

ШАБАЛИНА АНАСТАСИЯ ВАЛЕРЬЕВНА

**ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОДЫ ОЗОНОМ НА  
МАССИВНОМ МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2011

Работа выполнена на кафедре аналитической химии в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

**Научный руководитель:**

доктор химических наук,  
профессор

Мокроусов Геннадий Михайлович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук,  
профессор

Водянкина Ольга Владимировна

кандидат химических наук,  
доцент

Лямина Галина Владимировна

**Ведущая организация:**

Байкальский институт природопользования  
РАН (БИП СО РАН), г. Улан-Удэ

Защита состоится «22» декабря 2011 г. в 14.00 в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; факс (3822) 529–895.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «22» ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 212.267.06 кандидат химических наук

Изаак Т.И.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Опыт использования озона в качестве окисляющего агента в процессах очистки воды показал его экологическую безопасность, способность глубоко окислять органические вещества, удалять железо и марганец, снижать цветность воды, дезинфицировать и улучшать ее вкус и запах. Однако часто в процессе окисления органических загрязнителей озоном образуются устойчивые формы промежуточных веществ (карбоновые кислоты, альдегиды и др.). Поэтому первостепенное внимание уделяется созданию усовершенствованных процессов окисления загрязнителей, в которых для повышения полноты разложения, эффективности и экономичности процесса озонирования используются гетерогенные или гомогенные катализаторы. В качестве гетерогенных катализаторов применяются порошковые и гранулированные материалы – наноструктурированные оксиды или металлы на различных оксидных носителях.

С технологической точки зрения основным препятствием к широкому использованию таких катализаторов является их недостаточная прочность к истиранию. Это обуславливает необходимость введения дополнительной стадии фильтрации воды, усложняющей и удорожающей процесс ее очистки. Таким образом, перспективным является использование катализаторов другого типа: массивных, металлосодержащих, устойчивых к истиранию. Примеров использования таких катализаторов в научной литературе нами не обнаружено. Актуальность данной работы заключается в поиске металлосодержащих прочных массивных материалов, каталитически активных в процессе разложения органических загрязнителей воды озоном и физико-химическое исследование процесса разложения загрязнителей в присутствии данных катализаторов.

**Цель работы** – Разработка высокоактивного устойчивого к истиранию массивного катализатора для разложения органических загрязнителей воды озоном, исследование его активности и поведения в каталитическом процессе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**.

- 1) Выбор методики синтеза и материала катализатора.
- 2) Изучение каталитической активности выбранного катализатора в процессе разложения органических загрязнителей воды озоном (на примере щавелевой и бензойной кислот, метиленового синего).
- 3) Изучение изменения структуры и состава поверхности катализатора в процессе окисления загрязнителя озоном (на примере щавелевой кислоты).

- 4) Исследование влияния условий проведения процесса озонирования (рН, присутствие кислорода) на его эффективность.

### **Научная новизна**

Впервые показана возможность использования массивной ячеистой меди в качестве катализатора для полного окисления органических загрязнителей воды озоном.

С применением термодинамических расчетов и комплекса экспериментальных исследований показано участие в процессе окисления щавелевой кислоты оксидов меди, образующихся в системе под действием озона.

С использованием физических методов исследования морфологии и состава поверхности медного катализатора до и после проведения каталитического процесса, а также анализа возможных путей процесса составлена схема окисления органических загрязнителей воды озоном в кислой среде с участием поверхности катализатора, оксидов меди и ионов меди (II).

### **Практическая ценность работы**

На основании полученных результатов показано, что массивная ячеистая медь, по активности не уступающая описанным в научной литературе катализаторам, обладает низким гидродинамическим сопротивлением, высокой проницаемостью и устойчивостью к истиранию. Следовательно, применение данного катализатора в процессе окисления органических загрязнителей воды озоном не требует последующей ее фильтрации; становится возможным проведение процесса очистки в проточном режиме. Что, в свою очередь, способствует снижению времени необходимого на обработку воды и делает данный процесс привлекательным с экономической точки зрения. Предложенный в соавторстве с соискателем способ очистки воды от органических загрязнителей методом озонирования в присутствии медного катализатора защищен патентом РФ.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Возможность применения массивного медного катализатора для окисления органических загрязнителей воды (на примере щавелевой и бензойной кислот, метиленового синего) озоном.
2. Экспериментальное доказательство протекания процесса полного разложения (до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) органических загрязнителей в воде под действием озона в присутствии медного катализатора.
3. Обоснование гетерогенной природы процесса окисления органических загрязнителей воды озоном с участием поверхности катализатора, оксидов меди и ионов меди (II).

### **Апробация работы**

Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на конференциях: III (IV, V, VI) Всероссийская конференция молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Томск, Россия, 2007 (2008, 2009, 2010); IV Школа-семинар

молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона». Улан-Удэ, Россия. 2007; IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия. 2008; I и II Международный форум по нанотехнологиям, Москва, Россия. 2008, 2009; VI и VII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, Россия. 2009 и 2010; VIII International Conference 'Mechanism of Catalytic Reactions', Novosibirsk, Russia. 2009; 15-я международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2009», конкурс проектов молодых ученых. Москва, Россия. 2009; Всероссийская рабочая химическая конференция «Бутлеровское наследие – 2011», Казань, Россия, 2011; International Catalysis Congress «EuropaCat X», Glasgow, United Kingdom, 2011.

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 4 статьи в журналах из списка перечня ВАК, 18 научных трудов и материалов, 1 патент РФ.

Работа выполнялась в рамках проектов: по программе УМНИК Фонда содействия малым форм предприятий в научно-технической сфере «Разработка технологии новых каталитических мембран для высокоэффективной очистки воды методом озонирования» ГК №7057р/9611 от 1.07.2009 г., по ГК на выполнение поисковых научно-исследовательских работ (ФЦП Научные и научно-педагогические кадры инновационной России) «Создание каталитических мембран на основе высокопористой ячеистой меди для очистки воды от органических загрязнителей методом озонирования» для государственных нужд от 02.04.2010 г. №П57, по гранту РФФИ-Тайвань ННС\_а №07-03-92001 «Создание многокомпонентных металлсодержащих катализаторов для разложения органических загрязнителей методом каталитического озонирования».

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация занимает 137 страниц, состоит из 3 глав, содержит 50 рисунков, 16 таблиц и 104 источника литературы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обозначена проблема, решаемая в данной работе, обоснована актуальность выбранной темы исследований, сформулирована цель и задачи работы.

В главе 1 приведен обзор ситуации в области очистки воды; указаны основные загрязнители воды и технологии, применяемые для их удаления. Приведены преимущества и недостатки последних, обоснован выбор озонирования как перспективного метода удаления органических загрязнителей; рассмотрены основные типы используемых катализаторов. Кратко описаны условия проведения процесса и предполагаемые механизмы окисления органических

загрязнителей озонном в присутствии катализатора, также описаны методы получения металлических и оксидных катализаторов.

