

Катализатор на основе бентонитовой глины, модифицированной метасиликатом натрия для гетерогенного процесса типа Фентона – Раффа

Т. В. Конькова, А. П. Рысев

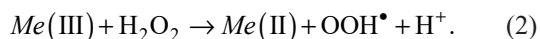
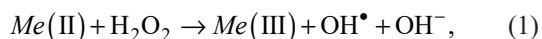
Изучена каталитическая активность природной бентонитовой глины с содержанием монтмориллонита 98 масс. %, подвергнутой модифицированию раствором метасиликата натрия, в реакции окислительной деструкции органических азокрасителей пероксидом водорода по механизму Фентона – Раффа в нейтральной среде. Показано, что высокая каталитическая активность природной бентонитовой глины обусловлена наличием катионов железа, содержащихся в структуре монтмориллонита, а также протонированных силанольных и алюмоильных групп на поверхности ребер алюмосиликатных слоев, являющихся кислотными центрами Брэнстеда. Степень превращения азокрасителя синозола голубого с начальной концентрацией в растворе 20 мг/л составляла 99 % за 4 – 6 мин контакта, при комнатной температуре. Полученный материал хорошо фильтруется и может быть рекомендован для очистки сточных вод от органических веществ.

Ключевые слова: бентонитовая глина, монтмориллонита, гетерогенный процесс типа Фентона-Раффа, очистка сточных вод.

DOI: 10.30791/1028-978X-2022-12-12-19

Введение

Одним из альтернативных методов очистки сточных вод пищевых и лакокрасочных предприятий от содержащихся в них органических примесей является их каталитическая деструкция по механизму Фентона – Раффа [1, 2], суть метода заключается в разрушении химической структуры органического вещества под действием высокоактивных гидроксил-радикалов, образующихся при взаимодействии пероксида водорода с ионами некоторых переходных металлов, таких как Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и т.д.



Мягкие условия процесса, а также возможность глубокого окисления сложных органических примесей вплоть до углекислого газа и воды стимулируют интерес к исследованиям в области поиска новых материалов, обладающих каталитической активностью в реакции Фентона – Раффа.

На сегодняшний день в литературе представлен широкий спектр исследований каталитической активности различных классов материалов, содержащих соединения переходных металлов, таких как метал-органические каркасные структуры [3, 4], углеродные нанотрубки [5, 6], оксид алюминия и цеолиты [7], графитоподобный нитрид углерода [8], аэросиликагели [9] и т.д., каждый из которых, тем не менее, обладает своими недостатками — от сложности синтеза до необходимости дополнительного УФ-облучения реакционной среды, что значительно увеличивает стоимость всей технологии, не давая выйти на уровень промышленного применения. Одним из перспективных направлений в данной области является использование природных материалов, таких как слоистые алюмосиликаты, содержащих в своей структуре катионы переходных металлов.

Монтмориллонит, как основной компонент бентонитовых глин, модифицированный различными способами, является частым объектом исследования в работах, посвященных адсорбцион-

но-каталитической очистке сточных вод [10 – 13]. Содержащиеся в октаэдрических позициях минерала катионы железа (II), изоморфно замещающие алюминий, обеспечивают монтмориллониту высокую каталитическую активность в реакции Фентона – Раффа. Невысокая стоимость минерала обуславливает экономическую целесообразность его применения.

Основными технологическими недостатками монтмориллонита, препятствующими его практическому применению являются: высокая степень деламинации (расслоения) минерала в воде, в результате чего возникают серьезные трудности по отделению катализатора от реакционной среды, а также необходимость проведения процесса при повышенной температуре в кислой среде, что приводит к разрушению структуры минерала [14]. Исследуемый в работе материал — модифицированный метасиликатом натрия монтмориллонит, разработанный как адсорбент для извлечения из растворов анионных примесей [15], лишен указанных недостатков. Деламинация монтмориллонита, вызванная гидратацией обменных катионов, предотвращается путем блокирования межслоевого пространства минерала кластерами аморфного оксида кремния, увеличивающими силу связи между алюмосиликатными слоями. Кроме того, наличие протонированных силанольных и алюминольных групп на боковой поверхности алюмосиликатных слоёв позволяет проводить процесс без понижения pH среды, которое служит основной причиной выщелачивания активного компонента из октаэдрических сеток материала и падения его каталитической активности.

