

Ю. В. Сухацький, М. В. Шепіда, З. О. Знак  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин  
yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua

## ПРОЦЕС “СОНОПЕРОКСАТ” ДЛЯ ОКИСНЮВАЛЬНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.065>

Розглянуто ефективність застосування інноваційних процесів окиснення для вилучення моноазобарвника метилового оранжевого зі стічних вод. Для інтенсивної окиснювальної деградації метилового оранжевого запропоновано використовувати комбінацію ультразвукової кавітації та процесу “Пероксат” – процес “Сонопероксат”. Встановлено раціональні умови окиснювальної деградації метилового оранжевого за його початкової концентрації у водному розчині  $25 \text{ мг/дм}^3$  ( $76,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ ): мольне співвідношення метиловий оранжевий:гідрогену пероксид:калію метаперіодат = 1:50:10; рН реакційного середовища – 3; температура – 293 К; питома потужність кавітаційного ультразвукового оброблення –  $68 \text{ Вт/дм}^3$ . За таких умов впродовж 1800 с було досягнуто ступеня деградації метилового оранжевого 89,4 %.

**Ключові слова:** метиловий оранжевий; азобарвник; гідрогену пероксид; калію метаперіодат; інноваційні процеси окиснення; процес “Сонопероксат”; деградація.

### Вступ

Метиловий оранжевий (МО) – це водорозчинна ароматична синтетична сполука, що містить одну азогрупу ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) [1]. Наявність азогрупи робить молекулярну структуру МО стабільною, стійкою до біодеградації [2, 3]. МО є типовим моноазобарвником, який використовують у текстильній, целюлозно-паперовій, фармацевтичній, харчовій та переробній галузях промисловості тощо. Він може призводити до гіперчутливості, алергії [4]. Застосування традиційних фізико-хімічних процесів (мембранної фільтрації, йонного обміну, адсорбції) передбачає тільки вилучення МО зі стічних вод, однак не відбувається деградація молекул барвника з утворенням нешкідливих продуктів [5]. Тому сьогодні інноваційні процеси окиснення, під час реалізації яких генеруються потужні окисники (насамперед, високореакційноздатні радикали), можуть стати ефективною альтернативою для традиційних методів вилучення стійких щодо біодеградації органічних сполук, зокрема азобарвників.

Активация гідрогену пероксиду ультрафіолетовим (УФ) випромінюванням (потужність УФ-випромінювання на поверхні водного розчину МО – 26,9 мВт) з довжиною хвилі 254 нм впродовж

180 с дала змогу досягти майже 100 % знебарвлення водного розчину МО. При цьому концентрація МО у водному розчині (об’єм –  $20 \text{ см}^3$ ) дорівнювала  $7,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ , концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  –  $4,58 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$  [6]. УФ-випромінювання спричиняло фотоліз гідрогену пероксиду з утворенням неселективних гідроксильних радикалів, які й окиснювали молекули барвника.

Інтенсифікації розкладу гідрогену пероксиду та інших неорганічних окисників (наприклад, персульфатів) досягають використанням каталізаторів. Найчастіше як каталізатори застосовують йони  $\text{Fe}^{2+}$  [7, 8] та залізовмісні мінерали (пірит, ільменіт) [2, 9, 10].

Внаслідок використання процесу електро-Фентон впродовж 600 с досягли ступеня деградації МО 95,43 % [7]. Умови експериментальних досліджень були такими: об’єм водного розчину барвника –  $400 \text{ см}^3$ ; концентрація МО –  $75 \text{ мг/дм}^3$ ; концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  –  $5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ ; концентрація йонів  $\text{Fe}^{2+}$  –  $10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ; рН реакційного середовища – 2,9; густина струму –  $15 \text{ мА/см}^2$ . Збільшення тривалості оброблення водного розчину МО до 5400 с зумовлювало зростання ступеня деградації до 100 %.

