

УДК 542.943-92

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ЦИАНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цыбикова Б.А., Батоева А.А.

ФГБУН «Байкальский институт природопользования» СО РАН, Улан-Удэ,

e-mail: abat@binm.bscnet.ru, belegmats@mail.ru

Изучены основные кинетические закономерности фотохимического окисления устойчивых цианистых соединений, на примере гексацианоферратов, комбинированной обработкой сочетанием прямого фотолиза с персульфатом (окислительная система $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$), пероксидом водорода (окислительная система $\{\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2\}$). Показана возможность реализации процессов окисления в широком диапазоне pH среды. По удельной энергоэффективности, скорости и продолжительности процесса обработки рассматриваемые окислительные системы можно выстроить в следующий ряд $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} > \{\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2\} > \{\text{УФ}\}$. Увеличение эффективной деструкции гексацианоферратов в комбинированной системе $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ обусловлено высокой окислительной способностью сульфатных анион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$, образующихся вследствие фотолиза персульфата и его диспропорционирования ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , выделившимися при деструкции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, а также образованием дополнительного количества $\cdot\text{OH}$ радикалов в результате взаимодействия $\text{SO}_4^{\cdot-}$ с водой. Использование комбинированного метода обработки $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ целесообразно для применения в области очистки цианидсодержащих сточных и оборотных вод различных производств.

Ключевые слова: цианистые соединения, гексацианоферраты, фотохимическое окисление, фотолиз, пероксид водорода, персульфат, пероксид водорода, доза излучения

PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF STABLE CYANIDE COMPOUNDS

Tsybikova B.A., Batoeva A.A.

Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, e-mail: abat@binm.bscnet.ru, belegmats@mail.ru

Studied the main kinetic regularities of photochemical oxidation of stable cyanide compounds, an example hexacyanoferrate, combined treatment with a combination of direct photolysis persulfate (oxidizing system $\{\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$), and hydrogen peroxide (oxidizing system $\{\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2\}$). The possibility of realization of oxidation processes in a wide range of pH was shown. In the energy efficiency, rate of destruction and duration of the treatment process considered oxidation systems can rank $\{\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\} > \{\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2\} > \{\text{UV}\}$. The increase in the effective destruction of hexacyanoferrate by combined $\{\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ due to high oxidative ability of sulfate anion radicals $\text{SO}_4^{\cdot-}$, formed as a result of photolysis persulfate and disproportionation by ions Fe^{3+} and Fe^{2+} , released in the destruction of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, and generation of additional $\cdot\text{OH}$ radicals by reacting with water $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Using a combined method of treatment $\{\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ is suitable for use in the field of purification of cyanide-containing waste water and recycled water of different industries.

Keywords: cyanides, hexacyanoferrates, photochemical oxidation, photolysis, persulfate, hydrogen, peroxide, radiation dose

Цианиды, несмотря на высокую токсичность и стоимость реагента цианистого натрия, по-прежнему широко используются в промышленности: ежегодно более 1 млн тонн этого вещества идет для нанесения гальванопокрытий, переработки металлов, производства органических химикатов, пластика и др. Так, высокотоксичные цианистые соединения присутствуют в промышленных стоках значительного числа рудообогатительных фабрик, гальванических цехов, металлургических и металлообрабатывающих заводов, газогенераторных станций, газовых и коксохимических производств [4]. Для обезвреживания указанных стоков по-прежнему широко используются методы с использованием «экологически не-безопасных» или «экологически грязных» реагентов окислителей – гипохлориты, хлорная известь, жидкий хлор, сернистый газ и т.д. [3, 12, 14]. В связи с этим приори-

тетной целью экологизации производств в аспекте охраны окружающей природной среды является разработка и внедрение малоотходных технологий, формирование замкнутых технологических циклов, а также разработка и внедрение экологически безопасных технологий обезвреживания образующихся высокотоксичных стоков.

Проблема переработки жидких технологических цианидсодержащих стоков может быть решена с использованием перспективных комбинированных окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes – AOPs), в основе которых лежат реакции окислительной деструкции, инициированные генерируемыми *in situ* активными формами кислорода – высокореакционными кислородсодержащими радикалами [7, 8]. Для генерирования свободных радикалов широко используется комбинация экологобезопасных окислителей с физическим воз-

действием (ультрафиолетовое излучение, ультразвук) или с катализаторами (металлы переменной валентности, TiO_2) [1, 10].