В главе 2 изложены методики проведения эксперимента, а также методы исследования и анализа, используемые для изучения состава и структуры материала, полноты удаления органических загрязнителей. К ним относятся: растровая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, спектроскопия диффузного отражения, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения, атомно-абсорбционная спектроскопия, фотометрия и другие. Описаны методы получения катализаторов – химическое осаждение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), микроплазменное окисление, метод Печини. Приведены методики изучения адсорбционной способности и каталитической активности материалов, описаны особенности проведения каталитического озонирования и устройство экспериментальной установки для данного процесса.

В Главе 3 представлены результаты экспериментальных исследований и термодинамических расчетов, проведено их обсуждение. Описаны характеристики полученных металлсодержащих и оксидных катализаторов, результаты изучения их активности в процессе окисления органических загрязнителей воды озонном на примере щавелевой кислоты. Обоснован выбор массивного ячеистого медного катализатора для дальнейшей работы. Описана оптимизация метода получения массивной ячеистой меди и результаты изучения поведения массивного медного катализатора в процессе окисления органических загрязнителей воды озонном.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Схема установки для проведения процесса представлена на рисунке 1. В качестве исходного газа для получения озона используется воздух. Озоно-воздушная смесь в виде мелких пузырьков поступает в реактор через фильтр Шотта.

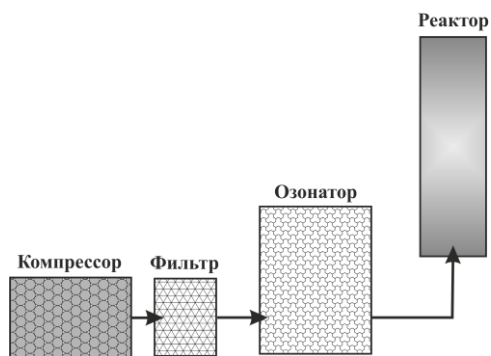


Рисунок 1 – Схема установки для проведения процесса озонирования воды.

Катализатор помещается в реактор, в объем обрабатываемой жидкости. Перемешивание в системе осуществляется за счет подачи газа; твердая фаза равномерно распределяется по всему объему жидкости, находящейся в реакторе. Концентрация загрязнителей

определяется фотометрически (щавелевая кислота, метиленовый синий), хроматографически (бензойная кислота) и как общий органический углерод с использованием анализатора общего углерода.

На основе полученных экспериментальных результатов проведена оценка возможности применения в качестве катализаторов ряда оксидов металлов (Al, Fe, Ti, Ce, Zn, Mn), пористого ферротитана, массивной ячеистой меди и никеля, полученных четырьмя различными способами: СВС-синтез, метод Печини, микроплазменное окисление, химическое осаждение. По результатам проведенных исследований (таблица 1) массивный ячеистый медный катализатор, полученный методом химического осаждения, был выбран для дальнейшей работы благодаря его высокой активности в процессе окисления органических загрязнителей воды озонном. Превосходящие его по активности материалы –  $Ce_xO_y/Fe_xO_y$  на волластоните и ферротитан в  $Al_2O_3$  непригодны для использования в процессах очистки воды из-за выхода большого количества ионов железа в обрабатываемый раствор. Кроме того, массивный ячеистый медный катализатор с его низким гидродинамическим сопротивлением, высокой проницаемостью и устойчивостью к истиранию, в отличие от порошковых и гранулированных материалов, прост в обращении.

Далее способ получения ячеистой меди [1] был оптимизирован для создания наиболее эффективного массивного медного катализатора и заданным размером пор (3-5 нм) с целью обеспечения максимальной проницаемости. При этом варьировались размеры пор полимерной подложки, размеры гранул катализатора, время активирования поверхности полимера перед нанесением металлического покрытия и количество полимера, загружаемого в реактор меднения.

Таблица 1 – Данные по сорбционной способности и каталитической активности исследуемых материалов ( $C_{нач.}=0,001$  М, масса катализатора 2 г, время обработки 20 мин., объем раствора 0,1 л)

Катализатор	Степень удаления ЩК за счет сорбции, %	Степень удаления ЩК при озонировании, %
$Al_2O_3$ /пегасин	46±2	18±3
$Al_2O_3$ /хонгуриин	37±2	26±4
$Ce_xO_y/Fe_xO_y$ / волластонит	78±5	91±5
$Al_xO_y/Fe_xO_y$ / волластонит	30±4	31±2
Ферротитан / $Al_2O_3$	31±2	67±4
Силицид титана / $Al_2O_3$	5±2	7±2
$Al_2O_3$ / Al губка	–	14±2
$TiO_2$ / Ti фольга	–	13±2
Ячеистая медь	–	60±5
Никелированная ячеистая медь	–	53±2

# 1. Каталитическая активность массивной ячеистой меди в процессе окисления органических загрязнителей воды озоном

## *Разложение бензойной кислоты и метиленового синего*

Изменение степени удаления бензойной кислоты в процессе озонирования в присутствии катализатора и без него, в зависимости от времени, приведено на рисунке 2. По данным хроматографического анализа до и после озонирования без катализатора и в его присутствии содержание бензойной кислоты в воде изменяется приблизительно одинаково. Однако содержание общего органического углерода в данном эксперименте отличается для процесса с катализатором и без него. Это объясняется тем, что разложение бензойной кислоты может идти не полностью (до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), а с образованием промежуточных органических продуктов. В этом случае, прямое озонирование (без катализатора) ведет к удалению всего 32 % всех органических веществ в растворе, а каталитический процесс – к 60-65 % разложению. Таким образом, массивная ячеистая медь является активным катализатором в процессе полной минерализации бензойной кислоты.

В случае озонирования растворов метиленового синего ( $C_{\text{нач.}} = 0,01 \text{ M}$ ) полное разложение загрязнителя (определялось фотометрически) достигается соответственно с катализатором и в его отсутствие через 1 и 5 минут.

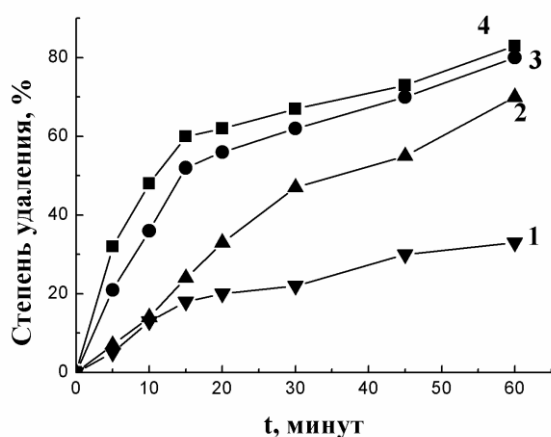


Рисунок 2 – Степень удаления бензойной кислоты без (1,3) и с катализатором (2, 4). Концентрация загрязнителя находилась хроматографически (4, 3) и по содержанию общего органического углерода (1, 2).  $C_{\text{нач.}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $m(\text{кат.}) = 0,5 \text{ г}$ , объем раствора 1 л.