Цель работы — исследования каталитического окисления пищевого красителя синезола голубого пероксидом водорода с применением модифицированной метасиликатом натрия бентонитовой глины в качестве катализатора для гетерогенного процесса типа Фентон – Раффа.

Методики экспериментов

В качестве сырья использовали бентонитовую глину Таганского месторождения, с содержанием монтмориллонита не менее 98 масс. %. Исходную глину, перед модифицированием метасиликатом натрия не подвергали предварительной обработке.

Катионообменная ёмкость образцов была измерена при помощи обменной реакции с этилендиаминовыми комплексами меди $[Cu(En)_2]^{2+}$ при $pH = 8$ в среде буферного раствора состава трис-(оксиметил)-аминометан – HCl (0,9:1). Концентрацию

комплекса определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 548 нм [16].

Методика модифицирования исходной глины заключается в следующем: навеску сырья с размером частиц, не превышающим 500 мкм, смешивали с водным раствором метасиликата натрия с концентрацией 20 масс. %. Соотношение SiO_2 :монтмориллонит составляло 0,8:1. Полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. После отделения от модифицирующего раствора, осадок глины промывали дистиллированной водой и подвергали обработке раствором H_2SO_4 концентрацией 10 масс. %. Массовое соотношение Т:Ж во время кислотной обработки составляло 1:2,5. Затем, осадок сушили на воздухе в течение 24 ч и термически обрабатывали в течение 3 ч при 200 °С. Оптимизация условий синтеза описана в работе [17]. Перед применением в качестве катализатора исходную глину подвергали термической дегидратации при 200 °С.

Текстурные свойства исходного и модифицированного материала были определены на основе изотерм адсорбции азота, полученных при 77 К на аппарате Nova1200e (Quantachrome, USA). Удельную поверхность ($S_{ВЕТ}$) определяли методом Брунауэра – Эммета – Теллера; объём микропор (V_m) — из уравнения Дубинина – Радускевича; суммарный объём мезо- и микропор (V_s) — по изотермам адсорбции азота при значении относительного давления 0,995.

Дзета-потенциал поверхности частиц исходного и модифицированного материала был измерен методом электрофореза на установке Zetasizer Nano (MALVERN Instruments, Великобритания) в водной суспензии с концентрацией твёрдой фазы 0,5 г/л.

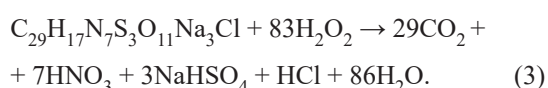
ИК-спектроскопию образцов, в диапазоне 4000 – 400 cm^{-1} проводили на приборе Nicolet 380 с разрешающей способностью 4 cm^{-1} и скоростью зеркала 0,6329 cm/s .

Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510 (JEOL, Япония). Элементный анализ образцов проводили на приборе Oxford Instruments INCA Energy analyzer методом рентгеновской флуоресценции в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Суспензию исходного и модифицированного материала с концентрацией твёрдой фазы 4 г/л и размером частиц < 500 мкм, титровали 0,02 М раствором NaOH под контролем pH при интенсивном

перемешивании. Потенциометрическое титрование осуществляли на рН-метр-милливольтметре марки рН-410 с комбинированным электродом ЭСЛК-01.7 с погрешностью измерения 0,05 ед. рН.

Содержание красителя синогола голубого в растворе определяли спектрофотометрическим методом, при длине волны 601 нм. Начальная концентрация красителя в модельном растворе составляла 20 мг/л, концентрация катализатора — 4 г/л. Количество добавляемого пероксида водорода определяли согласно стехиометрии



Устойчивость катализатора к вымыванию активного компонента в раствор оценивали по концентрации ионов железа в водной фазе, которую измеряли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (Кортэк, Россия). Измерения осуществляли в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Результаты и обсуждение

У модифицированного образца глины, как следует из изотерм адсорбции азота (рис. 1), произошло значительное уменьшение пористости по сравнению с исходным образцом. Величина удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ уменьшилась в 26 раз, общий объём пор V_s — в 6 раз, объём микропор V_m — в 35 раз (табл. 1), что является следствием блокирования межслоевого пространства монт-

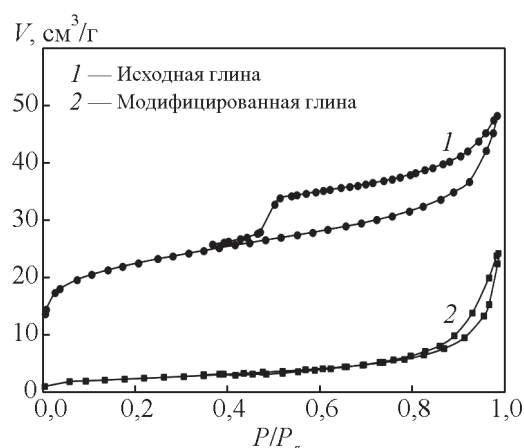


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов исходной (1) и модифицированной глины (2).