В последнее десятилетие из AOPs наибольее интенсивно применяются фотохимические методы с использованием экологически безопасных окислителей и/или катализаторов [15]. В качестве первичных окислителей при реализации AOP-процессов все чаще используются неорганические пероксокосоединения (пероксид водорода, персульфаты), поскольку они являются источниками для образования вторичных более мощных и высокореакционноспособных окислителей – гидроксильных $\cdot OH$ и сульфатных анион-радикалов SO_4^{2-} . Для проведения фотохимических процессов применяют различные источники излучения (от коротковолновой УФ до инфракрасной области). На практике в качестве источников УФ-излучения широкое распространение получили ртутные газоразрядные лампы. Использование УФ-излучения получает все большее распространение для деструкции токсичных загрязнителей различной природы, в том числе и для обезвреживания цианистых соединений [9]. Ранее было использовано УФ-излучение в сочетаниях с пероксидом водорода, с катализатором TiO_2 для деструкции устойчивых цианистых соединений, в том числе и гексацианоферратов [8, 11, 13]. Исследования деструкции устойчивых цианистых соединений с помощью ультрафиолетового излучения в комбинации с персульфатом ранее не проводились.

Целью настоящей работы явилось исследование фотохимического окисления устойчивых цианистых соединений, на примере гексацианоферратов, с применением УФ-излучения в присутствии экологически безопасного окислителя персульфата, его сравнительная оценка с уже известным способом использования пероксида водорода и разработка энергоэффективного комбинированного метода обезвреживания высокотоксичных сточных вод, содержащих устойчивые цианистые соединения.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования выбраны гексацианоферраты $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$, поскольку являются одними из наиболее устойчивых ($K_{sp} = 1 \cdot 10^{-35}$, $1 \cdot 10^{-42}$ соответственно) цианистых соединений. Исследования фотохимических превращений гексацианоферратов проводили на модельных водных растворах $K_3[Fe(CN)_6]$ с начальной концентрацией 100 мг/л (0,47 ммоль \cdot л $^{-1}$), приготовленных на дистиллированной воде ($\chi = 2$ мкСм/см). В работе использовали реагенты (гексацианоферрат калия, пероксид водорода, персульфат калия) марки «х.ч.». Содержание гексаци-

аноферратов контролировали стандартным фотометрическим методом на фотометре КФК-3 [5]. Значения величин pH контролировали на универсальном иономере pH 150M [6]. Для подщелачивания растворов использовали 0,1 N раствор NaOH.

Исследования основных кинетических закономерностей фотохимического окисления $K_3[Fe(CN)_6]$ с использованием разных окислительных систем ($\{U\}$, $\{S_2O_8^{2-}\}$, $\{U\}$, $\{H_2O_2\}$) осуществляли в проточном трубчатом фотопрессоре с термостатированием (25°C). Объем обрабатываемого раствора составлял 300 мл, скорость циркуляции $v = 0,5$ –0,6 л/мин. В качестве источника УФ излучения использовали ртутную газоразрядную лампу высокого давления ДРТ-400 с полихроматическим спектром излучения с максимумом лучистого потока при 365 нм, интенсивностью излучения 1,88 мВт/см 2 , которую определяли актинометрическим методом с ферриоксалатом калия [2].

Результаты исследования и их обсуждение

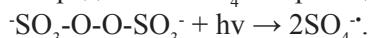
На первом этапе проведено сравнительное исследование кинетики окисления гексацианоферратов при прямом фотолизе и комбинированной обработке сочетанием прямого фотолиза с окислителями ($S_2O_8^{2-}$, H_2O_2) (рис. 1).

Так, скорость окисления $K_3[Fe(CN)_6]$ при прямом фотолизе составила $W_0 = 3 \times 10^{-5}$ М \times мин, в то время как при комбинированной УФ обработке в присутствии H_2O_2 (окислительная система УФ/ H_2O_2) за счет дополнительного образования $\cdot OH$ радикалов вследствие диспропорционирования пероксида водорода по реакции

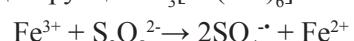


значение W_0 увеличилось в 1,7 раза – $5,2 \times 10^{-5}$ М \times мин. При сочетании же прямого фотолиза с $S_2O_8^{2-}$ наблюдали почти трехкратное увеличение начальной скорости до $8,7 \cdot 10^{-5}$ М \times мин и фиксировали полную деструкцию $K_3[Fe(CN)_6]$ через 90 мин экспозиции.