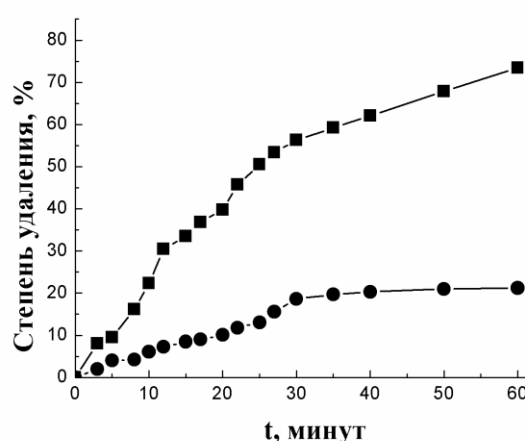


Рисунок 3 – Степень удаления щавелевой кислоты при озонировании без катализатора (1) и в его присутствии (2) от времени.  $C_{\text{нач.}} = 0,001 \text{ M}$ ,  $m(\text{кат.}) = 0,4 \text{ г}$ , объем раствора 0,1 л.

## *Разложение щавелевой кислоты; стабильность медного катализатора*

На рисунке 3 приведен график изменения степени удаления щавелевой кислоты при озонировании с медным катализатором и без него в зависимости от времени. Видно, что в



присутствии катализатора значительно увеличивается степень удаления загрязнителя. За 60 минут около 70 % щавелевой кислоты разрушается в условиях эксперимента.

Таблица 2 – Степень удаления щавелевой кислоты (ЩК) в зависимости от номера цикла использования катализатора в процессе озонирования (длительность одного цикла 20 мин.,  $C_{нач.}=0,001$  М, масса катализатора 0,2 г, объем раствора 0,1 л)

Результат процесса	Без катализатора	1-й цикл	5-й цикл	20-й цикл
Степень удаления ЩК, %	7,6	21,3	18,3	17,9

Важной характеристикой катализатора является его стабильность, то есть способность не терять активность с каждым последующим циклом его применения в каталитическом процессе. В таблице 2 приведены данные по каталитической активности и стабильности медного катализатора в процессе разложения щавелевой кислоты озоном. Как видно из приведенных данных, медный катализатор сохраняет свою стабильность минимум 20 циклов.

## 2. Поведение массивного ячеистого медного катализатора в процессе озонирования

### *Сорбционная способность катализатора*

Было обнаружено, что сорбции загрязнителя на поверхности катализатора, при выдерживании в его растворе, в значительных количествах не происходит. Это также подтверждается данными НПВО ИК-спектроскопии: отсутствуют дополнительные полосы сорбированной щавелевой кислоты после выдерживания материала в ее насыщенном растворе. Таким образом, удаление щавелевой кислоты из раствора за счет сорбции на поверхности материала исключено.

### *Влияние pH раствора*

Известно, что при высоких значениях pH раствора озон разлагается быстрее, при этом его разложение (самопроизвольное или инициированное катализатором) приводит к цепной реакции образования гидроксил-радикалов, которые, в свою очередь, способны быстро и неселективно окислять органические загрязнители воды.

Некоторые авторы указывают, что основной ролью катализатора в окислительном процессе может служить именно генерация этих активных частиц на его поверхности в нейтральной и щелочной среде. В то время как в кислой среде этот процесс замедлен. На рисунке 4 приведены данные по эффективности разложения щавелевой кислоты в присутствии массивного медного катализатора с течением времени в зависимости от pH среды. Как видно, степень разложения щавелевой кислоты при pH 9 выше, чем при pH 2, однако даже в кислой среде разложение загрязнителя идет с достаточно высокой скоростью. Возможно, в кислой

среде окисление щавелевой кислоты происходит не за счет гидроксил-радикалов, а по иному пути с участием медного катализатора.

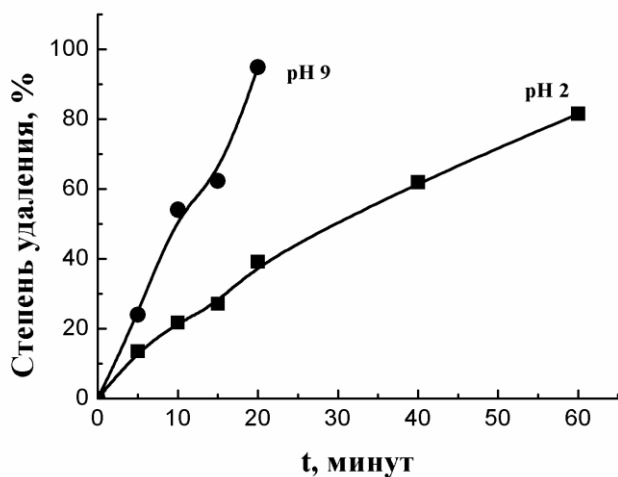


Рисунок 4 – кинетические зависимости разложения щавелевой кислоты в присутствии медного катализатора при pH 2 и 9.  $C_{нач.} = 0,001$  М,  $m(кат.) = 0,4$  г, объем раствора 0,1 л.

На основе экспериментальных данных, представленных на рисунке 4, проведен расчет кинетических параметров для реакции разложения щавелевой кислоты в процессе озонирования в присутствии катализатора при pH 9 и pH 2. Концентрации остальных реагентов приняты постоянными за счет значительного их избытка по сравнению с загрязнителем. Расчет проведен методом нелинейного регрессионного анализа (программный пакет «Statistics», Maple 10) с использованием формально-

кинетического подхода. Полученные кинетические параметры для уравнения скорости реакций имеют следующий вид:

$$W = kC_{H_2C_2O_4}^n$$

1) при pH 9:  $k = 4,41 \cdot 10^{-6}$ ,  $n = -0,4$

2) при pH 2:  $k = 3,92$ ,  $n = 1,7$

Как видно из приведенных уравнений, порядок реакции по данному компоненту дробный, что свидетельствует о сложном механизме данного каталитического процесса.

#### *Результаты термодинамических расчетов*

Из результатов термодинамических расчетов (основные реакции приведены в таблице 3) вытекает следующее. Возможно протекание полного окисления щавелевой кислоты, как озоном, так и кислородом без катализатора (реакции 1, 2) и в присутствии металлической меди с образованием ее оксидов (реакции 3, 4), разложение оксалата меди под действием, как кислорода, так и озона, с образованием оксидов или металлической меди. Термодинамически запрещены реакции: диспропорционирования оксида меди (I) с образованием оксида меди (II) и металлической меди (5), разложения оксида меди (II) с образованием  $Cu_2O$  и выделением молекулы кислорода (6), образования оксалата меди при взаимодействии  $CuO$  со щавелевой кислотой (7).