Fig. 1. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption for samples of initial (1) and modified clay (2).

риллонита кластерами образующегося аморфного оксида кремния.

О блокировании межслоевого пространства также свидетельствует уменьшение катионообменной емкости исходного материала в 12 раз от 0,419 до 0,034 ммоль/г на фоне постоянного суммарного содержания обменных катионов Na^+ и Ca^{2+} (табл. 2), которые также становятся заблокированными между алюмосиликатными слоями.

При исследовании морфологии образцов показано, что исходный материал (рис. 2а) представлен

Таблица 1

Текстульные характеристики образцов исходной и модифицированной глины

Образец глины	Удельная поверхность, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Общий объём пор, V_s , см ³ /г	Объём микропор, V_m , см ³ /г
Исходная	73,6	0,075	0,035
Модифицированная	2,8	0,013	0,001

Table 1

Textural characteristics of initial and modified clay samples

Таблица 2

Элементный состав образцов исходной и модифицированной глины

Образец глины	Содержание, масс. %										ат. % Ca+Na
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Si/Al	
Исходная	4,88	56,72	0,52	1,53	7,86	24,21	—	0,89	3,39	3,08	0,036
Модифицированная	3,05	65,55	0,63	1,13	5,1	18,93	3,15	0,57	1,89	3,71	0,046

Table 2

Elemental composition of initial and modified clay samples

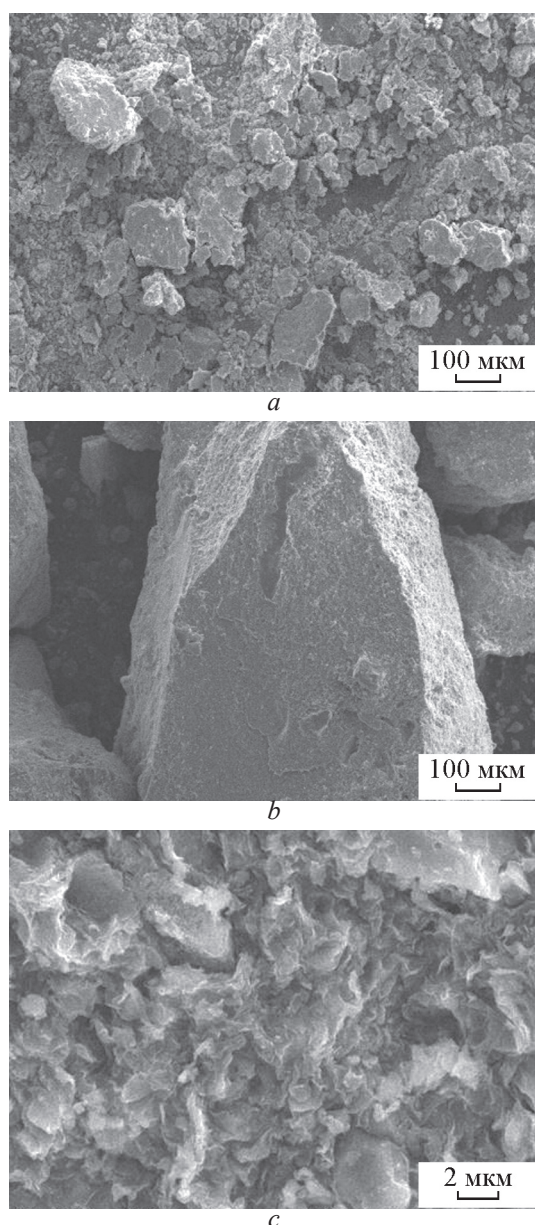


Рис. 2. СЭМ изображения образцов глины: *a* — исходный, *b, c* — модифицированный.

Fig. 2. SEM images of clay samples: *a* — initial, *b, c* — modified.