Увеличение эффективности окисления гексацианоферратов в присутствии персульфата обусловлено высокой окислительной способностью образующихся сульфатных анион-радикалов SO_4^{2-} по реакции



При этом необходимо учитывать образование дополнительного количества SO_4^{2-} в результате диспропорционирования персульфата ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , выделившимися при деструкции $K_3[Fe(CN)_6]$:



а также $\cdot OH$ в результате взаимодействия SO_4^{2-} с водой:



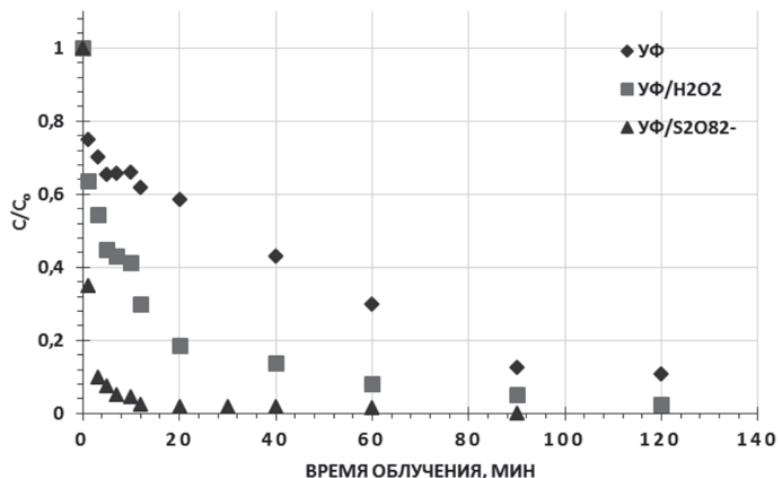


Рис. 1. Кинетические зависимости фотохимического окисления гексацианоферратов.
 $[K_3[Fe(CN)_6]_0 = 0,47 \text{ mM}$, $[S_2O_8^{2-}]_0 = [H_2O_2]_0 = 4,7 \text{ mM}$, $pH_{\text{uox}} = 6,2$

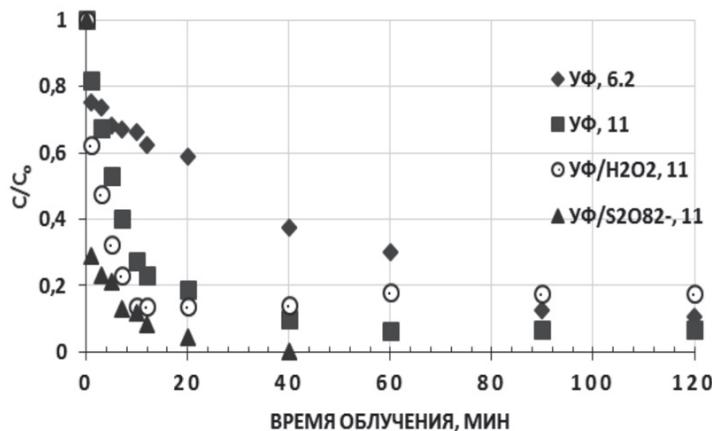


Рис. 2. Кинетические зависимости окисления $K_3[Fe(CN)_6]$ при различных pH .
 $[K_3[Fe(CN)_6]_0 = 0,47 \text{ mM}$, $[S_2O_8^{2-}]_0 = [H_2O_2]_0 = 4,7 \text{ mM}$

Кроме этого, известно, что окислительная система $\{S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}\}$ из-за сходства механизмов относится к Фентон-подобным системам.

