

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

«Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза»

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему «Наноразмерные катализаторы на основе
неблагородных металлов для очистки газовых выбросов и
сточных вод»

Студент	<u>В.С. Фирсов</u>	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Научный руководитель	<u>д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко</u>	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультант	<u>к.х.н., В.В. Бекин</u>	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)

Руководитель программы д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Допустить к защите
Заведующий кафедрой Д.х.н., проф. Остапенко Г.И.

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1. Методы и катализаторы для очистки газовых выбросов.....	7
1.2. Современные методы и катализаторы для водоочистки	19
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	25
2.1. Аналитические методы.....	25
3.2. Методики испытаний образцов катализаторов в реакциях глубокого каталитического окисления метанола и монооксида углерода.....	31
2.2. Катализаторы, испытанные в реакции глубокого окисления метанола и монооксида углерода.	39
2.3. Методики испытаний образцов катализаторов в реакциях глубокого каталитического окисления этиленгликоля в воде.....	41
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	46
3.1. Результаты испытаний катализаторов в реакциях глубокого газофазного окисления метанола и угарного газа	46
3.2. Результаты испытаний катализаторов в реакции глубокого каталитического окисления этиленгликоля в присутствии озона	54
ВЫВОДЫ.....	85
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	86

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. На многих промышленных предприятиях, в результате проведения технологического процесса, происходит выброс в атмосферу и в воду большого количества вредных веществ. Очистка промышленных газообразных выбросов и сточных вод, содержащих токсичные вещества, является неременным требованием во всех производствах.

Следует отметить, что каких-либо универсальных рецептов, радикально решающих проблему борьбы с загрязнением окружающей среды, пока, к сожалению, не существует. По различным научным источникам наиболее эффективными считаются - абсорбция жидкостями, адсорбция твердыми поглотителями и каталитическая очистка. Каталитические методы очистки основаны на реакциях в присутствии твердых катализаторов, то есть на закономерностях гетерогенного катализа.

В результате каталитических реакций примеси, находящиеся в газе, превращаются в другие соединения, то есть в отличие от рассмотренных методов примеси не извлекаются из газа, а трансформируются в безвредные соединения, присутствие которых допустимо в газовых сбросах, либо соединения, легко удаляемые из газового потока.

Сточные воды химически загрязненных территорий (НПЗ, предприятия химии и нефтехимии, АЗС, нефтебазы и др.) содержат большое количество токсичных органических загрязнителей, в том числе трудно окисляемых. Среди эффективных методов очистки природных и сточных вод от вредных примесей весьма перспективно каталитическое окисление токсичных ингредиентов. Катализаторы значительно интенсифицируют процесс жидкофазного окисления, а также позволяют избежать недостатков традиционных технологий и обеспечить существенные преимущества при незначительной реконструкции сооружений.

Цель и задачи исследования. Цель работы – получение данных о каталитической активности и практической применимости нанокатализаторов на основе неблагородных металлов в реакциях глубокого окисления загрязнителей в газовой и жидкой фазах.

В связи с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести испытания образцов нанокатализаторов в реакциях глубокого окисления загрязнителей в газовой фазе, а именно паров метанола и угарного газа;
2. Провести испытания образцов нанокатализаторов в реакциях глубокого окисления загрязнителей в жидкой фазе, а именно этиленгликоля в воде;
3. Оценить возможность применения нанокатализаторов на основе неблагородных металлов для очистки выбросов;
4. Разработать на основании полученных данных принципиальную технологическую схему очистки сточной воды, содержащей этиленгликоль.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются нанокатализаторы на основе неблагородных металлов: медь, оксид меди (II), никель, оксид хрома (III), цинк, нанесённые на сетчатый носитель из нержавеющей стали.

Каждый из образцов нанокатализаторов был получен путём электрохимического осаждения металла на металлический носитель из раствора соответствующей соли. Образцы на основе оксидов металлов получены отжигом образцов с нанесёнными металлами в кислородсодержащей среде.

Образцы исследовались в реакциях глубокого каталитического окисления некоторых выбранных загрязнителей для получения данных о их каталитической активности применительно к данным реакциям, а также об

их устойчивости и стабильности для оценки их применимости в реальных условиях.

Методы проведения исследования. При выполнении работы провели изучение и анализ литературных данных, провели лабораторные испытания образцов катализаторов, для анализа состава исходных смесей и продуктов реакций использовали метод газовой хроматографии, для исследования поверхности катализаторов применяли метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Научная новизна. В работе впервые исследовалась каталитическая активность нанокатализаторов на сетчатом носителе в реакциях глубокого окисления. Получены зависимости «степень очистки – температура» для газофазных реакций, «степень очистки – время реакции» для газо- и жидкофазных реакций.

Разработана принципиальная технологическая схема каталитической очистки сточной воды, содержащей этиленгликоль, с применением нанокатализатора на основе меди.

Практическая значимость полученных результатов. Исследовано поведение нанокатализаторов на основе неблагородных металлов в реакциях глубокого окисления, и из доступных образцов выбраны наиболее перспективные для потенциального применения в установках каталитической очистки газовых выбросов и сточных вод.

Научная обоснованность и достоверность определяются согласованностью полученных результатов с теоретическими предпосылками. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных методов лабораторного анализа.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на Четвёртой Всероссийской студенческой научно-технической конференции «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология» и опубликованы в Материалах конференции; на

XX менделеевском съезде по общей и прикладной химии и опубликованы в тезисах докладов; в конкурсе «Теплоэнергетика будущего» в рамках Международной научно-практической конференции УгольЭко-2016.

Личный вклад диссертанта.

Обобщен и проанализирован материал по теме диссертации. Представленные в диссертации результаты получены автором самостоятельно или совместно с соавторами опубликованных работ. При этом автор принимал непосредственное участие в лабораторных экспериментах, расчётах и анализе полученных результатов и формулировке выводов.

Научные положения и результаты исследования, выносимые на защиту

1. Результаты лабораторных испытаний нанокатализаторов в реакции глубокого окисления паров метаноли или угарного газа;
2. Результаты лабораторных испытаний нанокатализаторов в реакции глубокого окисления этиленгликоля в водном растворе
3. Оценка применимости нанокатализаторов для очистки газовых выбросов и сточных вод;
4. Технологическая схема очистки сточной воды, содержащей этиленгликоль.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, общих выводов, списка литературы. Работа изложена на 93 страницах, содержит 61 рисунок, 5 таблиц, библиографию из 63 наименований.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Методы и катализаторы для очистки газовых выбросов.

При очистке газовых выбросов от загрязнений необходимо решить целый ряд проблем, связанных с тем, что в выбросах, содержащих вредные пары и газы, также имеются аэрозоли - пыль, сажа. Выбросы в некоторых случаях нагреты до высоких температур; загрязняющие вещества, содержащиеся в них, являются многокомпонентными, и их (выбросы) необходимо подвергать различным методам очистки; сброс выбросов с течением времени неустойчив; концентрация различных вредных веществ в них различна и т. д.