характерными для монтмориллонита структурными ламинарными единицами — доменами, хаотично расположенными друг относительно друга [18, 19]. Модифицированный материал представлен массивными агломератами из “склеенных” друг с другом доменов (рис. 2*b*), в результате чего формируется монолитное образование, на поверхности которого расположены выступающие наружу боковые поверхности алюмосиликатных слоёв (рис. 2*c*), в то время как их базальная поверхность

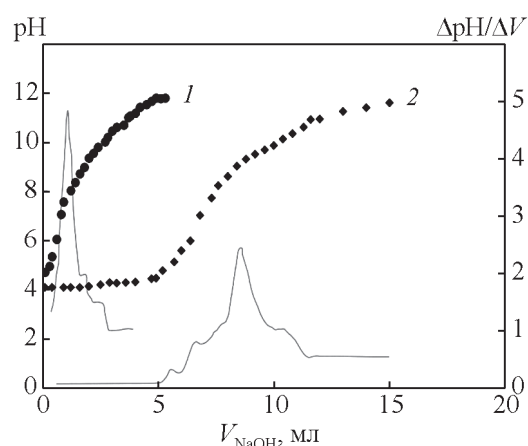


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования суспензий образцов исходной (1) и модифицированной глины (2).

Fig. 3. Curves of potentiometric titration of suspensions of samples of initial (1) and modified clay (2).

становится заблокированной. Размеры исходных доменов, находящиеся в диапазоне 50 – 200 мкм, в результате модифицирования увеличились на порядок.

В результате модифицирования глина теряет способность к деламинации в водной среде, что улучшает фильтрационные свойства материала, так балл фильтруемости увеличился от 2 до 5. Исходная глина образует в воде устойчивую дисперсию, полная седиментация которой не наступает в течение суток, в то время как модифицированный материал быстро оседает и легко отделяется от жидкой фазы декантацией.

У модифицированного материала происходит заметное изменение поверхностного заряда частиц. Вследствие блокирования отрицательно заряженной базальной поверхности слоев монтмориллонита, а также протонирования в процессе кислотной обработки алуминольных и силанольных групп, находящихся на боковой поверхности слоев, происходит изменение заряда частиц, так, ζ -потенциал исходного материала составлял $-22,5$ мВ, а модифицированного — $+10,1$ мВ.

В результате потенциометрического титрования суспензий образцов (рис. 3) показано, что на поверхности исходного материала располагается незначительное количество кислотных центров $\sim 0,070$ ммоль/г, а у модифицированного материала происходит десятикратное увеличение их количества — $0,740$ ммоль/г.

При исследовании кинетики окисления красителя синойзоль при различных условиях

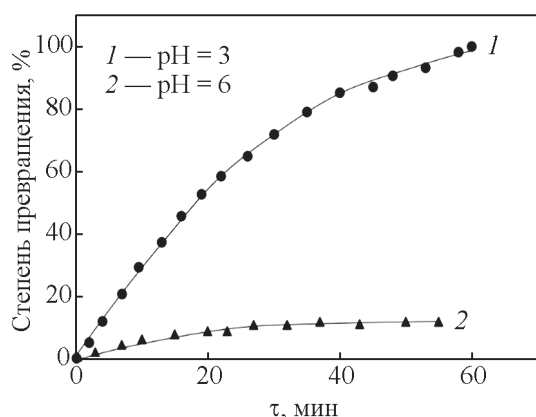


Рис. 4. Кинетические кривые окисления красителя синозола голубого в присутствии исходной бентонитовой глины при температуре 60 °С.

Fig. 4. Kinetic curves of oxidation of Synosol blue dye in the presence of the original bentonite clay at a temperature of 60 °С.

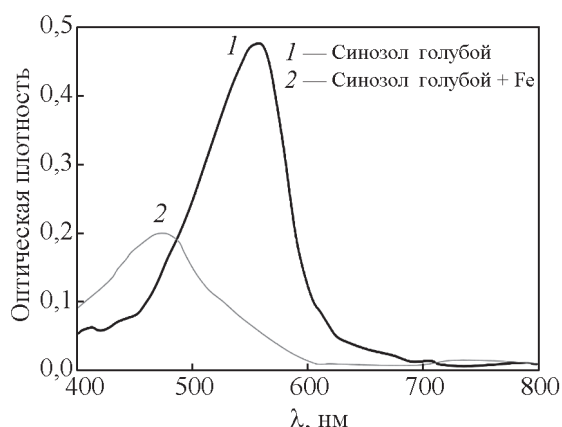


Рис. 5. Электронные спектры поглощения раствора красителя синозола голубого.