При рассмотрении реакций с участием оксидов меди отрицательное изменение энергии Гиббса наблюдается для реакции щавелевой кислоты с  $\text{Cu}_2\text{O}$  и озоном с образованием  $\text{CuO}$  (8), углекислого газа и воды, а также глубокое окисление щавелевой кислоты озоном и кислородом с восстановлением  $\text{CuO}$  до металлической меди (9). В случае реакций оксалатного комплекса меди возможно как его окисление кислородом, так и озоном, с образованием оксидов меди и  $\text{CO}_2$  (10-12). Таким образом, существует несколько возможных путей полного разложения щавелевой кислоты. С их учетом были высказаны предположения относительно поведения медного катализатора в процессе озонирования. Далее была проведена детализация и экспериментальное обоснование возможных путей процесса в данной системе.

Таблица 3 – Изменение энергии Гиббса для реакций с участием металлической меди, оксидов меди и оксалатных комплексов меди

№	Реакция	$\Delta G$ , кДж/моль
1	$1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1/4\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-157,9
2	$1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_3 \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-260,3
3	$1/4\text{Cu} + 1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1/4\text{O}_3 \rightarrow 1/4\text{CuO} + \text{CO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-253,1
4	$1/2\text{Cu} + 1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1/4\text{O}_3 \rightarrow 1/4\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-257,2
5	$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuO}$	+ 16,4
6	$4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	+235,9
7	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CuC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+76,47
8	$1/4\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1/4\text{O}_3 \rightarrow 1/2\text{CuO} + \text{CO}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-248,9
9	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-111,6
10	$1/4\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} + 1/16\text{O}_2 \rightarrow 1/8\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 1/2\text{e}$	-62,4
11	$1/4\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} + 1/12\text{O}_3 \rightarrow 1/4\text{CuO} + \text{CO}_2 + 1/2\text{e}$	-78,9
12	$1/4\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} + 1/24\text{O}_3 \rightarrow 1/8\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 1/2\text{e}$	-63,3

#### *Участие поверхности медного катализатора в процессе разложения щавелевой кислоты*

На рисунке 5 приведены данные, иллюстрирующие изменение количества щавелевой кислоты в растворе в зависимости от фактической площади поверхности используемого катализатора (рассчитывалась по навеске материала и значению его удельной поверхности). Максимальное количество катализатора (2,5 г) определялось вместимостью реактора, при этом увеличение количества катализатора при озонировании способствует увеличению степени разложения щавелевой кислоты. Эти данные согласуются с данными, полученными другими авторами [2, 3] и свидетельствуют о том, что поверхность катализатора играет важную роль в процессе разложения щавелевой кислоты озоном. Следует отметить, что насыщения в

изученном диапазоне не наблюдается. Также был проведен эксперимент с изъятием катализатора из реактора в процессе озонирования. Полученные зависимости приведены на рисунке 6. Тот факт, что изъятие гетерогенного катализатора из системы не приводит к последующему росту степени удаления загрязнителя, свидетельствует о том, что процесс идет с участием гетерогенной поверхности.

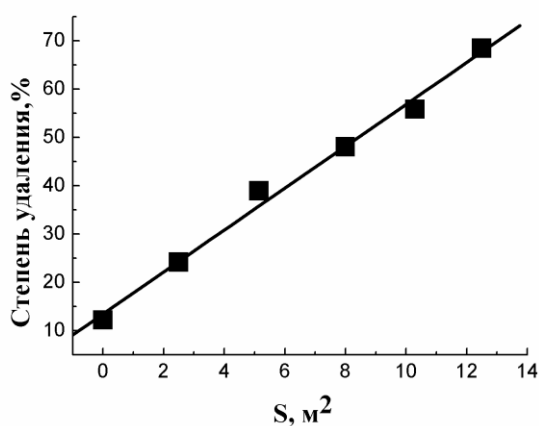


Рисунок 5 – Степень удаления щавелевой кислоты от фактической площади поверхности используемого катализатора.  $C_{нач.}=0,001$  М, объем раствора 0,05 л, время контакта 20 минут.

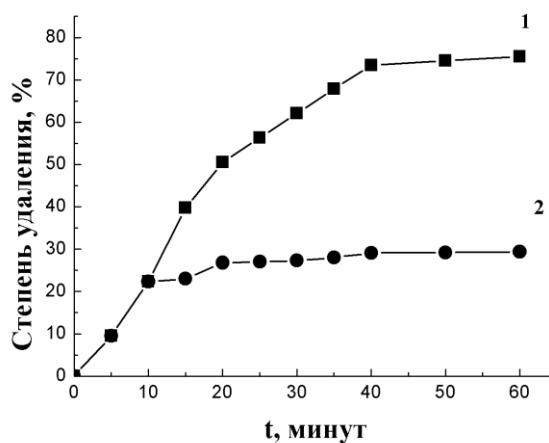
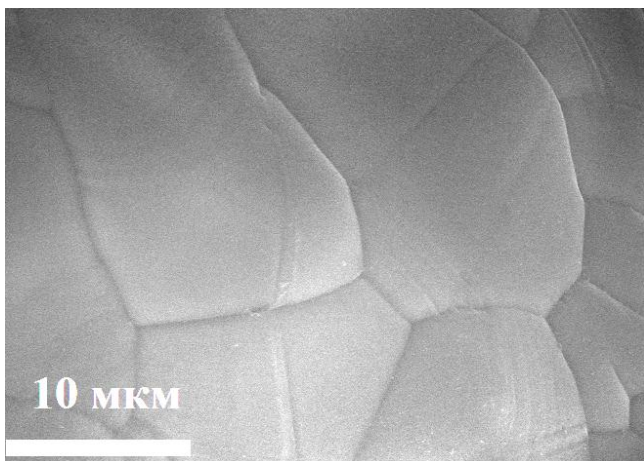


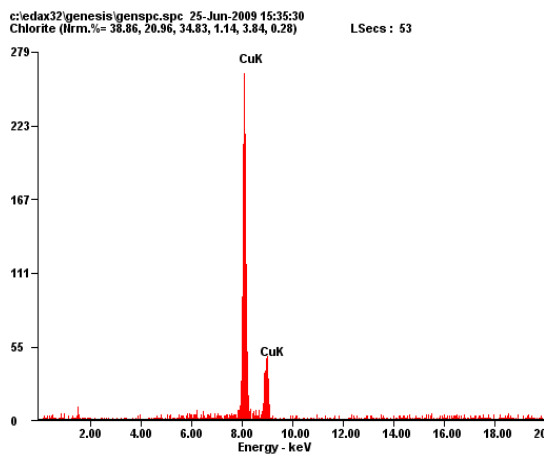
Рисунок 6 – Степень удаления щавелевой кислоты от времени. 1 – в присутствии катализатора, 2 – катализатор был изъят из реактора после 10 минут озонирования.  $C_{нач.}=0,001$  М,  $m(кат.)=0,4$  г, объем раствора 0,1 л.