Классификация средств нейтрализации газообразных загрязняющих веществ заключается в разделении в соответствии с применяемыми процессами. В основном для газоочистки используются средства химической технологии. Поэтому классификация средств нейтрализации выбросов практически совпадает с классификацией процессов и аппаратов химической промышленности, которые производят вредные выбросы как отходы основного производства.

В целях улавливания газообразных примесей используются конденсационные, сорбционные (абсорбционные и адсорбционные) и хемосорбционные процессы, а загрязняющие вещества превращаются в безвредные соединения с помощью термохимических (термическое разрушение, термическое и каталитическое окисление) и химических процессов. Для очистки выбросов от газообразных загрязняющих веществ наиболее часто используемыми методами являются абсорбция, адсорбция, каталитическая очистка, термическое разложение и конденсация газовых примесей.[1]

Требуемые для очистки катализаторы обычно подбирают экспериментальным путём.

Катализаторы условно подразделяются на:

- цельнометаллические ;
- смешанные
- керамические
- объемные[2].

Наибольшее преимущество перед другими типами катализаторов имеют катализаторы, нанесенные на металлические носители: например, они являются наиболее доступными, имеют срок службы 1 год и более, характеризуются высокой износостойкостью и прочностными характеристиками; имеют развитую поверхность и меньшую объемную плотность; их регенерация не представляет существенных трудностей. Это обуславливает широкое применение металлических катализаторов для обработки значительных количеств газа, содержащих пары растворителей, фенолов и других токсичных органических веществ [3].

Более просты и дешёвы для производства катализаторы на основе керамики: они характеризуются низким гидравлическим сопротивлением, меньшей объемной плотностью, но менее термостабильны, чем цельнометаллические [3].

В литературе описан целый ряд катализаторов для очистки газовых сред от загрязняющих веществ.

Так, Макаров в [4] описывает катализаторы на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, нанесенных на высокопористую ячеистую медь. Автор отмечает, что при температурах 380-460 °С данные катализаторы обеспечивают высокую очистку воздушного потока – до 99.9% - от таких органических загрязнителей, фенол, трикрезол, метанол, формальдегид, ацетальдегид, толуол. Исходная концентрация загрязняющих примесей при этом может варьироваться в широких пределах, от 1 до 100 мг/м³ и выше. Для фенола и трикрезола, к тому же, расход воздуха составляет 1000 м³/ч.

Авторы [5] описывают применение катализатора АВК-10 для очистки газового потока от оксидов азота и монооксида углерода в дисковом реакторе. Катализатор представляет собой цилиндрические гранулы, состоящие из композиции оксида алюминия и оксида ванадия (V). Нестационарность процесса в таком реакторе позволяет каталитически очищать запыленные потоки. Авторами заявлена степень очистки от монооксида углерода в 95-98% при исходной концентрации, варьирующейся от 0.2 до 5% об.

В патенте [6] описан способ очистки газовых выбросов, содержащих непредельные углеводороды, монооксид углерода, а также водород. Авторами предлагается насыщать данную смесь некоторым количеством воды, а затем пропускать через слой катализатора, представляющего собой смесь 12,3% масс. MoO_3 , 2,9% масс. CoO и 2,5% масс. P_2O_5 , нанесенных на гамма-оксид алюминия, и имеющего площадь поверхности приблизительно $240 \text{ м}^2 / \text{г}$ и объем пор около $0,55 \text{ см}^3 / \text{г}$. Авторами предполагается, что вода, введенная в газовый поток, будет реагировать с монооксидом углерода с образованием диоксида углерода и водорода. Водород, в свою очередь, будет восстанавливать непредельные углеводороды до предельных.

Авторы [7] рассматривают очистку дымовых газов от оксидов азота на катализаторах на основе оксидов титана, кремния и магния с применением плазмы. Описанная ими установка представлена на рисунке 1.

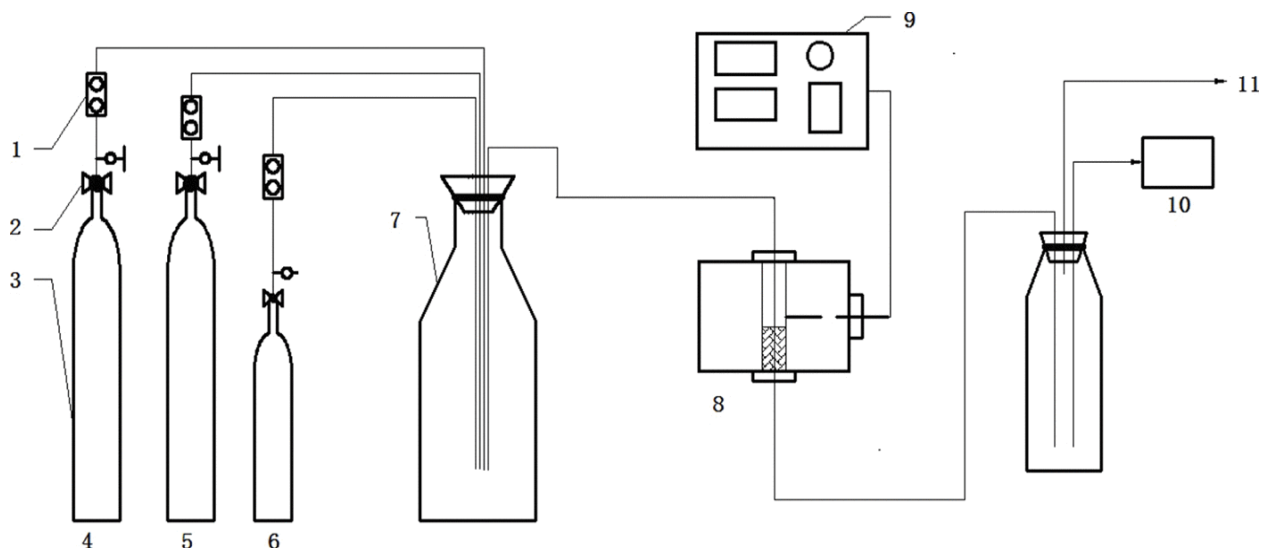


Рисунок 1 – Установка для испытаний каталитической активности. 1 - расходомер; 2 - предохранительный клапан; 3 - сосуд высокого давления; 4 - кислород; 5 - азот; 6 - оксид азота; 7 - углеводородные газы; 8 - смешанный газовый цилиндр; 9 - плазменная энергетическая система; 10 – газовый деструктор; 11 – газоанализатор.

Авторы указывают, что плазма оказывает большое влияние на процесс очистки от оксидов азота, и конечная степень очистки достигает 92%, однако, чем выше начальная концентрация, тем ниже степень очистки.