Застосування інноваційного процесу окиснення  $\text{FeS}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  впродовж 9000 с дало змогу досягти ступеня деградації МО 95 % [2]. Умови експериментальних досліджень: концентрація МО у водному розчині – 0,1 ммоль/дм<sup>3</sup>; концентрація персульфат-йонів – 1 ммоль/дм<sup>3</sup>; витрата піриту ( $\text{FeS}_2$ ) – 1,6 г/дм<sup>3</sup>; рН реакційного середовища – 4,0.

Butt і Tichapondwa [9] повідомили про повне (100 %) знебарвлення водного розчину МО (концентрація – 10 мг/дм<sup>3</sup>) внаслідок застосування окиснювальної системи  $\text{FeTiO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  впродовж 5400 с. Умови експериментальних досліджень були такими: об'єм водного розчину барвника – 400 см<sup>3</sup>; концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 2,5 ммоль/дм<sup>3</sup>; витрата ільменіту ( $\text{FeTiO}_3$ ) – 1 г/дм<sup>3</sup>; рН реакційного середовища – 3,0; температура реакційного середовища – 293 К.

Великого поширення для деградації МО набули фотокаталітичні окиснювальні процеси. Як каталізатори у таких процесах використовують наночастинки  $\text{TiO}_2$  [1, 11] або наноккомпозити на основі  $\text{TiO}_2$  [12, 13]. Оптимальними умовами для фотокаталітичної деградації водного розчину МО (концентрація – 25 мг/дм<sup>3</sup>), за яких досягли ступеня вилучення МО 93,46 %, були такі [13]: об'єм розчину – 50 см<sup>3</sup>; витрата каталізатора ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) – 0,05 г/дм<sup>3</sup>; рН реакційного середовища – 4,0; потужність джерела УФ-випромінювання – 12 Вт; тривалість процесу – 9600 с.

До недоліків наведених вище інноваційних процесів окиснення МО належать: довготривалість та високі енерговитрати (у випадку фотокаталітичних процесів окиснення). Тому для збільшення інтенсивності деградації МО та зменшення енерговитрат необхідно застосувати такі окисники та способи їх активації, які дозволять суттєво збільшити кількість реакційних видів (як радикалів, так і нерадикальних видів), що беруть участь у процесах окиснення стійких щодо біодеградації органічних сполук.

Chadi та інші [14] розробили процес “Пероксат” ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ ), суть якого полягає у використанні гідрогену пероксиду для активації перйодатів. У результаті такої активації генерується цілий комплекс потужних окисників, у який входять йодильні ( $\text{IO}_3^+$ ), перйодильні ( $\text{IO}_4^+$ ), гідрок-

сильні ( $\cdot\text{OH}$ ) радикали та синглетний кисень ( $^1\text{O}_2$ ). Процес “Пероксат” застосували для високоінтенсивної (впродовж 60 с) деградації тіазинового барвника Toluidine blue. Умови експериментальних досліджень були такими [15]: концентрація барвника – 10 мг/дм<sup>3</sup>; мольне співвідношення  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^- = 10:1$ ; рН реакційного середовища – 5,4; температура середовища – 298 К. При цьому зафіксували зменшення концентрації загального органічного вуглецю на 73 % і досягнення ступеня деградації Toluidine blue 98 %.

Комбінація ультразвуку (УЗ) та процесу “Пероксат” (так званий інноваційний процес окиснення “Сонопероксат” –  $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ ) дала змогу досягти впродовж 300 с ступеня знебарвлення водного розчину тіазинового барвника Methylene blue (МВ), який дорівнював 95,6 % [16]. Умови знебарвлення: концентрація барвника – 62,6 мкмоль/дм<sup>3</sup>; мольне співвідношення МВ: $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{KIO}_4 = 1:100:25$ ; потужність УЗ – 60 Вт. Збільшення тривалості процесу до 3600 с зумовлювало підвищення ступеня знебарвлення до 98,2 %. Синергетичний коефіцієнт для процесу “Сонопероксат” становив 3,25.

Отже, інноваційні процеси окиснення “Пероксат” та “Сонопероксат” потенційно можуть бути також придатними для інтенсивної деградації азобарвників.

