

УДК 541.128

## ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Л.А. Залозная, И.С. Ткаченко, Г.В. Егорова, С.Н. Ткаченко, В.В. Лунин

*(кафедра физической химии; e-mail: zaloznaya\_larisa@mail.ru)*

**Синтезированы цементсодержащие катализаторы разложения озона на основе оксидов железа, полученных озонированием железосодержащих водных растворов. Рентгенофазовый анализ и мессбауэровская спектроскопия показали, что оксид  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  катализатора находится в виде высокодисперсных наночастиц. Полученные катализаторы высокоэффективны в реакции разложения озона и не уступают по активности одним из лучших в настоящее время цементсодержащим катализаторам гопталюмам марки ГТТ.**

Широкое применение озона в химических технологиях и его высокая токсичность делают актуальной проблему снижения концентраций остаточного озона до предельно допустимых концентраций (ПДК). Оптимальным способом деструкции остаточного озона является каталитическое разложение. Катализаторы разложения озона марки ГТТ на основе цемента талюма и оксидов переходных металлов (Mn, Cu, Ni) зарекомендовали себя высокоэффективными, механически прочными катализаторами [1], работающими как в сухом, так и во влажном газовых потоках, что позволило использовать их в современных технологических процессах с участием озона. Однако катализаторы ГТТ не лишены недостатков, так как в их состав входят оксиды никеля, которые относятся к веществам I класса опасности, а также оксиды марганца и меди, являющиеся веществами II класса опасности. Поэтому создание новых, экологически безопасных и недорогих катализаторов, например на основе оксидов железа (III класс опасности), остается актуальной задачей современных озонных технологий.

### Методика эксперимента

В качестве железосодержащего сырья для приготовления катализаторов использовался оксид железа (III), полученный путем озонирования водного раствора сульфата железа (II), а также вод артезианских скважин Лианозовского молочного комбината, содержание железа в которых составляет 0,57–1,19 мг/л и значительно превышает уровень ПДК (0,30 мг/л). В процессе водоподготовки при озонировании артезианских вод образуется осадок, состоящий, как показали дальнейшие исследования, в основном из гидрооксидов железа; он накапливается в больших количествах в качестве побочного продукта. После фильтрования и сушки этот осадок исследовали методами рентге-

нофазового анализа (РФА) и мессбауэровской спектроскопии, а затем как основной компонент использовали в приготовлении железосодержащих катализаторов. В качестве других компонентов использовали высокоглиноземистый цемент (талюм) и глину.

Синтезированы две серии катализаторов: в первой в качестве связующего использовали глину разных составов, во второй – талюм и глину. Цементсодержащие катализаторы готовили методом гидротермального синтеза [2], включающим следующие процессы: смешение исходных компонентов в заданных соотношениях в присутствии воды, формование полученной массы в экструдаты с последующей выдержкой их в воздушно-влажной среде, а затем в горячей воде при 80–90°C на стадии гидротермальной обработки, сушка и прокаливание при 450°C. Катализаторы, не содержащие высокоглиноземистый цемент, синтезировали аналогичным способом, исключая стадию гидротермальной обработки. Исследование кинетики разложения озона проводили на проточной каталитической установке. Озон, полученный в барьерном разряде, пропускали через U-образный стеклянный реактор с внутренним диаметром 1,5 см, куда помещали катализатор (2 г). Внешняя геометрическая поверхность этой навески катализатора составляла 30–40 см<sup>2</sup>. Концентрация озона не превышала 20 мг/л и фиксировалась спектрально на приборе “Медозон-254/5”.

