which significantly intensify the process.

Thus, there are reasons to assert that the prospect of developing a highly efficient catalytic oxidation technology in the Fenton system for the treatment of wastewater containing organic pollutants. And the results obtained and the conclusions drawn about the technological feasibility of using $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CuO}$ as a catalyst can find practical application for the implementation of technological schemes closed behind water and in other wastewater treatment technologies, in particular food production.

Keywords: heterogeneous Fenton systems, nanostructured catalyst, catalytic oxidation, dairy wastewater treatment, methylene blue (MB), chemical oxygen demand (COD).