**Мета роботи** полягала у дослідженні впливу експериментальних умов (рН реакційного середовища, мольного співвідношення  $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4$ , питомої потужності кавітаційного УЗ-оброблення, температури середовища, початкової концентрації забруднювача) на ефективність окиснювальної деградації моноазобарвника МО з використанням процесу “Сонопероксат”.

#### **Матеріали та методи досліджень**

Лабораторна установка для дослідження окиснювальної деградації МО з використанням процесу “Сонопероксат” за ізотермічних умов складалась із скляного реактора об'ємом 250 см<sup>3</sup>, УЗ-випромінювача магнітострикційного типу “Ultrasonic Disintegrator” UD-20, термостата CORIO C-BT5 (JULABO GmbH), який оснащували виносною термостатною ванною, та магнітної мішалки. У ванні розташовували реактор. Для

вимірювання потенціометричних величин (рН середовища та окисно-відновного потенціалу (ОВП)) використовували рН-метр ADWA AD1200 ATC з набором електродів (комбінованим скляним електродом AD1131B та змінним платиновим ОВП-електродом AD3230B) і термокомпенсатором AD7662. Частота УЗ-коливань – 22 кГц, тривалість оброблення – 1800 с. Питому потужність кавітаційного УЗ-оброблення водного розчину МО змінювали у діапазоні від 53,3 до 83,3 Вт/дм<sup>3</sup>.

Кінетичні дослідження здійснювали у термостатованому реакторі за постійного об’єму водного розчину МО (Merck) – 150 см<sup>3</sup> (коефіцієнт заповнення реактора – 60 %). Водний розчин МО з концентрацією 15 мг/дм<sup>3</sup> ( $45,9 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>), 25 мг/дм<sup>3</sup> ( $76,5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>), 35 мг/дм<sup>3</sup> ( $107 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>) готували з використанням дистильованої води за постійного перемішування. Для реалізації процесу “Сонопероксат” застосовували 35 % водний розчин гідрогену пероксиду (Merck) та порошок калію метаперіодату (Merck). Мольне співвідношення МО:Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> (у перерахунку на 100 % гідрогену пероксид):КІО<sub>4</sub> змінювали від 1:25:5 до 1:100:20.

Зразки розчину відбирали з постійним інтервалом (300 с) й аналізували з використанням UV-Vis-спектрофотометра UV-3100PC (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd.), оснащеного кварцовими кюветами товщиною 1 см, у діапазоні довжин хвиль від 200 до 1100 нм (для рН=3 – максимум поглинання за довжини хвилі 500 нм; для рН=7; 11 – максимум поглинання за довжини хвилі 463 нм). Концентрацію МО у водному розчині обчислювали на основі попередньо побудованих калібрувальних кривих. рН водного розчину МО (у межах від 3 до 11) регулювали додаванням розчинів НСІ (0,05 моль/дм<sup>3</sup>) або NaOH (0,05 моль/дм<sup>3</sup>).

Ефективність окиснювальної деградації МО оцінювали за ступенем деградації (x, %)

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація МО у розчині, моль/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрація МО у розчині в момент часу  $\tau$ , моль/дм<sup>3</sup>.

### Результати досліджень та їх обговорення

Для всебічного оцінювання ефективності окиснювальної деградації МО з використанням

процесу “Сонопероксат” необхідно було здійснити дослідження впливу низки факторів (рН реакційного середовища, мольного співвідношення МО:Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>:КІО<sub>4</sub>, питомої потужності кавітаційного УЗ-оброблення, температури середовища, початкової концентрації забруднювача) на значення ступеня деградації МО.

Зі збільшенням рН від 3 до 7 внаслідок застосування процесу “Сонопероксат” впродовж 1800 с (рис. 1) ступінь окиснювальної деградації МО зменшувався на 83,7 % (від 89,4 до 5,7 %). При цьому за рН=3 вдалось досягнути ступеня деградації МО 84,9 % вже за 900 с сумісної дії кавітаційного та реагентного оброблення.

