УДК 661.873

В. К. Касьянов, П. А. Гольнева, А. Ю. Чечерина, Т. В. Конькова,
(РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА ДЛЯ ДЕКСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

В настоящее время использование методов биологической и/или физико-химической очистки сточных вод, содержащих органические вещества, не всегда является эффективным. Передовые процессы окисления, основанные на высокой окислительной способности свободных радикалов, таких как гидроксильные, эффективны в деструкции органических загрязнителей [1, 2]. Образование гидроксильных радикалов происходит в результате взаимодействия пероксида водорода и ионов переходных металлов. В результате запускается процесс радикальных цепных реакций, который приводит к окислительному разрушению органических соединений [3, 4].

В качестве катализаторов использовали природный монтмориллонит с различным содержанием железа как активного компонента. Кроме того, в состав катализаторов, дополнительно вводили кобальт методом пилларирования в виде смешанных полигидроксокомплексов с алюминием. Пилларирующий раствор получили в результате щелочного гидролиза нитратов алюминия и кобальта с последующим ионным обменом межслоевых катионов на полигидроксокомплексы. Для фиксирования активных компонентов образцы катализаторов прокаливали при 500°С [5].

Удельную поверхность катализаторов рассчитали методом БЭТ на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота. Содержание Co и Fe в пилларированном монтмориллоните определяли рентгенофлуоресцентным методом. Эффективность катализаторов оценивали в реакции окисления азокрасителя кармуазина. Содержание кармуазина в растворе определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 517 нм. Концентрацию ионов кобальта и железа в растворе определяли атомно абсорбционным методом. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Активность и устойчивость катализаторов на основе пилларированных алюмосиликатов к выщелачиванию активного компонента в растворе

Образец	S_{BET}, м^2/г	X, %	Co_{kt}, масс.%	C_{Co}, мг/л	Co_{leach}, %	Fe_{kt}, масс.%	C_{Fe}, мг/л	Fe_{leach}, масс. %
Исх	75.5	68.2	-	-	-	1.25	0.02	0.03
1	96.5	64.4	0.96	4.66	9.71	0.82	0.02	0.05
2	111.1	82.7	1.40	3.56	5.09	1.19	0.02	0.03
3	117.0	98.6	0.07	0.27	7.71	7.84	0.02	0.01
4	88.9	76.2	0.36	0.59	3.25	3.30	0.03	0.02
5	102.9	95.9	0.31	0.82	5.27	4.76	0.04	0.02
6	93.2	81.6	0.10	1.13	22.6	4.28	0.04	0.02

S_{BET} - удельная площадь поверхности образца, X – конверсия кармуазина, Co_{kt} – содержание кобальта в катализаторе, Fe_{kt} - содержание железа в катализаторе, C_{Co} – концентрация кобальта в растворе, C_{Fe} – концентрация железа в растворе, Co_{leach} – степень выщелачивания кобальта в раствор, Fe_{leach} - степень выщелачивания железа в раствор. Продолжительность процесса катализа составила 2 часа.

Результаты свидетельствуют, что вследствие пилларирования наряду с изменением состава происходит увеличение удельной поверхности материала. Исследование активности и устойчивости к выщелачиванию активных компонентов катализаторов в раствор в зависимости от удельной поверхности и состава показало, что содержание кобальта слабо влияет на активность катализаторов в реакции окисления азокрасителя. Кроме того, в результате катализа наблюдается значительное выщелачивание ионов кобальта в раствор. Концентрация ионов кобальта в растворе достигает 3-5 мг/л, что в пересчете на исходное содержание кобальта в катализаторе составляет порядка 10%. Стоит отметить, что предельно допустимая концентрация (ПДК) кобальта в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/л. Корреляция между активностью катализаторов и содержанием кобальта в катализаторах отсутствует.

Активность катализаторов обусловлена главным образом присутствием железа в природном монтмориллоните и находится в прямой зависимости от его содержания (рисунок 1). Активность катализаторов в результате пилларирования возрастает за счет улучшения доступности ионов железа для реагентов и увеличения удельной поверхности материала.