В работе [8] описано применение смешанного катализатора на основе молибдена, никеля и кобальта, нанесенных на кордиерит, для очистки сырого газа газификации биомассы от смолы. Авторы отмечают, что максимальная степень конверсии смолы достигает 99.2% при соотношении воздух : газ, равном 0.21, и температуре 800 °C.

Авторы [9] рассматривают катализаторы, применяемые ими для очистки газовых выбросов от толуола. Описанные в статье [9] катализаторы представляют собой композиции $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, сформированные в виде гранул. Результаты испытаний их активности представлены на рисунке хб.

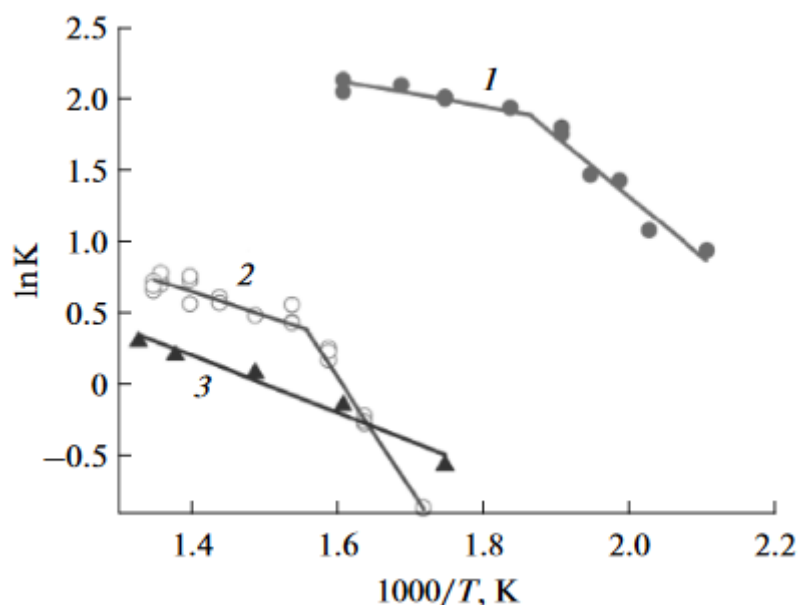


Рисунок 2 – Активность гранулированных катализаторов (1)Pd/Al₂O₃, (2)Cu₂CrO₄/Al₂O₃, (3)MnO_x/Al₂O₃.

Как видно из рисунка 2, и как указывают сами авторы [9], катализатор на основе палладия проявляет самую высокую каталитическую активность. Также, авторы отмечают, что катализатор на основе палладия склонен к перегреву, поэтому ими был предложен двухполочный реактор, в котором на первой полке катализатор на основе палладия частично окисляет примеси в газовом потоке и разогревает последний, а дальнейшее окисление происходит на второй полке с катализаторами на основе оксидов меди-хрома и марганца.

В рамках данной работы активность образцов катализаторов оценивалась в реакциях глубокого окисления таких загрязнителей, как метанол и монооксид углерода.

В литературе описан ряд катализаторов для окисления метанола. Так, авторы [10] исследовали ряд нанесенных катализаторов на основе серебра на подложках из гамма-оксида алюминия или кордиеритовых монолитов. Также, авторы исследовали и некоторые другие катализаторы – на основе благородных металлов, таких как палладий, платина, а также на основе

никеля и смеси оксидов меди, цинка и хрома. Было показано, что среди данных образцов степень конверсии 99 % достигается при наименьших значениях температуры для катализаторов на основе металлов платиновой группы (таблица 1).

Таблица 1 – Окисление метанола на различных катализаторах [10]

Катализатор	Температура конверсии, °C					
Степень конверсии, %:	25	50	75	90	95	99
0.26 % <u>Pd</u> (Бимодальная дисперсия)	50	50	50	50	90	200
0.29 % (Высокая дисперсия)	85	90	115	215	400	—
0.41 % Ag	175	180	180	215	250	340
Pt-Pd COC	—	—	—	—	—	180
Pt-Rh (11:1) TWC	—	—	—	—	—	189
6 % <u>CuO</u> + 14 % <u>ZnO</u>	200	255	295	320	330	340
31 % <u>CuO</u> + 14 % <u>ZnO</u> + 2 % Cr ₂ O ₃	255	275	290	300	310	—
30 % <u>CuO</u> + 15 % <u>ZnO</u> + 2.5 % Cr ₂ O ₃	175	240	380	475	—	—
2.84 % Ni	340	365	400	440	500	—

Из указанных выше катализаторов на основе оксидов неблагородных металлов наибольшую активность показал образец с 2 % масс. Cr₂O₃ в составе [10], однако, как отмечают авторы [11], применение катализаторов с соединениями хрома в составе может оказаться нежелательным ввиду их опасности для окружающей среды. Этот факт, а также высокая стоимость металлов платиновой группы, говорят в пользу катализатора на основе оксидов меди и цинка (из представленных в таблице 1).

Известны литературные данные о применении платиновых катализаторов для очистки газов «дыхания» резервуаров и железнодорожных цистерн от паров метанола. Из работы [12] известно, что на ЗАО «Сибметакхим» в период с 1982 по 1996 гг. для очистки газов «дыхания» резервуаров для хранения метанола применялся платиновый катализатор на

сотовом керамическом носителе; с 1996 г. по настоящее время применяется платиновый катализатор ИК СОРАН. Авторы [12] отмечают, что первый из указанных катализаторов является недостаточно стабильным, и степень очистки от метанола падала с течением времени. Второй же катализатор не обеспечивает должной степени очистки газов от метанола, особенно в зимнее время. Также было отмечено, что при температурах окисления ниже 150 °С в продуктах окисления начинал накапливаться формальдегид, причём его содержание могло достигать 20% в пересчёте на превращённый метанол.

В Томском политехническом университете разработаны металлокомплексные катализаторы для очистки газов от токсичных компонентов [13,14] на основе меламиноформальдегидного и меламинофталоцианинового комплексов кобальта и меламинофталоцианинового комплекса хрома, нанесённых на гамма-оксид алюминия. В работе [12] было указано, что данные катализаторы менее эффективны, чем платиновые, однако обладают более высокой селективностью в отношении реакции глубокого окисления метанола. Авторами статьи [13] было предложено использовать катализатор, состоящий из двух слоёв, один из которых – платиновый, другой – металлокомплексный, для достижения более глубокой степени очистки по сравнению с металлокомплексными катализаторами.

Авторы [15] исследовали катализаторы на основе высокодисперсных родия, палладия, платины, серебра и хрома-меди, нанесённых на шарики гамма-оксида алюминия. На рисунке 3 представлены результаты испытаний данных катализаторов.