Fig. 5. Electronic absorption spectra of the Synosol blue dye solution.

проведения процесса показано, что исходный материал обладает значимой каталитической активностью в реакции Фентона – Раффа только при повышении температуры до 60 °С и понижении рН среды до 3 ед. (рис. 4). В нейтральной среде степень превращения красителя не превышает 12 %.

Низкая эффективность окисления синозола голубого при рН = 6 в присутствии исходной глины может быть связана с образованием лабильных комплексных соединений между катионами железа и молекулами азо-красителя [20, 21], что подтверждается данными оптической спектроскопии

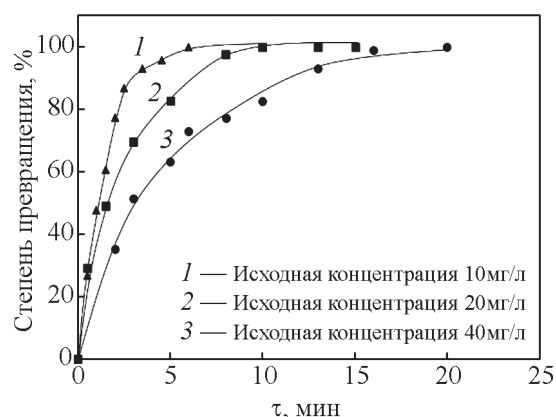


Рис. 6. Кинетические кривые окисления красителя синозола голубого в присутствии модифицированной бентонитовой глины при температуре 60 °С.

Fig. 6. Kinetic curves of oxidation of Synosol blue dye in the presence of the modified bentonite clay at a temperature 60 °С.

(рис. 5). Характер сдвига полосы поглощения раствора синозола голубого с максимумом при длине волны 601 нм в коротковолновую область идентичен характеру сдвига раствора красителя с добавлением растворимой соли железа (II). При рН ≤ 3 изменений на спектре раствора красителя не наблюдается.

В отличие от исходной бентонитовой глины, модифицированный материал обладает высокой каталитической активностью при комнатной температуре и рН близким к нейтральному. Кроме того, в случае использования исходного материала степень превращения красителя 99 % достигалась за 45 – 50 мин, а в случае модифицированного образца — за более короткий промежуток времени — 3 – 10 мин в зависимости от исходной концентрации красителя (рис. 6).

Высокая каталитическая активность модифицированного образца глины обусловлена наличием на его поверхности повышенного количества протонированных силанольных и алюмоильных групп, являющихся кислотными центрами Брэнстеда, способствующих образованию ОН-радикалов. При этом взаимодействие ОН-радикалов с молекулами красителя и их окисление происходит в объеме раствора. Также, возможно изменение механизма процесса, когда стадии окислительной деструкции предшествует адсорбция анионного красителя на поверхности катализатора, и непосредственно взаимодействие с окислителем происходит на поверхности катализатора с последующей десорбцией

продуктов реакции в раствор. О протекании адсорбции свидетельствует появление на ИК-спектрах модифицированного образца, отделенного от реакционной среды, полос слабой интенсивности при $\sim 765 \text{ см}^{-1}$, соответствующих внеплоскостным деформационным колебаниям связи C–H в бензольном кольце, а также рефлексов в диапазоне $\sim 1865 \text{ см}^{-1}$, соответствующих связи C=O [22], исчезающих после завершения реакции Фентона.

О стабильности катализаторов в условиях эксперимента свидетельствуют данные анализа жидкой фазы, отделенной от катализатора через 60 мин контакта, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии. В процессе каталитической деструкции красителя из структуры исходной глины происходит выщелачивание катионов железа, при этом концентрация ионов железа составляет $5,82 \text{ мг/л}$. Из модифицированной глины железо практически не вымывается, при этом концентрация ионов железа в растворе не превышает предельно допустимой и составляет $0,19 \text{ мг/л}$.

Модифицированный образец глины сохранял неизменную каталитическую активность в течение 4 циклов окисления и степень превращения красителя за 10 минут контакта составляла не менее 95 %. В последующих циклах время, необходимое для достижения такой же степени превращения возрастало и составляло 40 минут к 10 циклу. Снижение активности материала связано с постепенным истощением лимита содержания ионов Fe^{2+} на поверхности катализатора и переходом его в трёхвалентное состояние. Поскольку скорость реакции (2) значительно ниже скорости реакции (1), то Fe^{3+} не успевает восстанавливаться до Fe^{2+} для поддержания скорости реакции Фентона – Раффа на первоначальном уровне. Кроме того, радикалы $\text{OON}\cdot$ менее реакционноспособны, чем радикалы $\text{OH}\cdot$ [23].