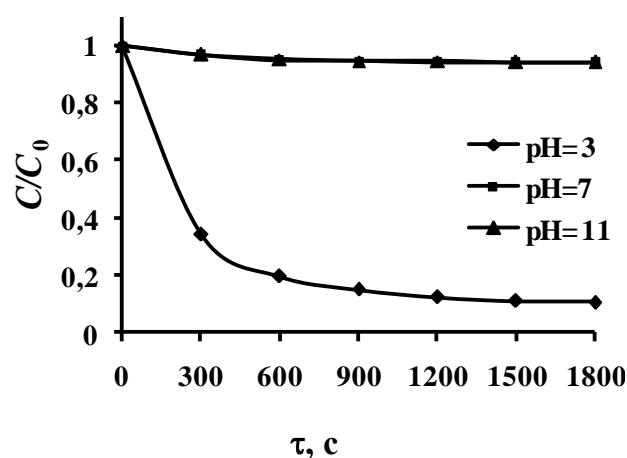


Рис. 1. Вплив рН реакційного середовища на кінетику окиснювальної деградації МО (експериментальні умови:  $C_0(\text{МО})=76,5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, мольне співвідношення МО:Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>:КІО<sub>4</sub>=1:50:10,  $T=293$  К, питома потужність УЗ-оброблення – 68 Вт/дм<sup>3</sup>)

За подальшого збільшення рН від 7 до 11 ступінь деградації незначно зменшувався (на 0,1 % – від 5,7 до 5,6 %). Зазначене вище добре узгоджується із характером зміни ОВП реакційного середовища “МО-Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>-КІО<sub>4</sub>” (рис. 2). Так, за температури 293 К рН водного розчину МО (концентрація –  $76,5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>) становив 5,71, а ОВП=285 мВ. У випадку корегування значення рН від 5,71 до 3 і після додавання до водного розчину МО окиснювальної системи Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>/ІО<sub>4</sub><sup>-</sup> (мольне співвідношення МО:Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>:КІО<sub>4</sub>=1:50:10) ОВП реакційного середовища стрибкоподібно зростає від 285 до 510 мВ, а потім впродовж 1800 с зменшувався на 85 мВ – до 425 мВ. Це було зумовлено інтенсивною окиснювальною деградацією МО. За рН=7 і рН=11 ОВП реакційного середовища після додавання до водно-

го розчину МО системи  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  зменшувався відповідно на 30 мВ (від 275 до 245 мВ) і 12 мВ (від 5 до -7 мВ). Отже, інтенсивність окиснювальних процесів у кислому середовищі була значно більшою, ніж у нейтральному та лужному середовищах.

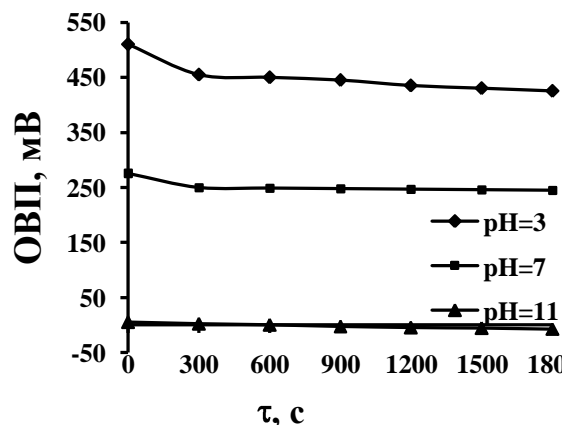


Рис. 2. Залежності ОБП реакційного середовища "МО- $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{KIO}_4$ " від тривалості процесу "Сонопероксат" за  $\text{pH}=3-11$  (експериментальні умови:  $C_0(\text{MO})=76,5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, мольне співвідношення  $\text{MO}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$ ,  $T=293$  К, питома потужність УЗ-оброблення – 68 Вт/дм<sup>3</sup>)

Крім того, у лужному середовищі внаслідок поглинання гідрогенкарбонат-йонами ( $\text{HCO}_3^-$ ) та карбонат-йонами ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), що можуть формуватись з  $\text{CO}_2$  як продукту мінералізації МО, гідроксильних радикалів ( $\cdot\text{OH}$ ) та супероксидного аніона-радикала ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), які генеруються під час реалізації процесу "Сонопероксат", утворюються карбонатні радикали ( $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ). Ці радикали є значно слабшими окисниками, ніж гідроксильні радикали та синглетний кисень ( $^1\text{O}_2$ ), попередником якого є супероксидний аніон-радикал [16]. Тому в лужних умовах ефективність окиснювальної деградації МО суттєво зменшується.