#### *Реструктуризация поверхности медного катализатора в процессе озонирования*

Была изучена структура поверхностного слоя материала до и после его участия в каталитическом процессе. На рисунках 7-10 приведены изображения поверхности свежеприготовленного катализатора и катализатора после озонирования. На рисунке 8а представлено СЭМ-изображение поверхности медного катализатора после озонирования в растворе щавелевой кислоты  $1 \cdot 10^{-3}$  М и последующего окисления кислородом воздуха. Наблюдается изменение структуры поверхностного слоя материала. Как видно, сформировавшийся после выдерживания на воздухе поверхностный слой состоит из кристаллов кубической формы размером около 100 нм. Результаты EDX-анализа (рисунок 8б) свидетельствуют о наличии на поверхности кислорода, в атомном соотношении О:Cu приблизительно 1:9. Так как кубическая огранка характерна для оксида меди (I), то можно предположить присутствие  $Cu_2O$  на поверхности медного катализатора, что также подтверждается результатами элементного анализа.

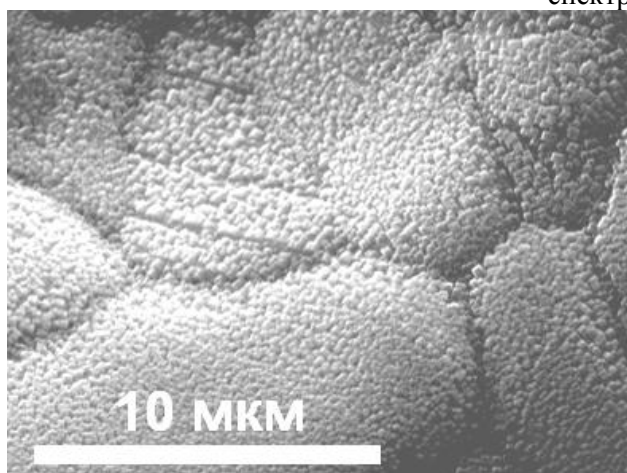


**а**

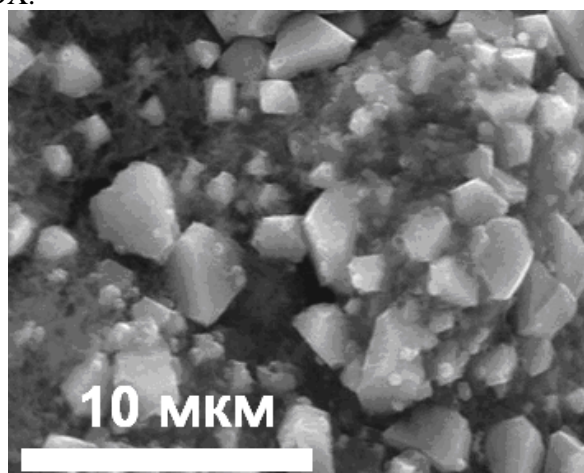


**б**

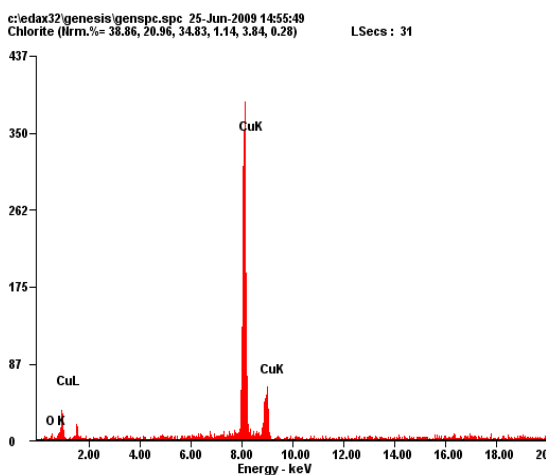
Рисунок 7. Исходный массивный ячеистый медный катализатора: (а) СЭМ-фото поверхности, (б) спектр EDX.



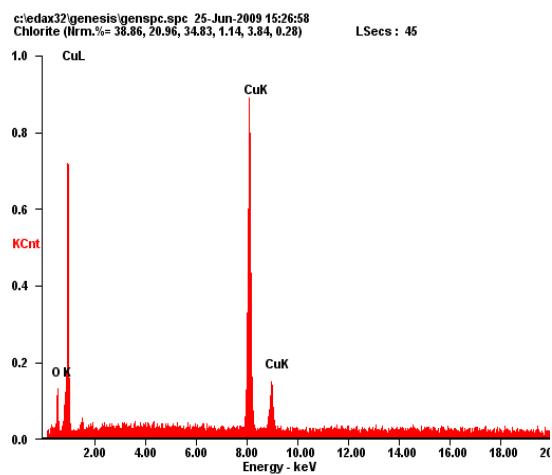
**а**



**б**



**б**



**г**

Рисунок 8. СЭМ-фото поверхности медного катализатора после ее участия в процессе озонирования и спектры EDX: (а, б) начальная концентрация щавелевой кислоты  $1 \cdot 10^{-3}$  М, сушка на воздухе; (в, г) начальная концентрация щавелевой кислоты  $1 \cdot 10^{-2}$  М, сушка на воздухе

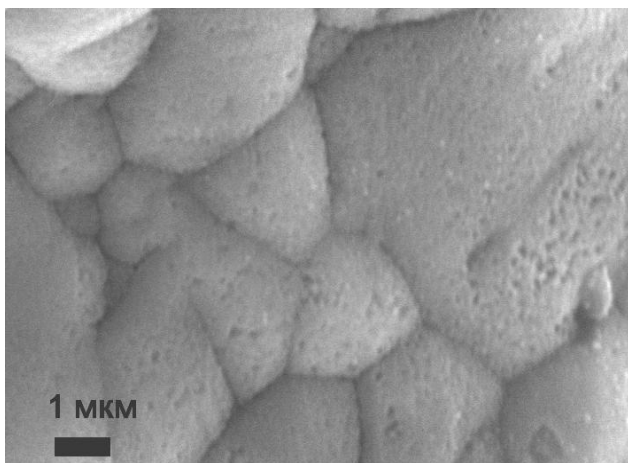


Рисунок 9. СЭМ-фото поверхности медного катализатора после его участия в процессе озонирования, начальная концентрация щавелевой кислоты  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, сушка под вакуумом.

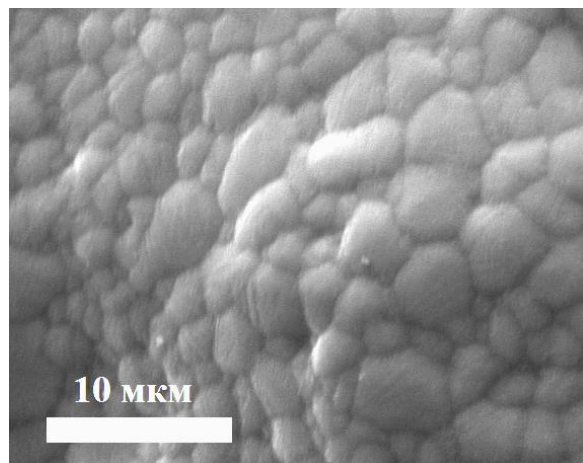


Рисунок 10. СЭМ-фото поверхности медного катализатора после обработки воздухом в растворе щавелевой кислоты ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

После озонирования раствора с исходной концентрации щавелевой кислоты  $1 \cdot 10^{-2}$  М, оксидный слой, сформировавшийся на поверхности катализатора на воздухе, содержит гексагональные кристаллы размером 1-2 мкм (рисунок 8в); в их состав входят медь и кислород в равных соотношениях (EDX-анализ, рисунок 8г), что позволяет говорить о наличии на поверхности оксида меди (II). Следует отметить, что оксидный слой формируется именно в процессе высушивания катализатора на воздухе. При высушивании материала под вакуумом значительных изменений в структуре и составе (по данным EDX-анализа) поверхности, по сравнению с исходным материалом, не происходит (рисунок 9). Также подобного рода изменения отсутствуют при проведении процесса в отсутствие озона, то есть при обработке раствора щавелевой кислоты воздухом в присутствии катализатора (рисунок 10).