Таким образом, можно заключить, что фотохимическое окисление с использованием окислителей – $S_2O_8^{2-}$ и H_2O_2 ведет к глубокой конверсии исходного вещества, к снижению продолжительности обработки, что целесообразно для применения в области очистки сточных и оборотных вод различных производств. При этом окислительная система $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\}$ более эффективна, чем $\{\text{УФ}/H_2O_2\}$. Сульфатные анион-радикалы являются реальной альтернативой гидроксильным радикалам, так как обладают более

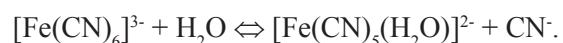
высоким окислительно-восстановительным потенциалом ($E_{H_2O_2}^0 = 1,77 \text{ В}$, $E_{S_2O_8^{2-}}^0 = 2,5 - 3,1 \text{ В}$), высокой реакционной способностью к большинству загрязнителей окружающей среды, по сравнению с пероксидом водорода имеют меньшую чувствительность к pH , а источники их образования, соли персульфаты, являются твердыми веществами, не теряющими своей активности длительное время, легко дозируются, что весьма удобно при использовании в технологиях обезвреживания.

Показатель кислотности среды pH является основным регулируемым параметром, существенно влияющим на эффективность протекания окислительных процессов. Из-

вестно, что цианидсодержащие сточные воды (СВ) гальванических цехов имеют pH среды в достаточно широком интервале от 2,8 до 11,5, а СВ и оборотные растворы золотоизвлекательных фабрик – 10–11. На примере модельных водных растворов гексацианоферратов рассмотрены прямой фотолиз и фотохимическое окисление с использованием окислительных систем – $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ и $\{\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2\}$ при повышенных значениях pH. На рис. 2 представлены кинетические зависимости фотохимического окисления гексацианоферратов при pH = 11.

Полученные данные подтверждают эффективность комбинированных окислительных систем в щелочной среде. Причем действие окислительной системы $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ также более эффективно по сравне-

нию с $\{\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2\}$. Кроме того, по возрастающей остаточной концентрации исходного вещества установили, что в присутствии H_2O_2 процесс фотохимической деструкции $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при pH 11 носит обратимый характер, из-за образования интермедиатов, ингибирующих дальнейшую фотодеструкцию, либо накопления свободных CN^- ионов с последующим связыванием их в исходный комплекс вследствие снижения концентрации вторичных окислителей – $\cdot\text{OH}$:



Проведена сравнительная оценка влияния фотохимического воздействия при деструкции гексацианоферратов разными окислительными системами $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$, $\{\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2\}$ (таблица).

Деструкция $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в разных окислительных системах

Окислительная система	$\text{W}_0 \cdot 10^{-5}$, М*мин	$\tau_{1/2}$, мин	D^{*50} , мДж/см ²	D^{*90} , мДж/см ²	$\text{W}_0 \cdot 10^{-5}$, М*мин	$\tau_{1/2}$, мин	D^{*50} , мДж/см ²	D^{*90} , мДж/см ²
			pH _{исх} = 6,2				pH _{исх} = 11	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (темновой)	5,0	3,0	–	–	2,8	150	–	–
H_2O_2 (темновой)	0,85	> 150	–	–	0,52	> 150	–	–
{УФ}	3,0	27,5	3102	13536	4,4	5,2	586,6	4512
$\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$	8,7	1,0	112,8	338,4	7,6	0,64	72,2	1241
$\{\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2\}$	5,2	6,0	676,8	5640	6,3	2,75	310,2	13536

При мечаніе. * – доза УФ-излучения, требуемая для 50 % исходного вещества, ** – доза УФ-излучения, требуемая для 90 % исходного вещества.