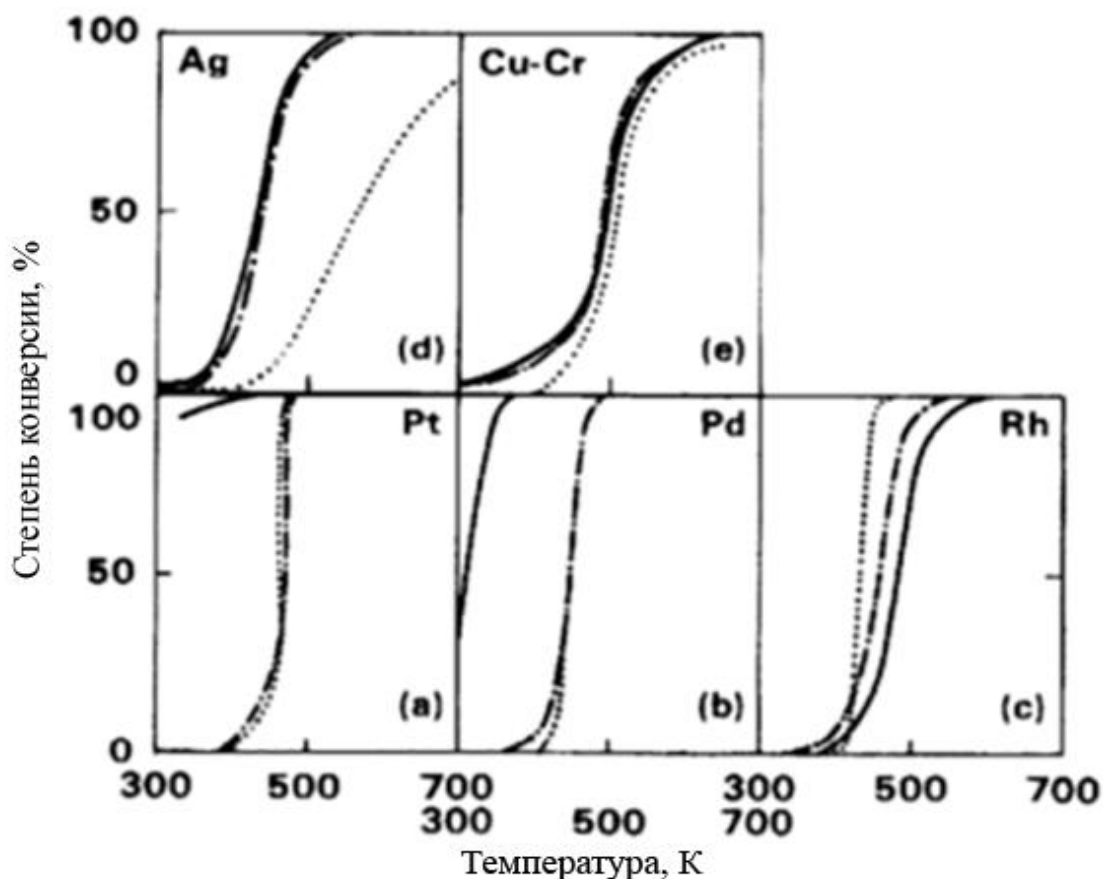


Рисунок 3 – результаты испытаний высокодисперсных металлов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 0.054 % мас. Pt (a), 0.034 % мас. Pd (b), 0.026 % мас Rh (c), 1.92 % мас. Ag (d), 4 % мас. Cu – 2 % мас. Cr. Для каждого катализатора показана зависимость степени конверсии от температуры для смеси 0.2 % CH_3OH / 1 % O_2 (—), 0.2 % CO / 1 % O_2 (.....) и 0.2 % CH_3OH / 0.2 % CO / 1 % O_2 (—·—) [10]

Показано, что наибольшей активностью обладают катализаторы на основе благородных металлов. В то же время, образец на основе Cu-Cr показал результаты в окислении метанола, сходные с результатами образца на основе родия, а также лучший результат в окислении монооксида углерода, чем катализатор на основе серебра.

В статье [16] описаны катализаторы на основе палладия, нанесенного на состав $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZLA) методом пропитки. Оксид бария использовался как промотирующая добавка. Показано, что катализатор с

добавкой оксида бария показывает несколько лучшие результаты в окислении метанола.

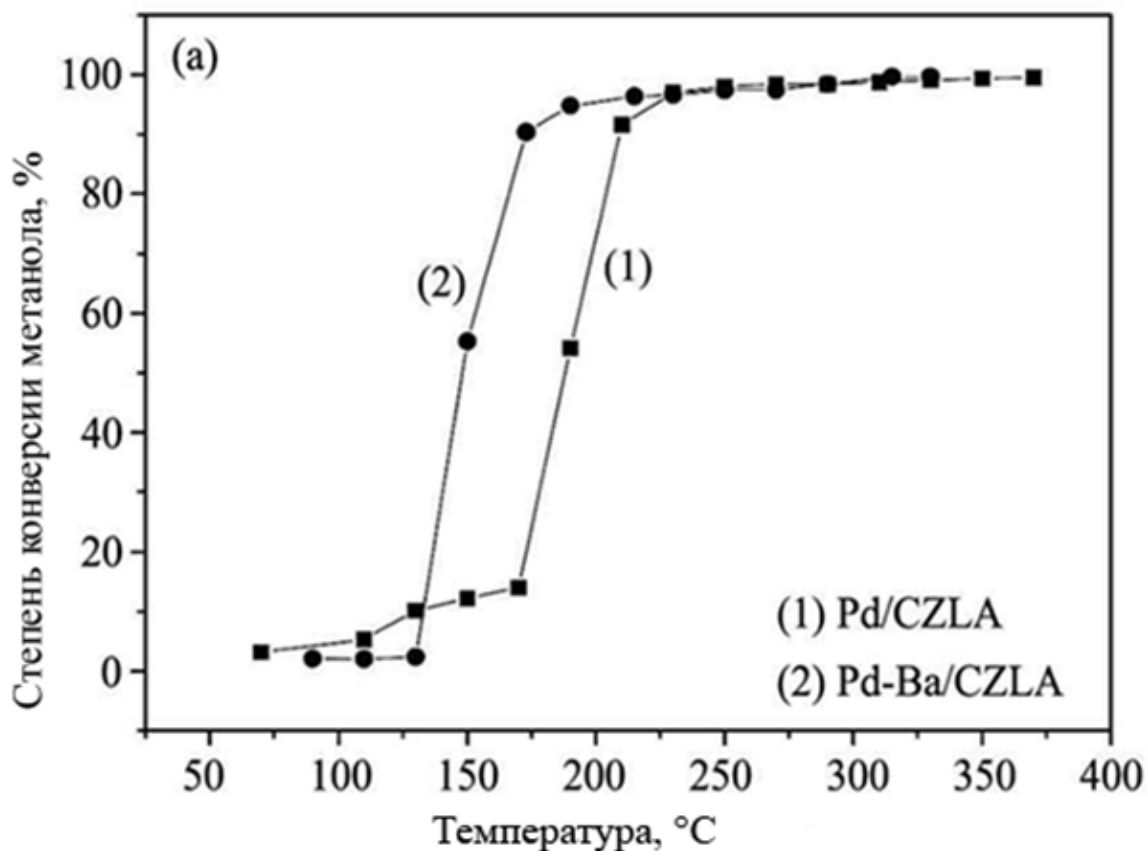


Рисунок 4 – Степень конверсии метанола в зависимости от температуры для катализаторов Pd/CZLA и Pd-Ba/CZLA[10].