Зі збільшенням витрати гідрогену пероксиду та калію метаперіодату вдвічі, що еквівалентно збільшенню мольного співвідношення

$\text{MO}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4$  від 1:25:5 до 1:50:10, ступінь окиснювальної деградації МО внаслідок застосування процесу "Сонопероксат" впродовж 600 с зростав на 58,6 % (від 20,7 до 79,3 %). Умови досліджень були такими: початкова концентрація МО –  $76,5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>; рН реакційного середовища – 3; температура – 293 К; питома потужність УЗ-оброблення – 68 Вт/дм<sup>3</sup>. Внаслідок збільшення мольного співвідношення  $\text{MO}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4$  до 1:100:20 ступінь деградації МО із застосуванням процесу "Сонопероксат" впродовж 600 с зростав ще на 20,1 % (до 99,4 %). Однак, щоб зменшити витрати окиснювальних агентів ( $\text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{KIO}_4$ ) під час промислового масштабування процесу "Сонопероксат" для очищення великих об'ємів стічних вод, доцільно збільшити тривалість сумісного кавітаційного та реагентного оброблення водного розчину МО до 1800 с за мольного співвідношення  $\text{MO}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$ . У такому випадку ступінь деградації МО зростав від 79,3 до 89,4 %. Тому всі подальші експериментальні дослідження здійснювали саме за мольного співвідношення  $\text{MO}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$ .

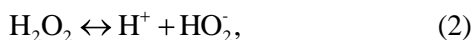
Вплив питомої потужності кавітаційного УЗ-оброблення на ефективність окиснювальної деградації МО з використанням процесу "Сонопероксат" впродовж 1800 с за рН реакційного середовища 3, температури 293 К, початкової концентрації МО  $76,5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> і мольного співвідношення  $\text{MO}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$  наведено у таблиці.

Екстремальний характер залежності ступеня окиснювальної деградації МО від питомої потужності кавітаційного УЗ-оброблення свідчить про утворення у реакційному середовищі за значень  $P/V > 68$  Вт/дм<sup>3</sup> дуже стабільних кавітаційних бульбашок та їх агрегатів "з великою тривалістю життя", що не сплескуються. Їх розміри менші від критичних розмірів, за яких відбувається сплескування кавітаційних бульбашок. Таке явище називають "виродженою кавітацією" [17].

**Залежність ступеня окиснювальної деградації МО (x, %) з використанням процесу "Сонопероксат" від питомої потужності кавітаційного УЗ-оброблення (P/V, Вт/дм<sup>3</sup>)**

$P/V$ , Вт/дм <sup>3</sup>	x, %
53,3	86,0
68	89,4
83,3	86,6

Внаслідок підвищення температури реакційного середовища від 293 до 323 К (рис. 3) зростає ступінь дисоціації гідрогену пероксиду як слабкого електроліту за кислотним механізмом



що зумовлює його непродуктивне витрачання і, відповідно, зменшення ефективності генерування сильних окисників ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3^*$ ,  $^1\text{O}_2$ ) за механізмом процесу "Сонопероксат" [16]:

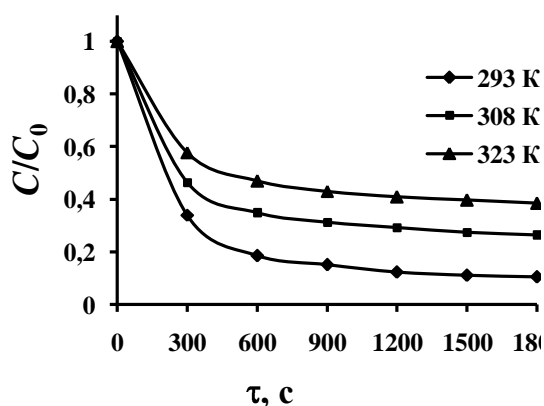
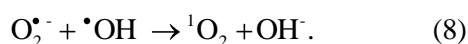
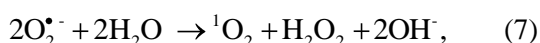
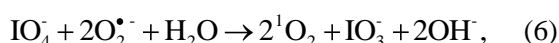
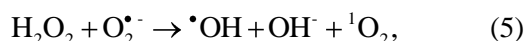
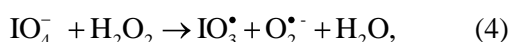


Рис. 3. Вплив температури реакційного середовища на кінетику окиснювальної деградації МО (експериментальні умови:  $C_0(\text{МО})=76,5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, мольне співвідношення  $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$ ,  $\text{pH}=3$ , питома потужність УЗ-оброблення – 68 Вт/дм<sup>3</sup>)

Тому збільшення температури реакційного середовища від 293 до 308 К (рис. 3) призводило до зменшення ступеня окиснювальної деградації МО на 15,8 % (від 89,4 до 73,6 %). За подальшого збільшення температури до 323 К така тенденція зберігалась: ступінь деградації зменшувався до 61,4 %.

За однакових початкових концентрацій гідрогену пероксиду та калію метаперіодату у реакційному середовищі ступінь деградації МО зменшувався на 31,2 % (від 96,5 до 65,3 %) зі зростанням його початкової концентрації від  $45,9 \cdot 10^{-6}$  до  $107 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> (рис. 4).

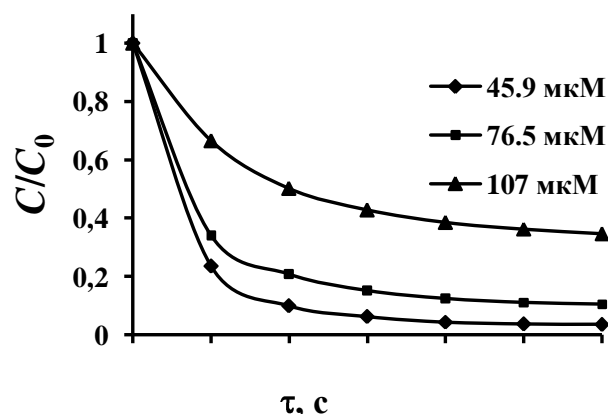


Рис. 4. Вплив початкової концентрації МО у водному розчині на кінетику його окиснювальної деградації (експериментальні умови:  $C_0(\text{H}_2\text{O}_2)=3,825$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $C_0(\text{KIO}_4)=0,765$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $\text{pH}=3$ ,  $T=293$  К, питома потужність УЗ-оброблення – 68 Вт/дм<sup>3</sup>)

Відсутність на УФ-спектрах піків у діапазоні довжин хвиль від 250 до 350 нм, що характерні для ароматичних сполук, та загалом зменшення абсорбції у цьому діапазоні (рис. 5) внаслідок застосування процесу "Сонопероксат" свідчать про деградацію молекул МО та дециклізацію утворених ароматичних фрагментів.