Выводы

Материал, полученный на основе бентонитовой глины, модифицированной метасиликатом натрия, обладает высокой каталитической активностью в реакции окислительной деструкции органических веществ по механизму Фентона – Раффа за счёт катионов железа O-сеток, а также протонированных силанольных/алюминовых групп краевой поверхности слоев монтмориллонита в составе глины. Время разложения красителя Synosol blue в модельных испытаниях не превышало 15 – 20 мин в зависимости от начальной концентрации. Достоинствами полученного катализатора являют-

ся высокая активность, низкая степень опасности используемых материалов, их невысокая цена, а также хорошая фильтруемость. Катализатор может быть рекомендован для процессов очистки промышленных сточных вод, содержащих органические примеси.

Литература

1. Ricardo F.F. Pontes, Jose E.F. Moraes, Amilcar Machulek Jr., Pinto J M. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *Journal of hazardous Materials*, 2010, v. 176, pp. 402 – 413.
2. Алехина М.Б., Хабирова К.А., Конькова Т.В., Провириин И.П. Цеолиты типа Y для каталитической окислительной деструкции органических азокрасителей в сточных водах. *Кинетика и катализ*, 2017, т. 58, № 5, с. 531 – 538.
3. Ding J., Yong-Gang Sun, Yu-Long Ma. Highly stable Mn-doped metal-organic framework Fenton-like catalyst for the removal of wastewater organic pollutants at all light levels. *American Chemical Society*, 2021, v. 6, iss. 4, pp. 2946 – 2955.
4. Chen D., Chen S., Jiang Y., Xie S., Quan H. et al. Heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-MOF derived magnetic carbon nanocomposites for degradation of 4-nitrophenol. *RSC Advances*, 2017, iss. 77, pp. 49024 – 49030.
5. Almkhelfe H., Li X., Thapa P., Hohn K.L., Amama P.B. Carbon nanotube-supported catalysts prepared by a modified photo-Fenton process for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, 2018, v. 361, pp. 278 – 289.
6. Abdel Salam M., Gabal M.A., Obaid A.Y. Preparation and characterization of magnetic multi-walled carbon nanotubes/ferrite nanocomposite and its application for the removal of aniline from aqueous solution. *Synthetic Metals*, 2012, v. 161, iss. 23, pp. 2651 – 2658.
7. Ali I., Kon'kova T., Belkina I., Galunin E., Rysev E.A., Morozov A., Almalki A.S.A., Obaid R.J., Alsharif M.A. Facile synthesis and characterization of advanced cobalt materials for degradative and adsorptive removal of carmoisine in water. *International journal of environmental science and technology*, 2021, v. 18, pp. 3221 – 3236.
8. Ting Guo, Kai Wang, Gaoke Zhang, Xiaoyong Wu. A novel $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst: Synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance. *Applied Surface Science*, 2019, v. 469, pp. 331 – 339.
9. Конькова Т.В., Каталевич А.М., Гуриков П.А., Рысев А.П., Меньшутина Н.В. Гетерогенные катализаторы фентона на основе мезопористых силикагелей, полученных сушкой в среде сверхкритического диоксида углерода. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, 2013, т. 8, № 4, с. 29 – 35.
10. Isalou S.K., Ghorbanpour M. Catalytic activity of Fe-modified bentonite in heterogeneous photo-Fenton