За меру активности полученных катализаторов принимали величину  $\gamma$ , показывающую долю активных, т.е. приводящих к разложению озона, столкновений молекул с поверхностью. Расчет  $\gamma$  осуществляли по уравнению [3]:

$$\gamma = \frac{4\omega \ln[\text{O}_3]_0 / [\text{O}_3]}{u \cdot s},$$

где  $[O_3]_0$  и  $[O_3]$  – концентрация озона соответственно на входе и выходе каталитического реактора, заполненного гранулами катализатора,  $\omega$  – объемная скорость газового потока ( $см^3/с$ );  $u$  – тепловая скорость молекул ( $см/с$ );  $s$  – внешняя геометрическая поверхность гранул катализатора ( $см^2$ ).

Текстурные характеристики катализатора определялись методом низкотемпературной десорбции азота на сорбтометре “Quantachrome Autosorb-1”. Данные РФА получали на дифрактометре ДРОН-ЗМ в отфильтрованном  $CoK_{\alpha}$ -излучении. Мессбауэровскую спектроскопию проводили на спектрометре “MS-1104Em”.

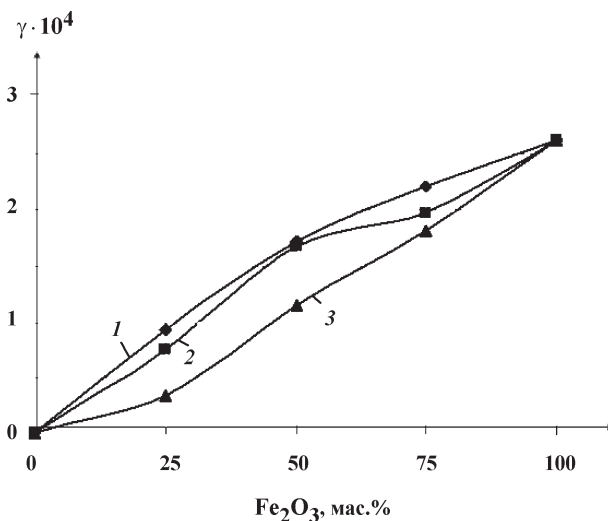
### Результаты и их обсуждение

Основным продуктом озонирования железосодержащих вод по данным РФА является липидокрокит. При прокаливании последнего при  $450^{\circ}C$  получается оксид железа –  $\alpha-Fe_2O_3$ . Оценка области когерентного рассеяния образца, полученного при озонировании водного раствора сульфата железа (II), позволила определить его дисперсность, которая не превышала 20 нм, т.е. оксид находится в виде высокодисперсных частиц.

Наличие высокодисперсной фазы в образцах, полученных методом озонирования как водного раствора сульфата железа (II), так и природной воды, подтвердили данные мессбауэровской спектроскопии. Исследования, проводившиеся при температурах 293 и 77 К, показали наличие мелкодисперсных фаз гематита и гетита с размерами кристаллитов не более 10 нм.

Как отмечено выше, нами синтезированы две серии катализаторов на основе: оксидов железа (III) и глины (1 серия); оксидов железа (III), высокоглиноземистого цемента и глины (2 серия). Результаты по определению активности железосодержащих катализаторов ( $\gamma$ ) с различными видами глин представлены на рисунке, из которого видно, что катализаторы, содержащие глину Г-1, имеют наибольшую активность в реакции разложения  $O_3$ . Образец, состоящий из 75 мас.%  $Fe_2O_3$  и 25 мас.% глины Г-1, является самым эффективным ( $\gamma = 2,2 \cdot 10^{-4}$ ) из полученных нами железосодержащих катализаторов. Однако все катализаторы серии 1 имеют существенный недостаток – очень низкую механическую прочность.

Введение высокоглиноземистого цемента в катализаторы придает им прочность и термостойкость, но способствует износу оборудования и сложности формовки катализатора [2]. Во второй серии синтезированных катализаторов основное связующее – глина, была заменена на талом, а глина Г-1 использовалась в качестве пластификатора.