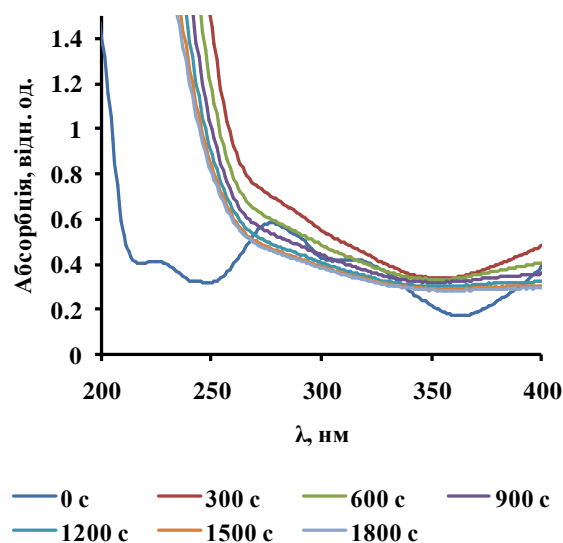


Рис. 5. УФ-спектри окиснювальної деградації МО з використанням процесу "Сонопероксат" (експериментальні умови:  $C_0(\text{МО})=76,5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, мольне співвідношення  $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $T=293$  К, питома потужність УЗ-оброблення – 68 Вт/дм<sup>3</sup>)

### Висновки

На основі експериментальних досліджень окиснювальної деградації МО з використанням

процесу “Сонопероксат” встановлено, що ефективність деградації зростає зі зменшенням рН і температури реакційного середовища, початкової концентрації забруднювача та збільшенням мольного співвідношення  $\text{MO}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4$ . Залежність ступеня окиснювальної деградації МО від питомої потужності кавітаційного УЗ-оброблення має екстремальний характер із максимумом за значення питомої потужності  $68 \text{ Вт/дм}^3$ , що зумовлено виникненням явища “виродженої кавітації”. Рациональними умовами окиснювальної деградації МО (початкова концентрація МО у водному розчині –  $25 \text{ мг/дм}^3$  або  $76,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ ) з використанням процесу “Сонопероксат” були такі: мольне співвідношення  $\text{MO}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$ ; рН реакційного середовища – 3; температура –  $293 \text{ К}$ ; питома потужність УЗ-оброблення –  $68 \text{ Вт/дм}^3$ . За таких умов впродовж 1800 с досягли ступеня деградації МО 89,4 %.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України у межах проекту наукової роботи молодих вчених “Передові процеси окиснення, зокрема нанокаталітичного, в основі кавітаційних технологій очищення водних середовищ від резистентних N-заміщених органічних сполук” (номер державної реєстрації 0122U000790).