Для каталитической очистки промышленных газовых выбросов от монооксида углерода в настоящее время преимущественно применяют катализаторы на основе металлов платиновой группы [17].

Так, известно, что на ОАО «Куйбышевазот» для очистки газовых выбросов стадии окисления циклогексана производства капролактама применяется катализатор АНХП производства АЗКиОС, который представляет собой цилиндры диаметром 3 мм (рисунок 5). В состав данного катализатора входят оксиды никеля, хрома и палладия, нанесенные на оксид алюминия [18].



Рисунок 5 – Внешний вид катализатора АНХП [18]

Степень очистки по толуолу для данного катализатора составляет 97-100%, а по монооксиду углерода – 90-99%[18].

В работе [19] показан катализатор на основе платины, нанесенной на сотовый алюмосиликат. Предполагается использование данного катализатора для очистки газовых выбросов от монооксида углерода и органических веществ. Показаны результаты исследований данного катализатора в реакциях глубокого окисления монооксида углерода, бутана и метанола. Испытания проводились в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора. Степень очистки от монооксида углерода составила 98-100 % при 230-255 °С.

Известен катализатор для очистки газовых выбросов от монооксида углерода на основе платины и палладия, нанесенных на алюмосиликат в виде шариков в количестве 0.25-0.5 % масс. Степень очистки от монооксида углерода при температуре 250 °С на данных катализаторах составляет 97 %. Отмечено, что данные катализаторы легко отравляются водой и аммиаком [20].

В патенте [21] описан катализатор на основе оксидов хрома (41.0-58.0 % масс.), железа (25.0-31.0 % масс.) и цинка (16.5-27.5 % масс.) с небольшим количеством оксидов кремния (0.3-0.4 % масс.) и кобальта (0.1-0.2 % масс.). При температуре 350 °С степень очистки от монооксида углерода на данном

катализаторе составила 98.0-99.0 %. К достоинствам данного катализатора следует отнести относительно низкую стоимость и высокую устойчивость к отравлению. К недостаткам можно отнести большое количество соединений хрома в составе, которые могут представлять экологическую опасность [11].

Оксиды меди являются перспективным материалом для создания катализаторов для очистки газовых выбросов от монооксида углерода. Такие катализаторы имеют более низкую стоимость по сравнению с благородными металлами, легки в получении, а также оксиды меди значительно менее токсичны, чем оксиды хрома и никеля [22].

Известны литературные данные об исследованиях каталитической активности оксидов меди (I) и (II). Так, авторы работы [23] испытывали медь, оксид меди (I) и оксид меди (II) в реакции глубокого окисления монооксида углерода. В статье говорится, что при температуре 140 °C окисление идёт только на катализаторе на основе Cu_2O , при температуре 205 °C окисление шло на всех трёх образцах; наиболее активным оказался образец на основе оксида меди (I). Наибольшую стабильность проявлял образец катализатора на основе оксида меди (II).

Известен способ очистки от монооксида углерода газовой смеси, содержащей водород и углеводороды, при котором газовый поток проходит через слой оксида меди (II) [24]. Оксид меди (II) при этом восстанавливается до оксида меди (I), поэтому авторами предложено использовать схему с двумя реакторами – пока на одном идёт очистка, другой находится на регенерации катализатора воздухом или кислородом.

Авторы работы [25] описывают катализаторы на основе оксида меди (II) с нановискерами для глубокого окисления монооксида углерода, а также рассматривают возможность повышения каталитической активности с помощью воздействия на вискеры радиочастотной водородной и аргоновой плазмой. Авторы сравнивали все три образца (сырой, обработанный аргоновой плазмой, обработанный водородной плазмой) в реакции окисления

монооксида углерода при избытке и недостатке кислорода. Показано, что обработка вискером аргоновой плазмой практически не улучшает каталитические свойства образцов, в то время как после обработки катализаторов водородной радиочастотной плазмой степень конверсии монооксида углерода резко возросла и оставалась стабильной в течение десятков часов.

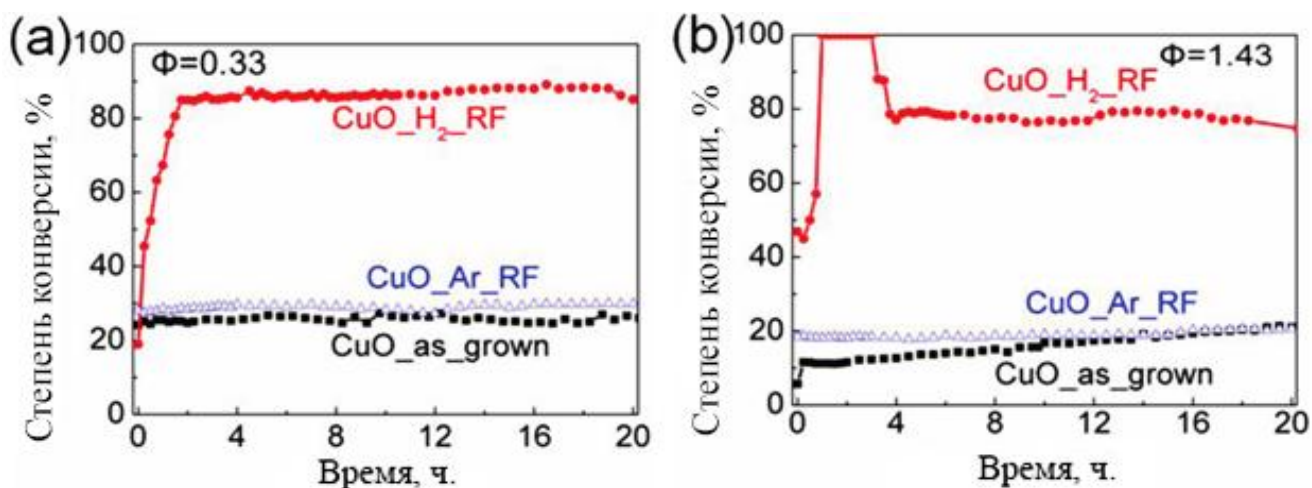


Рисунок 6 – Степень конверсии монооксида углерода в зависимости от времени на сырых нановискерах оксида меди (II) (CuO_as_grown), обработанных аргоновой (CuO_Ar_RF) и водородной (CuO_H₂_RF) плазмой при соотношении CO : O₂ – 2.0 % : 3.0% (a) и 2.0 % : 0.7 % (b) [25]

Механизм реакции каталитического глубокого окисления монооксида углерода на оксиде меди (II) исследуется и описывается в ряде работ [26-31]. Большая часть работ говорит в пользу того, что окисление монооксида углерода происходит по механизму Марса – ван Кревелена при чередовании стадий окисления и восстановления поверхности катализатора:

1. $\text{CO} + \text{OSL} \rightarrow \text{CO}_2 + \square\text{S}$
2. $\text{O}_2 + \square\text{S} \rightarrow 2\text{OSL},$

где OSL – решёточный кислород, $\square\text{S}$ – кислородная вакансия на поверхности оксида меди [23].