Зависимость каталитической активности образцов серии 1 от содержания  $Fe_2O_3$ : 1 – Г-1, 2 – Г-2, 3 – Г-3

В таблице представлены состав катализаторов серии 2, а также их активность в реакции разложения озона. Из таблицы видно, что катализатор с содержанием 65 мас.% оксида железа (III) показал наибольшую активность ( $2,0 \cdot 10^{-4}$ ). Катализатор данного состава имеет следующие текстурные характеристики: удельная поверхность катализатора  $150 м^2/г$ , объем пор  $0,27 см^3/г$ , средний диаметр пор 57 . Приведенные данные близки к величинам, полученным для катализаторов марки ГТТ [1]. Гранулы катализатора, содержащие 80 мас.% оксида железа, 15 мас.% высокоглиноземистого цемента и 5 мас.% глины, разрушились в воде при проведении гидротермальной обработки, что подтверждает литературные данные, в соответствии с которыми содержание высокоглиноземистого цемента в катализаторе не должно быть меньше 25 мас.% [4].

При прокаливании лучшего по активности катализатора (65 мас.%  $\alpha-Fe_2O_3$ ) при  $700^{\circ}C$  величина  $\gamma$  снижается до  $0,4 \cdot 10^{-4}$ . Аналогичный результат для цементсодержащих катализаторов разложения озона на основе оксидов Mn, Cu, Ni был получен ранее [5]. Это можно объяснить спеканием частиц при столь высоких температурах и возможным изменением его фазового состава.

Катализатор с содержанием 65 мас.% оксида железа в сухом газе показал активность (см. таблицу), близкую к активности катализатора ГТТ ( $\gamma = 2,4 \cdot 10^{-4}$ ) [1], являющегося в настоящее время одним из лучших в реакции разложения озона. Кроме того, в состав этого железосодержащего катализатора не входят оксиды металлов, относящиеся к I и II классам опасности.

## Активность железосодержащих катализаторов серии 2 в реакции разложения озона

Номер образца	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	Талюм, мас. %	Глина Г-1, мас. %	S, см <sup>2</sup>	γ·10 <sup>4</sup>	Среднее значение γ·10 <sup>4</sup>
1	33	60	7	32,2	0,97	1,0
				33,0	1,03	
				32,4	1,04	
2	43	50	7	37,3	1,19	1,2
				35,7	1,21	
				33,5	1,16	
3	60	35	5	39,6	1,69	1,7
				38,6	1,64	
				42,2	1,62	
4	65	30	5	33,8	1,97	2,0
				33,0	2,00	
				33,3	2,02	
5	80	15	5	экструдаты рассыпались		

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махов Е.А., Ткаченко С.Н., Егорова Г.В., Лунин В.В., Ткаченко И.С., Голосман Е.З. // Химическая промышленность сегодня. 2003. №7. С. 11.
2. Якерсон В.И., Голосман Е.З. Катализаторы и цементы. М., 1992. С. 256
3. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М., 1998. С. 480.
4. Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Попович М.П., Киреева Л.А., Смирнова Н.Н., Егорова Г.В., Лунин В.В., Голосман Е.З. // Авт. свид. СССР № 1768274. Заявка № 4922208 от 29.12.90. Бюл. № 38, 15.10.92.
5. Завадский А.В., Киреев С.Г., Мухин В.М., Ткаченко С.Н., Чебыкин В.В., Клушин В.Н., Тепляков Д.Э. // Журнал физической химии. 2002. 76, № 12. С. 2278.

Поступила в редакцию 10.09.07

## CEMENT-CONTAINING CATALYSTS OF OZONE DECOMPOSITION BASED ON IRON OXIDES

L.A. Zaloznaya, I.S. Tkachenko, G.V. Egorova, S.N. Tkachenko, V.V. Lunin

*(Division of Physical Chemistry)*

Cement-containing catalysts of ozone decomposition based on iron oxides obtained by ozonizing the iron-containing aqueous solution were synthesized. Active component of catalysts was investigated by XRD and Mossbauer spectroscopy. Oxide  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was found to present as superfine nanoparticles. The catalysts exhibited high activity in reaction of ozone decomposition similar to that of GTT- type catalysts.