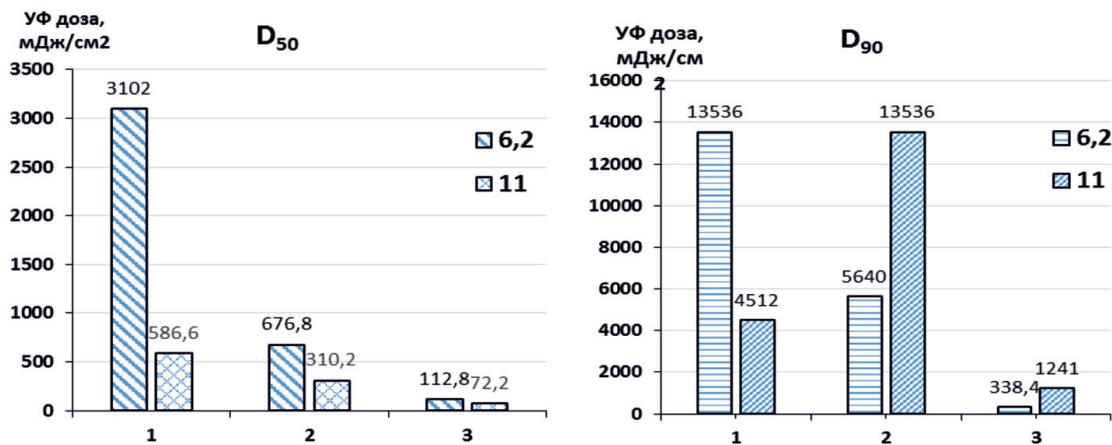


Рис. 3. Дозы УФ-излучения ртутной лампой, необходимые для деструкции 50 % и 90 % гексацианоферратов при различных pH. 1 – УФ, 2 – $\{\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2\}$, 3 – $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$. $[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]_0 = 0,47 \text{ мМ}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,7 \text{ мМ}$

Так, сравнение начальных скоростей окислительной деструкции $K_3[Fe(CN)_6]$ в темновых экспериментах показывает 5–6-кратную разницу между воздействием разных окислителей $S_2O_8^{2-}$ и H_2O_2 . При дополнительном фотохимическом воздействии начальные скорости значительно увеличивались: для $S_2O_8^{2-}$ – в 1,7–2,7 раза, для H_2O_2 – 6–12 раз. При этом 50% деструкция ($\tau_{1/2}$) $K_3[Fe(CN)_6]$ достигается при действии комбинированной окислительной системы $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\}$ через 1 мин при pH 6,2 и через 0,64 мин при pH 11. В окислительной системе $\{\text{УФ}/H_2O_2\}$ преобладающий вклад в окислительную деструкцию гексацианоферратов вносит фотолиз, поскольку $\tau_{1/2}$ составляло 6 мин (pH 6,2) и 2,75 мин (pH 11), в то время как в темновых экспериментах $\tau_{1/2} > 150$ мин. В окислительной системе $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\}$ взаимодействие носит аддитивный характер.

Далее нами проведена оценка доз УФ-излучения, требуемого для разложения 50% и 90% загрязнителя (D_{50} , D_{90}) в зависимости от pH обрабатываемого раствора (рис. 3).

Максимальные дозы D_{50} (3102 мДж/см²) требуются при прямом фотолизе УФ (pH 6,2), тогда как в присутствии окислителей необходимые дозы значительно снижались и составляли 678,8 мДж/см² для $\{\text{УФ}/H_2O_2\}$ и 112,8 мДж/см² $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\}$. При этом при повышенных значениях pH требуются существенно меньшие дозы D_{50} УФ-излучения – при прямом фотолизе УФ (586,6 мДж/см²), в присутствии H_2O_2 – 310,2 мДж/см², $S_2O_8^{2-}$ – 72,2 мДж/см². Дозы D_{90} УФ-излучения, необходимые для разложения 90% $K_3[Fe(CN)_6]$, значительно выше при прямом фотолизе и в системе $\{\text{УФ}/H_2O_2\}$, поскольку лимитирующей стадией деструкции гексацианоферратов является окисление цианид-ионов, высвободившихся из внутренней сферы комплекса, вторичными окислителями – гидроксильными радикалами до менее токсичных цианатов, в свою очередь, гидролизующихся до ионов аммония и диоксида углерода, и образование нерастворимых гидроксосоединений железа (II, III). В комбинированной системе $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\}$ соответственно D_{90} УФ-излучения значительно ниже, поскольку в реакциях окисления участвуют кроме гидроксильных еще и сульфатные анион-радикалы.

По удельной энергоэффективности, скорости и продолжительности процесса обработки рассматриваемые окислительные системы можно выстроить в следующий

ряд $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\} > \{\text{УФ}/H_2O_2\} > \{\text{УФ}\}$. Кроме того, следует отметить, что при использовании $S_2O_8^{2-}$ процесс фотохимического окисления $K_3[Fe(CN)_6]$ носит необратимый характер.

На основании полученных данных нами впервые предложен эффективный способ обезвреживания устойчивых цианистых соединений, в том числе гексацианоферратов, с использованием комбинированной окислительной системы $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\}$.