1.2. Современные методы и катализаторы для водоочистки

Из-за большого разнообразия растворимых и нерастворимых загрязнителей в сточных водах создать универсальный способ их обезвреживания и удаления не представляется возможным. Поэтому на очистных сооружениях применяют целый набор приемов, каждый из которых ориентирован на работу с той или иной группой веществ. Все эти приемы можно разделить на несколько категорий:

- Механические.
- Химические.
- Биологические и биохимические.
- Физико-химические.[32]

В литературе достаточно широко представлены различные катализаторы для очистки сточных вод, причём основной упор делается на катализаторы на основе благородных металлов и оксида титана.

Так, авторы [33] описывают катализаторы для электро-каталитической очистки сточных вод, представляющие собой композиции Ti/Pt, Ti/IrO₂, Ti/Ru-TiSb-SnO₂, Ti/BDD (BDD - Boron Doped Diamond, допированные бором алмазы), Ti/PbO₂, TiO₂-NTs/Sb-SnO₂/PbO₂ (NTs – nanotubes, нанотрубки). Данные композиции использовались в качестве анода в экспериментах по электро-каталитическому окислению различных загрязнителей – фенола, бензохинона, красителей. Показано, что данные катализаторы с высокой эффективностью очищают воду от данных загрязнителей (80-100% от начальной концентрации загрязняющих веществ за 24 часа при их исходной концентрации 1000 мг/л). Также, авторы указывают, что композиции на основе иридия и алмазов отличаются большой устойчивостью. Однако, некоторые составляющие данных композиций отличаются высокой стоимостью, а сами аноды из этих композиций сложны в производстве. Анод

на основе Ti/PbO_2 , помимо прочего, может создавать вторичное загрязнение ионами свинца.

Авторами [34] предложен катализатор на основе углеродных нанотрубок, нанесенных на кордиеритовый носитель, для очистки воды от гербицидов и лекарственных средств. Катализатор предлагается использовать в виде ячеистых блоков (рисунок 7), через которые подаётся предварительно насыщенная озоном до концентрации 2.5 мг/л вода.

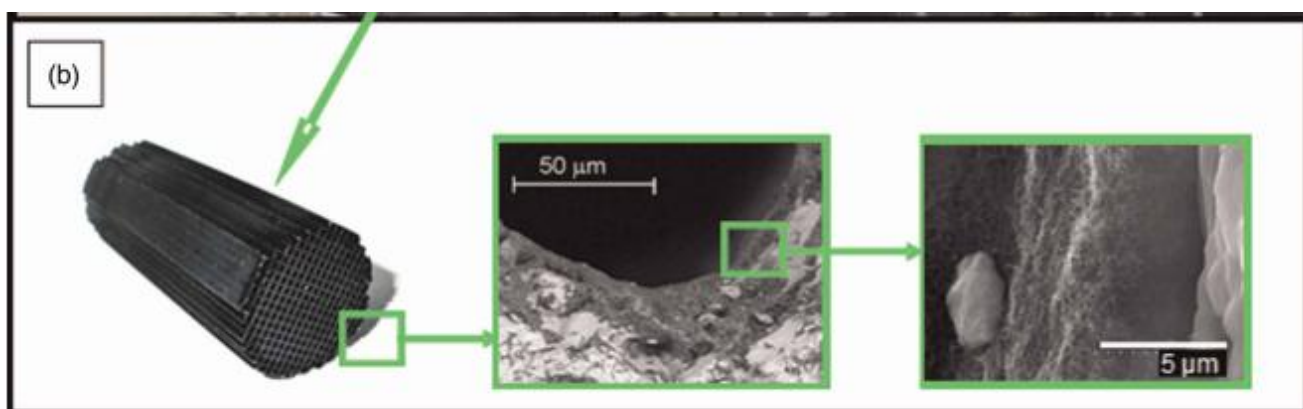


Рисунок 7 – Изображения кордиеритового монолита при разных увеличениях, показывающие детально слой CNF.

Данный катализатор показал активность в окислении безафибрата, эритромицина, нонилфенола и метолахлора – 100% степень очистки за 100 часов при начальной концентрации 1 мг/л. Однако методика получения данных катализаторов, описанная в [35], отличается сложностью и длительностью.

В статье [36] описан катализатор на основе TiO_2 , нанесённый на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, предназначенный для окисления щавелевой кислоты с помощью озона. Данный катализатор позволяет удалить 80% щавелевой кислоты из раствора за 3 ч при исходной концентрации кислоты 1.6 ммоль/л. Однако, авторы данной статьи исследовали механизм реакции при pH раствора 2.5, в то время, как, согласно [37], pH сточных вод должен находиться в диапазоне 6.5-8.5.

В литературе встречается применение гомогенного катализа в процессах водоочистки. Так, авторы [38] описывают применение сульфата железа для каталитической очистки воды от этиленгликоля в присутствии пероксида водорода. Авторы указывают, что ионы Fe^{2+} являются хорошим катализатором для окисления этиленгликоля в таких условиях, и степень очистки составляет 99.2% при соотношении этиленгликоль : перекись водорода равном 1:30, и 99.8% соотношении этиленгликоль : перекись водорода равном 1:80. Содержание сульфата железа в обоих случаях составляет 5% масс.

Авторы [39] исследовали процессы очистки воды от фенола, бензола, толуола и углеводородов на катализаторах, представляющих собой активный металл – рутений, палладий – нанесенный на шарики оксида алюминия или оксида титана диаметром 5 мм. Анализ содержания примесей в воде проводили методом ХПК. Показано, что все испытанные образцы катализаторов очищали воду с эффективностью, определённой по разнице ХПК и составившей 77.1-85.2% для различных образцов. Результаты проведенных авторами испытаний показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний нанесенных катализаторов в очистке воды [39].