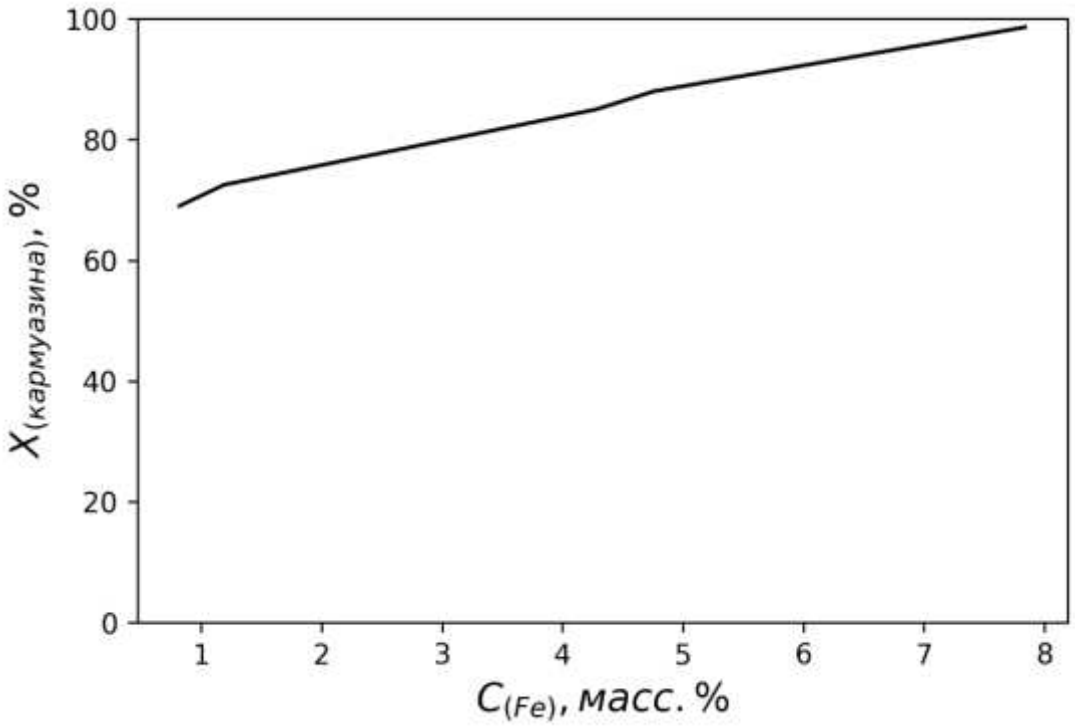

Рисунок 1 - Зависимость конверсии кармуазина от концентрации железа в катализаторе

Стабильность пилларированных глин относительно выщелачивания железа высока, концентрация ионов железа в растворе после катализа не превышала 0.04 мг/л, что составляло не более 0.02 мас.% от его исходного содержания в катализаторе, но ниже значения ПДК.

На основе экспериментальных данных рассчитан линейный коэффициент корреляции Пирсона между конверсией кармуазина и удельной площадью катализатора, а также содержанием Co и Fe в катализаторе, результаты расчетов представлены в таблице 2.

Связь между X и S_{BET} - средняя, X и Co_{kt} - умеренная, X и Fe_{kt} - сильная (тесная). Однако согласно рассчитанному значение t-критерия статистически значимая корреляционная связь имеется только между X и Fe_{kt}.

Таблица 2 - Расчет значения корреляции конверсии кармуазина и ее статистической значимости

Образец	*Corr(X)*	t_r	$t_{кр}$ (f=4, p=0.05)	Связь статистически значима $\lvert t_r \rvert > t_{кр}$
S_{BET}	0.65	1.72	2.77	Отсутствует
Co_{kt}	-0.49	-1.12		Отсутствует
Fe_{kt}	0.82	2.88		Значима

В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что модифицирование природного монтмориллонита методом пилларирования позволяет получить активные и устойчивые катализаторы для окисления органических веществ в сточных водах, однако, введение кобальта в состав катализатора нецелесообразно.

ЛИТЕРАТУРА

1.Ghatak HR. Advanced oxidation processes for the treatment of biorecalcitrant organics in wastewater. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2014 Jun 3;44(11):1167-219.

2.Wang JL, Xu LJ. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. Critical reviews in environmental science and technology. 2012 Feb 1;42(3):251-325.

3.Конькова ТВ, Алехина МБ, Садыков ТФ, Михайличенко АИ, Либерман ЕЮ. Модифицирование бентонитовой глины для каталитической очистки сточных вод от примесей органических веществ. Вода: химия и экология. 2012(4):77-81.

4.Covinich LG, Bengoechea DI, Fenoglio RJ, Area MC. Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: a review. American Journal of Environmental Engineering. 2014;4(3):56-70.

5.Конькова ТВ, Алехина МБ, Рысев АП. Получение Co-содержащих алюмосиликатов со слоисто-столбчатой микропористой структурой из монтмориллонитовых глин. Журнал физической химии. 2013; 87 (10): 1785-1788.