Заключение

Изучены кинетические закономерности фотохимического окисления устойчивых цианистых соединений, на примере гексацианоферратов, комбинированной обработкой сочетанием прямого фотолиза с персульфатом (окислительная система $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\}$), пероксидом водорода (окислительная система $\{\text{УФ}/H_2O_2\}$). Показана возможность реализации процессов окисления в широком диапазоне pH среды. По удельной энергоэффективности, скорости и продолжительности процесса обработки рассматриваемые окислительные системы можно выстроить в следующий ряд $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\} > \{\text{УФ}/H_2O_2\} > \{\text{УФ}\}$. Эффективная деструкция гексацианоферратов в комбинированной системе $\{\text{УФ}/S_2O_8^{2-}\}$ обусловлена высокой окислительной способностью сульфатных анион-радикалов SO_4^{2-} , образующихся вследствие фотолиза персульфата и его диспропорционирования ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , выделившимися при деструкции $[Fe(CN)_6]^{3-}$, а также образованием дополнительного количества $^{\bullet}OH$ радикалов в результате взаимодействия SO_4^{2-} с водой. Разработанный способ может быть рекомендован для очистки сточных вод, содержащих высокотоксичные цианистые соединения в местностях с повышенной солнечной активностью. Следовательно, существует возможность осуществления процесса обезвреживания цианидсодержащих сточных вод за счет действия естественных природных факторов.

Список литературы

1. Батоева А.А., Цыбикова Б.А., Будаев С.Л. Каталитическая деструкция серосодержащих соединений в условиях гидродинамической кавитации / А.А. Батоева и др. // Вода: химия и экология. – 2012. – № 6. – С. 86–91.
2. ГОСТ 16948-79. Источники света искусственные. Метод определения плотности потока энергии УФ излучения. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 8 с.
3. Кофман В.Я. Обезвреживание цианистых стоков на золотоизвлекательных фабриках Канады / В.Я. Кофман // Цветные металлы. – 1986. – № 11. – С. 91–94.

4. Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии / Л.В. Милованов. – М.: Металлургия, 1971. – 325 с.
5. ПНД Ф 14.1: 2.164 – 2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций гексацианоферратов в пробах природных и сточных вод фотометрическим методом. ФР. 1.31.2001.00341. – Введ. с 10.01.2000; внес. измен. от 01.01.2009. – Москва: [б.и.], 2000. – 12 с.
6. ПНД Ф14.1: 2.3:4.121 – 97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом. ФР.1.31.2007.03794. – Введ. с 21.03.1997; внес. измен. от 03.03.2004. – Москва: [б.и.], 2004. – 14 с.
7. Холодкович С.В. Юшина Г.Г., Апостолова Е.С. Перспективные методы обезвреживания органических загрязнений воды / С.В. Холодкович и др. // Экологическая химия. – 1996. – Т. 5, № 2. – С. 75–106.
8. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery// Catalysis today. – 1999. – Vol. 53, № 7. – P. 51–59.
9. Arellano C.A.P., Martinez S.S. Effects of pH on the degradation of aqueous ferricyanide by photolysis and photocatalysis under solar radiation// Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2010. – Vol. 94. – P. 327–332.
10. Budaev S.L., Batoeva A.A., Tsybina B.A. Effect of Fenton-like reactions on the degradation of thiocyanate in water treatment// J. of Environ. Chem. Engin. – 2014. – № 2. – P. 1907–1911.
11. Chiang K., Amal R., Tran T. Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Vol. 193. – P. 285–297.
12. Mudder T.I., Botz M.M, Cyanide and society: a critical review// Eur. J. Miner. Process. and Environ. Prot. – 2004. – Vol. 4, № 1. – P. 62–74.
13. Rader W.S., Solujic L., Milosavljevic E.B., et al. Sunlight-induced photochemistry of aqueous solutions of hexacyanoferrate (II) and – (III) ions // Environ. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 27. – P. 1875–1879.
14. Treatment of cyanide heap Leaches and tailings: Technical report, September 1994/ U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste. – Special Waste Branch 401. M Street, SW Washington, DC 20460.
15. Young C.A., Jordan T.S. Cyanide remediation: current and past technologies // Processing of the 10th Conference on Hazardous Waste Research. (Kansas, May 23–24 1995). – Kansas, 1995. – P. 104–129.