Каталитическая система	Конверсия по ХПК, %
Pd/Al ₂ O ₃	79.8
Ru/TiO ₂	77.1
Ru/TiO ₂	78.3
Ru-Group IIIB/TiO ₂	80.4
Ru-Group IIIB/TiO ₂	74.9
Ru-Group IIIB/TiO ₂	85.2
Ru-Pd-Group IIIB/TiO ₂	76.8

Да Сильва и соавт. в статье [40] описывают микрореакторы с нанокластерами серебра для очистки воды. Они представляют собой капилляры из натриево-известкового стекла, на поверхность которых наносили раствор нитратов натрия и серебра, которые после нанесения подвергали обжигу в печи в течение 4 ч при 400 °С. Их каталитическую активность они проверяли в реакции окисления пировиноградной кислоты. Показано, что при среднем времени нахождения порции пировиноградной кислоты в реакторе, составляющем 4.2 с, степень разложения кислоты составляет 20%.

Авторы [41] описывают наноструктурный катализатор на основе оксида железа (III) для очистки воды от различных примесей в присутствии перекиси водорода. Ими был описан механизм данной реакции, связанный с тем, что при взаимодействии перекиси водорода с ионами железа Fe^{3+} на поверхности катализатора, происходит образование высокоактивных гидроксил-радикалов, за счёт которых и происходит разложение присутствующих в воде загрязняющих примесей.

Известен катализатор на основе палладия и индия, нанесённых на активированный уголь, для очистки воды от нитратов. Авторы [42] испытывали такой катализатор с содержанием палладия 0.5% масс. и индия 0.05% масс. в каталитической очистке воды, содержащей 11500 мг нитрата натрия. Показано, что степень очистки составляет 60-70% за 25 дней.

Известно применение наноструктурных катализаторов для удаления органических загрязнений из воды каталитическим окислением с помощью озона. Авторы [43] исследовали наноразмерные катализаторы на основе оксидов металлов, нанесённых на носитель из полипропиленовых волокон, в реакции каталитического разложения щавелевой кислоты озоном.

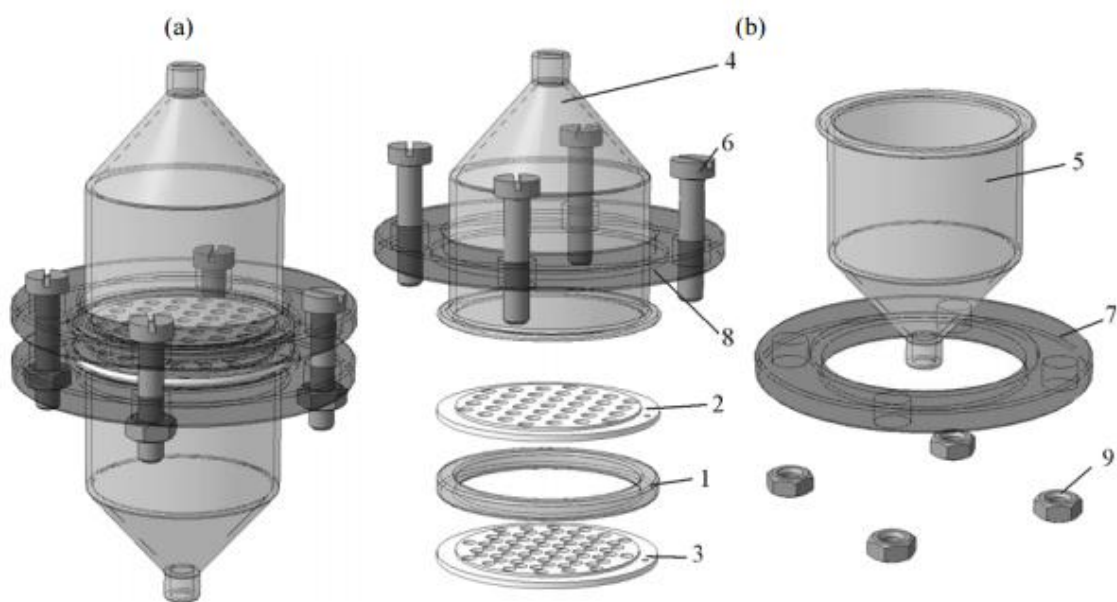


Рисунок 8 – Лабораторная установка для озонирования водных растворов в присутствии катализатора. а) в собранном виде; б) в разобранном виде. 1 – упорное кольцо; 2, 3 – решётки; 4 – верхняя часть; 5 – нижняя часть; 6, 9 – болтовое соединение; 7, 8 – фланцы.

Для этого раствор щавелевой кислоты пропускали через слой катализатора, закрепленный в реакторе, со скоростью 36 мл/мин. Эффективность очистки составила 34% для диоксида титана и 8% для диоксида олова при начальной концентрации кислоты 1 ммоль/л за 20 минут. Как было сказано выше, при таком способе очистки раствор имеет низкий pH.

Известны литературные данные [44] об эффективной очистке воды от некоторых органических загрязнений с применением метода озонирования раствора в присутствии медного ячеистого катализатора. Указано, что медный катализатор проявляет активность в реакциях разложения бензойной и щавелевой кислот и метиленового синего – при начальной концентрации загрязнителя 1 ммоль/л, степень очистки составляет 70-80% за 60 мин. Также, указано, что при использовании ячеистой меди в качестве катализатора происходит её незначительное растворение с переходом ионов

Cu^{2+} в раствор, однако гомогенный катализ ионами меди не является основным механизмом действия медного катализатора. Показано также, что при возрастании pH скорость очистки также возрастает – при окислении щавелевой кислоты степень очистки при $\text{pH} = 9$ достигает 80% уже за 15 мин. Таким образом, данный метод очистки является перспективным для удаления органических загрязнителей из сточных вод.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Аналитические методы

Особенности морфологии поверхности образцов исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (JEOL JCM 6000 и Carl Zeiss SIGMA). Рентгено-спектральный анализ поверхности образцов проводили с помощью приставки TEAM EDAX к микроскопу Carl Zeiss SIGMA. Анализ исходных газовых смесей и продуктов реакции для испытаний на каталитическую активность в реакциях окисления метанола и угарного газа проводили методом газовой хроматографии (Кристаллюкс 4000М с детектором по теплопроводности). Анализ исходного раствора и продуктов реакции для испытаний по окислению этиленгликоля также проводили методом газовой хроматографии (Кристаллюкс 4000М с пламенно-ионизационным детектором). Определение состава раствора после испытаний по окислению этиленгликоля проводили методом ГХ-МС (GCMS-QP2010 Ultra). Определение удельной поверхности некоторых образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на газо-адсорбционном порозиметре Thermo Scientific Surfer. Рентгено-фазовый анализ образцов осуществлялся на приборе Shimadzu XRD-70000S.

Остановимся подробнее на каждом из вышеперечисленных методов.

Газовая хроматография.