- process. *Desalination and Water Treatment*, 2019, v. 162, pp. 376 – 382.
11. Wei X., Wu H., Sun F. Magnetite/Fe-Al-montmorillonite as a Fenton catalyst with efficient degradation of phenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, v. 504, pp. 611 – 619.
 12. Конькова Т.В., Морозов А.Н., Канделаки Г.И., Алехина М.Б. Модифицирование, физико-химические и каталитические свойства природных слоистых алюмосиликатов. *Журнал физической химии*, 2018, т. 92, № 11, с. 1700 – 1704.
 13. Fida H., Zhang G., Guo S., Naeem A. Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, v. 490, pp. 859 – 868.
 14. Temuujin J., Jadamba Ts., Burma G., Erdenechimeg Sn. Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International*, 2004, v. 30, pp. 251 – 255.
 15. Конькова Т.В., Рысев А.П., Малькова Ю.О. Кинетика и механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия. *Журнал физической химии*, 2021, т. 91, № 1, с. 28 – 33.
 16. Ammann L. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay minerals*, 2005, № 40, pp. 441 – 453.
 17. Конькова Т.В., Рысев А.П. Инверсия ионообменных свойств монтмориллонита. *Коллоидный журнал*, 2020, т. 82, № 2, с. 171 – 176.
 18. Plancon A. Order–disorder in clay mineral structures. *Clay minerals*, 2001, v. 36, pp. 1 – 14.
 19. Keller W.D. Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy. *Clays and clay mineral*, 1986, v. 34, no. 2, pp. 187 – 197.
 20. Xiu J., Xiao J., Zhao D. Research on some brown iron complex azo dyes. *Chinese journal of chemical engineering*, 2003, v. 11, no. 1, pp. 68 – 72.
 21. Hrdina R., Stolin P., LuStinec D., Burgert L. Iron complexes of reactive azo dyes. *Advances in colour science and technology*, 2004, v. 7, no. 1, pp. 6 – 17.
 22. Mistry B. D. A handbook of spectroscopic data chemistry (UV, IR, PMR, 13CNMR and Mass Spectroscopy). Jaipur, Oxford Book Company, 2009, 247 p.
 23. Asiri I.A.M., Mohammad A. Organic pollutants in wastewater I. Methods of analysis, removal and treatment. Millersville, USA, MRF Publ., 2018, 363 p.
 - v stochnyh vodah [Y-type zeolites for the catalytic oxidative degradation of organic azo dyes in wastewater. *Kinetika i Katalyz [Kinetics and Catalysis]*, 2017, v. 58, iss. 5, pp. 506 – 512. (In Russ.).
 3. Ding J., Yong-Gang Sun, Yu-Long Ma. Highly stable Mn-doped metal–organic framework Fenton-like catalyst for the removal of wastewater organic pollutants at all light levels. *American Chemical Society*, 2021, v. 6, iss. 4, pp. 2946 – 2955.
 4. Chen D., Chen S., Jiang Y., Xie S., Quan H. et al. Heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-MOF derived magnetic carbon nanocomposites for degradation of 4-nitrophenol. *RSC Advances*, 2017, iss. 77, pp. 49024 – 49030.
 5. Almkhelfe H., Li X., Thapa P., Hohn K.L., Amama P.B. Carbon nanotube-supported catalysts prepared by a modified photo-Fenton process for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, 2018, v. 361, pp. 278 – 289.
 6. Abdel Salam M., Gabal M.A., Obaid A.Y. Preparation and characterization of magnetic multi-walled carbon nanotubes/ferrite nanocomposite and its application for the removal of aniline from aqueous solution. *Synthetic Metals*, 2012, v. 161, iss. 23, pp. 2651 – 2658.
 7. Ali I., Kon'kova T., Belkina I., Galunin E., Rysev E.A., Morozov A., Almalki A.S.A., Obaid R.J., Alsharif M.A. Facile synthesis and characterization of advanced cobalt materials for degradative and adsorptive removal of carmoisine in water. *International journal of environmental science and technology*, 2021, v. 18, pp. 3221 – 3236.
 8. Ting Guo, Kai Wang, Gaoke Zhang, Xiaoyong Wu. A novel $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalyst: Synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance. *Applied Surface Science*, 2019, v. 469, pp. 331 – 339.
 9. Konkova T.V., Katalevich A.M., Gurikov P.A., Rysev A.P., Men'shutina N.V. Geterogennyye katalizatory fentona na osnove mezoporistyh silikagelej, poluchennyh sushkoj v srede sverhkriticheskogo dioksida ugleroda [Heterogeneous fenton catalysts based on mesoporous silica gels prepared by drying in supercritical carbon dioxide]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, v. 8, iss. 8, pp. 999 – 1003. (In Russ.).
 10. Isalou S.K., Ghorbanpour M. Catalytic activity of Fe-modified bentonite in heterogeneous photo-Fenton process. *Desalination and Water Treatment*, 2019, v. 162, pp. 376 – 382.
 11. Wei X., Wu H., Sun F. Magnetite/Fe-Al-montmorillonite as a Fenton catalyst with efficient degradation of phenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, v. 504, pp. 611 – 619.
 12. Kon'kova T.V., Morozov A.N., Kandelaki G.I., Alekhina M.B. Modification and physicochemical and catalytic properties of natural layered aluminosilicates. *Russian journal of physical chemistry A*, 2018, v. 92, iss. 11, pp. 2135 – 2138.