Таким образом, после участия в каталитическом процессе на поверхности медного материала формируется дефектный слой, который в дальнейшем легко окисляется кислородом воздуха. Глубина этого слоя и состав продуктов окисления зависят от концентрации щавелевой кислоты в растворе. Данный факт может быть объяснен образованием оксидов меди при контакте поверхности катализатора с озоном. Присутствие оксидов меди на поверхности медного катализатора и их образование при контакте с озоно-воздушной смесью в процессе озонирования (подтвержденное данными спектроскопии диффузного отражения) обуславливает необходимость рассмотрения вклада оксидов меди в суммарный процесс.

На поверхности медного катализатора, включающего в состав оксиды меди, возможно протекание следующих процессов [4]: 1. Взаимодействие с озоном и инициирование цепной реакции его разложения с образованием гидроксил-радикалов. 2. Растворение поверхностного

слоя с образованием гидратированных форм меди (в зависимости от pH), в том числе меди (II), и их восстановления до Cu (0); образование побочных продуктов, в том числе оксалатов. 3. Сорбция анионов щавелевой кислоты, так как значения pH нулевого заряда для CuO и Cu<sub>2</sub>O равны 6,9÷8,5 и 7÷9,5 соответственно, и этот процесс может быть обусловлен положительным зарядом поверхности катализатора (в работе обычно использовалась 0,001 М кислота с pH~3). Данные процессы необходимо учесть при изучении поведения медного катализатора в исследуемом процессе.

*Участие оксида меди (II) и ионов Cu<sup>2+</sup> в разложении щавелевой кислоты*

Для сравнения каталитической активности объемного оксида меди (II) и массивного ячеистого медного катализатора было проведено озонирование в присутствии этих двух материалов. CuO был получен окислением массивного медного катализатора на воздухе при температуре 500 °С. Кроме того, была изучена сорбционная способность объемного оксида меди по отношению к щавелевой кислоте. При низких значениях pH возможно растворение поверхностного слоя оксидов меди с выходом ионов меди в раствор. Поэтому помимо концентрации щавелевой кислоты в конечных растворах определялось содержание ионов меди. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты удаления щавелевой кислоты озонированием в присутствии медного и оксидного катализаторов; их деградация по количеству ионов меди в растворе. C<sub>нач.</sub>=0,001 М, объем раствора 0,1 л.

Катализатор	Масса катализатора, г	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	Вид процесса	Степень удаления щавелевой кислоты, %	Удалено щавелевой кислоты, моль	Содержание ионов Cu(II) в растворе, моль
Медный	0,4	5 м <sup>2</sup> /г	Сорбция	3,3	3,0·10 <sup>-5</sup>	3,8·10 <sup>-5</sup>
			Озонирование	39,1	3,3·10 <sup>-4</sup>	6,9·10 <sup>-5</sup>
CuO	0,4	>1 м <sup>2</sup> /г	Сорбция	17,4	1,6·10 <sup>-4</sup>	4,0·10 <sup>-4</sup>
			Озонирование	70,7	4,9·10 <sup>-4</sup>	3,7·10 <sup>-4</sup>

Как видно из представленных в таблице 4 данных сорбционная способность и степень удаления щавелевой кислоты при озонировании с объемным CuO выше, чем с медным катализатором. Возможно, оксид меди имеет более высокую активность за счет сорбции загрязнителя. Экспериментально установлено, что, механическая стабильность оксида меди в процессе обработки раствора озоном невысока: происходит его истирание и диспергирование с образованием мелкодисперсной взвеси. Этот факт также может обуславливать более высокую степень удаления загрязнителя, так как удельная поверхность материала при истирании

увеличивается. Такая низкая механическая стабильность оксида меди (II) затрудняет применение данного материала в качестве катализатора в процессах очистки воды.

Количество ионов  $\text{Cu(II)}$ , обнаруживаемых в растворе (таблица 4), соотносится с количеством щавелевой кислоты, удаленной из него. Можно предположить, что удаление загрязнителя происходит не за счет гетерогенного каталитического процесса, а по иному механизму. Ионы  $\text{Cu(II)}$  могут образовывать с щавелевой кислотой плохо растворимые оксалаты меди ( $\text{PP}=3 \cdot 10^{-8}$ ), комплексы или выступать в качестве гомогенного катализатора процесса ее разложения. Для определения вклада ионов двухвалентной меди в процесс окисления щавелевой кислоты озоном был проведен эксперимент в присутствии сульфата меди. Зависимость степени удаления щавелевой кислоты от концентрации ионов двухвалентной меди в растворе приведена на рисунке 11.

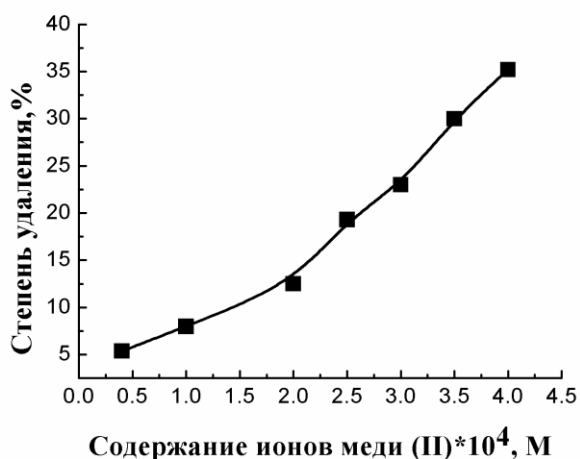


Рисунок 11 – Зависимость степени удаления щавелевой кислоты от концентрации ионов меди (II) в растворе.

Видно, что с увеличением содержания ионов меди (II) в растворе степень удаления щавелевой кислоты увеличивается. Согласно полученной зависимости (рисунок 5), в присутствии  $6,9 \cdot 10^{-5}$  М ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (такое количество обнаружено в растворе после озонирования в присутствии медного катализатора) степень удаления загрязнителя должна составлять 7 %, в то время как происходит почти 40 % удаление. В случае с озонированием в присутствии оксида меди (II), в растворе обнаруживается  $3,7 \cdot 10^{-4}$  М ионов, что должно приводить к удалению приблизительно 35 % органического загрязнителя. Фактически удаление достигает 70 %. Основываясь на этих данных можно утверждать, что гомогенный катализ ионами меди (II) не является основным механизмом окисления органических загрязнителей в рассматриваемом нами процессе.