## References

- Petrella, A., Spasiano, D., Cosma, P., Rizzi, V., Race, M., Mascolo, M. C., & Ranieri, E. (2021). Methyl orange photo-degradation by  $\text{TiO}_2$  in a pilot unit under different chemical, physical, and hydraulic conditions. *Processes*, 9 (2), 205. DOI: 10.3390/pr9020205
- Liu, H., & Bi, W. (2022). Degradation of methyl orange by pyrite activated persulfate oxidation: mechanism, pathway and influences of water substrates. *Water Science & Technology*. DOI: 10.2166/wst.2022.134
- Azimi, S. C., Shirini, F., & Pendashteh, A. R. (2021). Advanced oxidation process as a green technology for dyes removal from wastewater: a review. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40 (5), 1467–1489. DOI: 10.30492/ijcce.2020.43234
- Labidi, A., Salaberria, A. M., Fernandes, S. C. M., Labidi, J., & Abderrabba, M. (2019). Functional chitosan derivative and chitin as decolorization materials for methylene blue and methyl orange from aqueous solution. *Materials*, 12 (3), 361. DOI: 10.3390/ma12030361
- Anwer, M., & Faizi, Y. (2022). A review on types and applications of advanced oxidation processes. *International Journal of Advances in Engineering and Management*, 4 (2), 1059–1070. DOI: 10.35629/5252-040210591070
- Haji, S., Benstaali, B., & Al-Bastaki, N. (2011). Degradation of methyl orange by  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 168 (1), 134–139. DOI: 10.1016/j.cej.2010.12.050
- Benredjem, Z., Barbari, K., Chaabna, I., Saaidia, S., Djemel, A., Delimi, R., ...Bakhouche, K. (2021). Comparative investigation on the removal of methyl orange from aqueous solution using three different advanced oxidation processes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 19 (6), 597–604. DOI: 10.1515/ijcre-2020-0243
- Sukhatskiy, Y., Znak, Z., Zin, O., & Chupinskyi, D. (2021). Ultrasonic cavitation in wastewater treatment from azo dye methyl orange. *Chemistry & Chemical Technology*, 15 (2), 284–290. DOI: 10.23939/chcht15.02.284
- Butt, A. L., & Tichapondwa, S. M. (2020). Catalytic wet peroxide oxidation of methyl orange using naturally-occurring South African ilmenite as a catalyst. *Chemical Engineering Transactions*, 81, 367–372. DOI: 10.3303/CET2081062
- Butt, A. L., Mpinga, J. K., & Tichapondwa, S. M. (2021). Photo-Fenton oxidation of methyl orange dye using South African ilmenite sands as a catalyst. *Catalysts*, 11, 1452. DOI: 10.3390/catal11121452
- Nabavi, N., Peyda, M., & Sadeghi, G. (2017). The photocatalytic kinetics of the methyl orange degradation in the aqueous suspension of irradiated  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Human, Environment and Health Promotion*, 2 (3), 154–160. DOI: 10.29252/jhehp.2.3.154
- Rashed, M. N., Eltaher, M. A., & Abdou, A. N. A. (2017). Adsorption and photocatalysis for methyl orange and Cd removal from wastewater using  $\text{TiO}_2$ / sewage sludge-based activated carbon nanocomposites. *Royal Society Open Science*, 4 (12), 170834. DOI: 10.1098/rsos.170834
- Hariani, P. L., Said, M., Salni, S., Aprianti, N., & Naibano, Y. A. L. R. (2022). High efficient photocatalytic degradation of methyl orange dye in an aqueous solution by  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  magnetic catalyst. *Journal of Ecological Engineering*, 23 (1), 118–128. DOI: 10.12911/22998993/143908
- Chadi, N. E., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., & Ashokkumar, M. (2019).  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate ( $\text{IO}_4^-$ ): a novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5 (6), 1113–1123. DOI: 10.1039/C9EW00147F
- Chadi, N. E., Merouani, S., Hamdaoui, O., Bouhelassa, M., & Ashokkumar, M. (2019). Influence of mineral water constituents, organic matter and water matrices on the performance of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ -advanced

oxidation process. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5 (11), 1985–1992. DOI: 10.1039/C9EW00329K

16. Sukhatskiy, Y., Sozanskyi, M., Shepida, M., Znak, Z., & Gogate, P. R. (2022). Decolorization of an aqueous solution of methylene blue using a combination of ultrasound and peroxate process. *Separation and*

*Purification Technology*, 288, 120651. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120651

17. Znak, Z. O., Sukhatskiy, Y. V., Zin, O. I., Khomyak, S. V., Mnykh, R. V., & Lysenko, A. V. (2018). The decomposition of the benzene in cavitation fields. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii (Issues of Chemistry and Chemical Technology)*, 1 (116), 72–77.

**Yu. V. Sukhatskiy, M. V. Shepida, Z. O. Znak**

Lviv Polytechnic National University,  
Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

### THE “SONOPEROXATE” PROCESS FOR OXIDATIVE DEGRADATION OF METHYL ORANGE

The efficiency of application of advanced oxidation processes for removal of methyl orange mono azo dye from wastewater is considered. For intensive oxidative degradation of methyl orange, it was proposed to use a combination of ultrasonic cavitation and “Peroxate” process – the “Sonoperoxate” process. Rational conditions for oxidative degradation of methyl orange at its initial concentration in an aqueous solution of 25 mg/dm<sup>3</sup> (76.5·10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup>) were established: the molar ratio of methyl orange:hydrogen peroxide:potassium metaperiodate = 1 : 50 : 10; pH of the reaction medium – 3; temperature – 293 K; specific power of cavitation ultrasonic treatment – 68 W/dm<sup>3</sup>. Under such conditions, the degradation degree of methyl orange of 89.4 % was achieved for 1800 s.

**Key words:** methyl orange; azo dye; hydrogen peroxide; potassium metaperiodate; advanced oxidation processes; the “Sonoperoxate” process; degradation.