References

1. Ricardo F.F. Pontes, Jose E.F. Moraes, Amilcar Machulek Jr., Pinto J M. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *Journal of hazardous Materials*, 2010, v. 176, pp. 402 – 413.
2. Alekhina M.B., Khabirova K.A., Kon'kova T.V., Prosvirin I.P. Ceolity tipa Y dlya kataliticheskoy okislitel'noj destrukcii organicheskikh azokrasitelej

13. Fida H., Zhang G., Guo S., Naeem A. Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, v. 490, pp. 859 – 868.
14. Temuujin J., Jadamba Ts., Burma G., Erdenechimeg Sn. Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International*, 2004, v. 30, pp. 251 – 255.
15. Kon'kova T.V., Rysev A.P., Mal'kova Yu O. Kinetics and mechanism of adsorption of anionic dyes on montmorillonite modified with sodium metasilicate. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, v. 95, iss. 1, pp. 43 – 48.
16. Ammann L. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay minerals*, 2005, № 40, pp. 441 – 453.
17. Kon'kova T.V., Rysev A.P. Inversion of montmorillonite ion-exchange characteristics. *Colloid journal*, 2020, v. 82, iss. 2, pp. 130 – 135.
18. Plancon A. Order–disorder in clay mineral structures. *Clay minerals*, 2001, v. 36, pp. 1 – 14.
19. Keller W.D. Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy. *Clays and clay mineral*, 1986, v. 34, no. 2, pp. 187 – 197.
20. Xiu J., Xiao J., Zhao D. Research on some brown iron complex azo dyes. *Chinese journal of chemical engineering*, 2003, v. 11, no. 1, pp. 68 – 72.
21. Hrdina R., Stolin P., LuStinec D., Burgert L. Iron complexes of reactive azo dyes. *Advances in colour science and technology*, 2004, v. 7, no. 1, pp. 6 – 17.
22. Mistry B. D. A handbook of spectroscopic data chemistry (UV, IR, PMR, 13CNMR and Mass Spectroscopy). Jaipur, Oxford Book Company, 2009, 247 p.
23. Asiri I.A.M., Mohammad A. Organic pollutants in wastewater I. Methods of analysis, removal and treatment. Millersville, USA, MRF Publ., 2018, 363 p.

*Статья поступила в редакцию — 11.04.2022 г.
после доработки — 19.04.2022 г.
принята к публикации — 20.04.2022 г.*

Конькова Татьяна Владимировна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20), доктор технических наук, профессор, специалист в области гетерогенного катализа и жидкофазной адсорбции. E-mail: kontat@list.ru.

Рысев Антон Петрович — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20), кандидат химических наук, ассистент кафедры, специализируется в области жидкофазной адсорбции. E-mail: zuril@inbox.ru.

Catalyst based on bentonite clay modified with sodium metasilicate for heterogeneous Fenton-Raff type process

T. V. Kon'kova, A. P. Rysev

Natural bentonite clay with a montmorillonite content of 98 %, modified with a solution of sodium metasilicate, has high catalytic activity in the reaction of oxidative degradation of organic azo dyes with hydrogen peroxide by the Fenton-Ruff mechanism in a neutral medium. The activity is due to the presence of iron cations contained in the structure of montmorillonite, as well as protonated silanol and aluminol groups on the surface of the edges of aluminosilicate layers, which are the acid centers of Brensted. The degree of conversion of azo dye from cinema blue with an initial concentration in a solution of 20 mg/l was 99 % in 4 – 6 minutes of contact, at room temperature. The resulting material is well filtered and can be recommended for wastewater treatment from organic substances.

Keywords: bentonite clay, montmorillonite, heterogeneous process of Fenton-Ruff, wastewater treatment

Kon'kova Tatiana — Mendeleev University of Chemical Technology (Moscow 125840, ul. Geroev Panfilovtsev 20/1), Dr. Sci. (Eng), professor, Department of inorganic substances technology and electrochemical process, specialist in the field of heterogeneous catalysis and adsorption. E-mail: kontat@list.ru.

Rysev Anton — Mendeleev University of Chemical Technology (Moscow, 125840, ul. Geroev Panfilovtsev 20/1), PhD (Eng), assistant of the department, Department of inorganic substances technology and electrochemical process. E-mail: zuril@inbox.ru.