#### *Возможная схема процесса разложения органических загрязнителей воды озоном*

На основании полученных данных была предложена схема процесса разложения щавелевой кислоты озоном на массивном ячеистом медном катализаторе (рисунок 12). Механизм состоит из двух частей: относящейся к процессу, протекающему в основной среде ( $\text{pH} > 7$ ), и протекающему при  $\text{pH} < 7$ . Такое деление весьма условно, так как оба механизма способны протекать одновременно, однако вклад того или ионного пути процесса зависит от величины  $\text{pH}$ . В основу такого подхода легло предположение (по многочисленным



упоминаниям в литературных источниках) о доминирующем участии гидроксил-радикалов в процессе окисления щавелевой кислоты в щелочной среде и пренебрежительно малом вкладе этих активных частиц в протекание процесса в кислой среде. Нами предполагается, что при pH 2 основной механизм, приводящий к удалению щавелевой кислоты, основан на взаимодействии озона и загрязнителя с поверхностью медного катализатора. При этом происходит последовательное окисление/восстановление поверхностного слоя меди, приводящее к разложению щавелевой кислоты. Также учитывается вклад ионов двухвалентной меди, способных выступать в качестве гомогенного катализатора разложения щавелевой кислоты озоном.

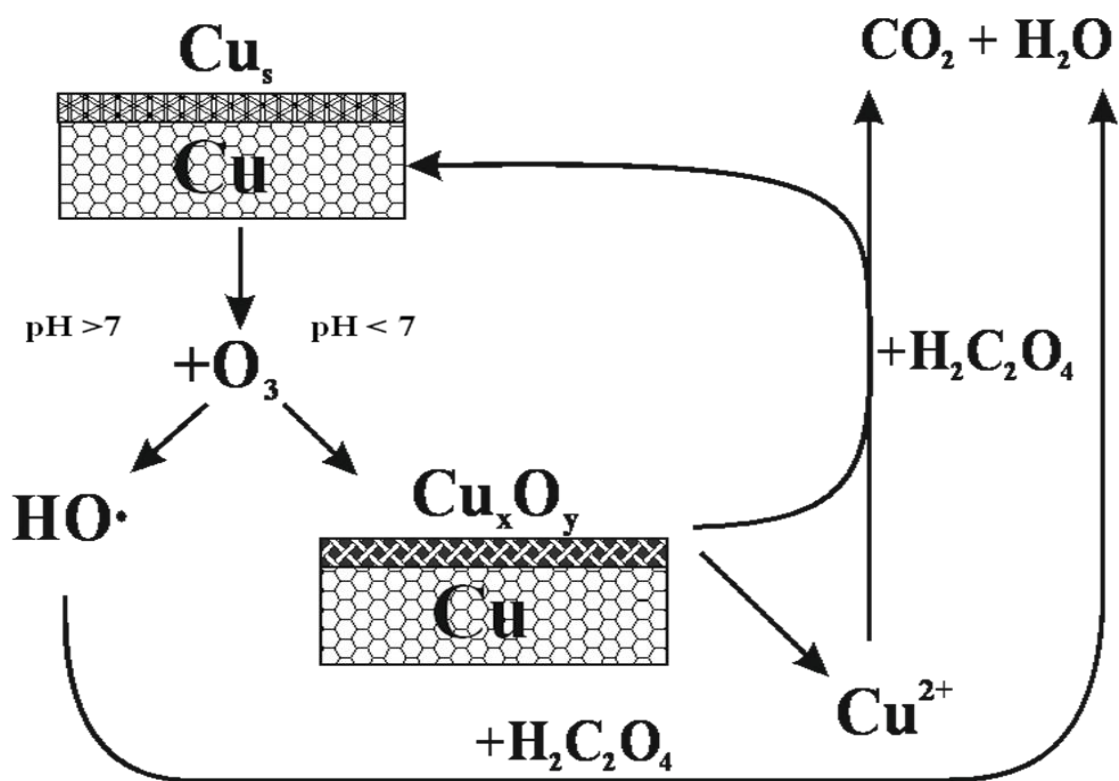


Рисунок 12. Обобщенная схема процесса разложения органических загрязнителей воды (на примере щавелевой кислоты) озоном в присутствии массивного медного катализатора.

## ВЫВОДЫ

1. Из ряда различных по составу материалов, синтезированных разными методами, выбран материал (массивная ячеистая медь), наиболее приемлемый для применения в качестве катализатора в процессе окисления органических загрязнителей воды озоном.
2. Показано, что массивная ячеистая медь имеет высокую каталитическую активность и стабильность в процессе окисления органических загрязнителей воды озоном (на примере щавелевой и бензойной кислот, метиленового синего).

3. Рассмотрены возможные пути протекания процесса разложения органического загрязнителя (на примере щавелевой кислоты) озоном в присутствии медного катализатора. С помощью термодинамических расчетов выявлено, что в изучаемом процессе возможно участие оксидов меди, присутствующих на поверхности материала или образующихся при контакте катализатора с озono-воздушной смесью, приводящее к полному разложению щавелевой кислоты.

4. Изучено изменение структуры и состава поверхности катализатора в процессе разложения загрязнителя озоном (на примере щавелевой кислоты). Показано образование оксидов на поверхности ячеистой меди после участия катализатора в процессе и высушивания на воздухе. При высушивании ячеистой меди под вакуумом образования оксидов не происходит.

5. В результате изучения поведения массивного медного катализатора в процессе озонирования на примере щавелевой кислоты было показано следующее.

а) Процесс разложения щавелевой кислоты озоном в присутствии массивной ячеистой меди идет с участием поверхности катализатора, то есть имеет гетерогенную природу.

б) Поверхность медного катализатора подвергается частичному растворению в процессе озонирования, ионы меди (II) выходят в обрабатываемый раствор в концентрации  $\sim 7 \cdot 10^{-5}$  М, и взаимодействуют с органическими веществами. Однако это не является основным механизмом действия данного катализатора.

в) Оксид меди (II) является гетерогенным катализатором процесса окисления органических загрязнителей воды озоном. В данном случае, процесс включает стадию сорбции органического загрязнителя на поверхности катализатора с последующим его разложением.

6. С использованием подходов формальной кинетики по экспериментальным данным рассчитаны кинетические параметры процесса каталитического озонирования по щавелевой кислоте. Полученные данные говорят о сложном механизме процесса и подтверждают предположение о зависимости механизма от pH среды.

### **Ссылки по тексту реферата**

1. Анциферов В.Н., Камелин В.В. Научные и технологические основы получения высокопористых ячеистых металлов и сплавов. Пермь: Изд-во ПГТУ. – 1997. – С. 6-23.
2. Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R. A TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. Vol. 47. P.101–109.
3. Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor // Applied Catalysis B: Environmental. 2002. Vol.39. P.221–231.

4. Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. Vol. 99. P. 27–42.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах**

*Журналы ВАК и патент*

1. Шабалина А.В., Изаак Т.И., Фахрутдинова Е.Д. Перестройка поверхности ВПЯМ меди в процессе каталитического озонирования органических загрязнителей воды // Известия высших учебных заведений ФИЗИКА, Т. 52 – 2009 – №12/2 – с. 133-136.

2. Изаак Т.И., Шабалина А.В. Исследование состава поверхности низкоразмерных объектов методом ИК НПВО спектроскопии // Известия вузов. Физика. – 2010. – Том. 53. № 11/3. с. 79-84.

3. G.V. Lysak, I.A. Lysak, A.V. Shabalina, T.I. Izaak, T.D. Malinovskaya, Study of Oxide Nanostructure Catalysts on Polypropylene Carrying Agents for the Removal of Organic Contaminants from Water // Russian Journal of Applied Chemistry: 2010, V.83, № 12, P. 2193-2195.

4. А. В. Шабалина, Г.М. Мокроусов, Т. И. Изаак, Е.Д. Фахрутдинова, Ю.В. Иванова. Изучение механизма разложения щавелевой кислоты озонном в воде в присутствии металлической меди. Бутлеровские сообщения. 2011. Т.24. №1. с.110-121.

5. Изаак Т.И., Мокроусов Г.М., Шабалина А.В. Способ очистки воды от органических загрязнителей озонном в присутствии катализатора // Патент РФ № 2394777, от 23 марта 2009 г., опубликован 20 июля 2010 г.

*Материалы конференций:*

6. А.В. Шабалина, Т.И. Шульбаева Перспективы использования оксидных наноматериалов, полученных микроплазменным методом, в установках каталитического озонирования воды // Материалы III Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». – Томск, Россия, 2007. – С. 383.

7. Шабалина А.В. Полупроводниковые мембраны, полученные микроплазменной обработкой, для каталитического озонирования воды // Материалы IV Школа-семинар молодых ученых России «ПРОБЛЕМЫ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА», Улан-Удэ, 4-8 июня 2007 г. – с.187-188.

8. Шабалина А.В., Леонова Е.В., Изаак Т.И. Оценка каталитической активности оксидных наноструктурных материалов в процессе разложения органических загрязнителей воды озонном // IV Всероссийская конференция молодых ученых «ФИЗИКА И ХИМИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ», Томск, 22–25 апреля 2008 г. – с.486-489.

9. Шабалина А.В., Леонова Е.В. Исследование каталитической активности наноструктурных оксидов металлов в процессе очистки воды от органических загрязнителей методом озонирования // IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ», Томск, 14-16 мая 2008 г. – С.75.

10. Шабалина А.В. Наноструктурные оксидные материалы для очистки воды методом каталитического озонирования // Десятая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 1-5 декабря 2008 г. – С.37.

11. Шабалина А.В., Изаак Т.И. Исследование каталитической активности наноструктурных оксидов металлов в процессе очистки воды от органических загрязнителей методом озонирования // Международный форум по нанотехнологиям, Москва, 3-5 декабря 2008 г. – с.398-400.

12. Е. Д. Фахрутдинова, А. В. Шабалина, Т. И. Изаак, Е. Ю. Швалова Использование ВПЯМ меди в процессе каталитического озонирования воды // Сборник материалов V Всероссийской конференции молодых ученых "Физика и химия высокоэнергетических систем". – Томск: ТМЛ-Пресс, 2009. – с.572-574.

13. Н.В. Шахов, А.В. Шабалина, Е.Д. Фахрутдинова, М.М. Филиппова Получение катализаторов для очистки воды методом озонирования на основе медных ВПЯМ, модифицированных переходными металлами и их оксидами // VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 26–29 мая 2009 г –с.515-518.

14. Anastasya V. Shabalina Catalytic Ozonation of Oxalic Acid with Copper/Copper Oxides Catalyst // Abstracts of VIII International Conference 'Mechanism of Catalytic Reactions', Novosibirsk. - June 29 - July 2, 2009. - Volume II, p. 99.

15. Shabalina A., Fachrutdinova E. Catalytic ozonation of oxalic acid with copper catalyst // 3rd International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "CATALYST DESIGN", Ecaterinburg, July 13-18 2009 – p.134.

16. А.В. Шабалина, Е.В. Леонова, М.А. Абулхаирова Синтез и исследование наноструктурных катализаторов для очистки воды методом озонирования // 15-я международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2009», конкурс проектов молодых ученых, 2009 г., г. Москва – М.: ЦВК «Экспоцентр», с. 44-45.

17. А.В. Шабалина, Е.В. Леонова, М.А. Абулхаирова Синтез и исследование наноструктурных катализаторов для очистки воды методом озонирования // I Международная

конференция Российского Химического Общества имени Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности», Москва, 29-30 сентября 2009 – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева – с.77-78.

18. A.V. Shabalina, E.D. Fachrutdinova, T.I. Izaak Copper NPHM catalyst preparation for water purification by ozonation // Nanotechnology international forum, Moscow, 6-8 october 2009 – p.598-599.

19. Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина, Е.В. Леонова Получение и исследование активности наноструктурных катализаторов для озонирования воды // Сборник материалов II Международной школы-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», 12-16 октября 2009г. – Томск, Томск: ТМЛ-Пресс. – с.453-455.

20. Е. Д. Фахрутдинова, А. В. Шабалина, Т. И. Иzaak Модифицирование катализатора для озонирования воды на основе высокопористой ячеистой меди // Сборник материалов VI Всероссийской конференции молодых ученых "Физика и химия высокоэнергетических систем". – Томск: ТМЛ-Пресс. – 14-17 апреля 2010. – с.356-358.

21. А. В. Шабалина, Е. Д. Фахрутдинова, Т. И. Иzaak Изучение механизма разложения органических загрязнителей озоном в присутствии медного катализатора // Сборник материалов VI Всероссийской конференции молодых ученых "Физика и химия высокоэнергетических систем". – Томск: ТМЛ-Пресс. – 14-17 апреля 2010. – с.359-362.

22. Е. Д. Фахрутдинова, А. В. Шабалина Разработка методики модифицирования медных катализаторов для озонирования воды // Сборник научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 20-23 апреля 2010г. – с. 403-405.

23. А. В. Шабалина, Е. Д. Фахрутдинова, Т. И. Иzaak Исследование механизма каталитического озонирования воды в присутствии высокопористой ячеистой меди // Сборник научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 20-23 апреля 2010г. – с. 423-425.

Автор работы выражает глубокую признательность научному руководителю, д.х.н. Мокроусову Г.М., а также к.х.н. Иzaak Т.И., к.х.н. Салаеву М.А. и Новикову Д.В. за ценные консультации при выполнении работы. Кроме того, автор благодарит Томский материаловедческий и Химико-аналитический Центры коллективного пользования ТГУ за предоставленную возможность проведения исследований на современном аналитическом оборудовании.