Сущность газохроматографического эксперимента состоит в пропускании исследуемой смеси через хроматографическую колонку, заполненную неподвижной фазой – твердым адсорбентом, или жидкостью, нанесенной на поверхность твердого носителя. Пропускание через колонку осуществляется в постоянном потоке подвижной фазы – инертного по отношению к разделяемым веществам и неподвижной фазе газа-носителя (например, гелия или азота). Разделение компонентов смеси происходит за

счет различия в скоростях их перемещения вдоль колонки. Разница в скоростях возникает вследствие различной сорбции компонентов смеси: одни из них удерживаются неподвижной фазой слабо, и быстро проходят по колонке, другие же, сорбируются сильнее и движутся медленно. Подобрать оптимальные условия анализа можно разделять сложные, смеси включающие десятки и даже сотни веществ.[45]

При выполнении данной работы нами использовался газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М. Внешний вид прибора показан на рисунке 9.



Рисунок 9 – Газовых хроматограф «Кристаллюкс-4000М».

Хромато-масс-спектрометрия. Хромато-масс-спектрометрия является гибридным методом анализа, по этой причине метод рассматривается как сочетание хроматографии и масс-спектрометрии. Процессы разделения и анализа здесь протекают совершенно независимо друг от друга. Данный метод позволяет разделить на хроматографической колонке сложную смесь на отдельные компоненты, а затем получить для

каждого из них масс-спектр, на основании которого возможен поиск соответствующего масс-спектра в базе веществ и установление его природы[46].

При выполнении данной работы нами был использован газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010 Ultra. Внешний вид данного прибора представлен на рисунке ниже.



Рисунок 10 – Газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010 Ultra.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Этот метод основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом. Сущность метода состоит в том, что поверхность массивного образца облучается тонко сфокусированным (диаметром до 5-10 нм) пучком электронов - так называемым электронным зондом. Пучок электронов совершает возвратно-поступательное движение по линии или разворачивается в растр - совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности.[47]

При выполнении данной работы, для исследования морфологии и состояния поверхности использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JCM-6000.



Рисунок 11 – Сканирующий (растровый) электронный микроскоп JEOL JCM-6000.

Микроскоп электронный растровый настольный JCM-6000 представляет собой настольную автоматизированную многофункциональную измерительную систему. Микроскоп состоит из электронно-оптической системы (колонны), камеры объектов с механизмом перемещения объектов, детектора вторичных электронов, детектора отраженных электронов, вакуумной системы, видеоконтрольного устройства, блока питания. Конструктивно микроскоп выполнен в виде моноблока.

Также, для более детальных снимков некоторых образцов применялся электронный микроскоп Carl Zeiss SIGMA. Внешний вид данного прибора показан на рисунке 12. Для рентгено-спектрального анализа образцов с целью установления элементного состава поверхности проводили с помощью приставки TEAM EDAX, внешний вид которой представлен на рисунке 13.



Рисунок 12 – Сканирующий (растровый) электронный микроскоп Carl Zeiss SIGMA.



Рисунок 13 – Приставка к СЭМ для PCA TEAM EDAX.

Рентгено-фазовый анализ позволяет идентифицировать различные кристаллические фазы на основе присущих им значений межплоскостных

расстояний и соответствующих интенсивностей линий рентгеновского спектра. В данной работе для исследований фазового состава некоторых образцов применялся рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000s, внешний вид которого показан на рисунке 14.



Рисунок 14 – Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000s.

Метод *низкотемпературной адсорбции азота* позволяет измерить удельную поверхность образцов за счёт того, что закономерности адсорбции азота на твёрдых поверхностях достаточно хорошо известны, и, зная количество адсорбированного на образце азота, можно методом БЭТ вычислить полную поверхность образца с малой погрешностью. В рамках

данной работы для измерения удельной поверхности образцов использовался газо-адсорбционный порозиметр Thermo Scientific Surfer, внешний вид которого представлен на рисунке 15.



Рисунок 15 – газо-адсорбционный порозиметр Thermo Scientific Surfer.

2.2. Методики испытаний образцов катализаторов в реакциях глубокого каталитического окисления метанола и монооксида углерода.

Испытания серии образцов катализаторов в реакции глубокого окисления монооксида углерода или метанола с целью каталитической очистки от них проводили в проточном реакторе. Реактор представлял собой трубку из термостойкого молибденового стекла, внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 см. Образцы катализаторов массой 0,2 г нарезались на кусочки, размер которых позволял бы поместить их внутрь реактора, и размещались в средней части трубки и фиксировались с помощью небольших кусочков стекловаты. Снаружи к реактору прикреплялся зонд электрического

термометра ТК-5 таким образом, чтобы термопара оказывалась точно над местом размещения образца катализатора. Точность измерения температуры данным термометром составляет 0.1 °С. Затем реактор вместе с прикреплённой к нему термопарой помещались в трубчатую печь СУОЛ-0,25.1/12-И1 с электронным ПИД-контроллером с точностью задания температуры 0.1 °С. Перед тем, как включать нагрев реактора, через него продували исходную газовую смесь до достижения газовой смесью устойчивого состава (1-2 часа). Состав газовой смеси определялся методом газовой хроматографии. Состав исходной газовой смеси регулировался при помощи формирователя газовых потоков (ФГП), таким образом, чтобы концентрация окисляемого вещества в газовой смеси составляла 2 % об. и общий расход газа через реактор был равен 10 мл/мин.

После того, как по результатам хроматографического анализа исходной газовой смеси было видно постоянство ее состава, включали печь, в которой находился реактор. В момент, когда температура реактора достигала 200 °С для экспериментов по окислению метанола или 170 °С для экспериментов по окислению монооксида углерода, фиксировалась начальная отметка времени, и по прошествии 10 мин производился первый отбор пробы для анализа на газовом хроматографе (с помощью крана-дозатора). Сразу после отбора пробы температуру в печи увеличивали на 10.0 °С. С момента достижения реактором новой температуры вновь отмерялось 10 мин, производился ввод новой порции реакционной смеси в хроматограф на анализ, и т. д. Момент остановки эксперимента определялся по двум критериям – по достижении степени очистки от метанола или монооксида углерода значения в 99% (и выше), либо по достижении отметки в 320 °С – при данной температуре происходит термическое разложение метанола.

Стабильность образцов катализаторов в реакции глубокого окисления метанола проводили следующим образом. Помещённый в печь реактор с термопарой (аналогично вышеописанной методике) продувался до

постоянно состава газовой смеси, прогревался до 300 °С, работал первоначально 10 мин, после чего производился первый отбор газа на анализ. Данную отметку времени принимали за начало эксперимента. Дальнейшие отборы проб газа производили каждые 20 мин, общее время испытания составляло 5 часов.

Для проверки влияния восстанавливающих сред на катализатор проводили эксперимент по восстановлению катализатора в среде водорода. Для этого образец катализатора помещали в трубчатый реактор описанным выше способом, температура для данного эксперимента составляла 250 °С. Водород в реактор подавался с помощью ФГП с объёмной скоростью подачи 5 мл/мин.

Внешний вид установки для испытаний катализаторов представлен на рисунке 16.

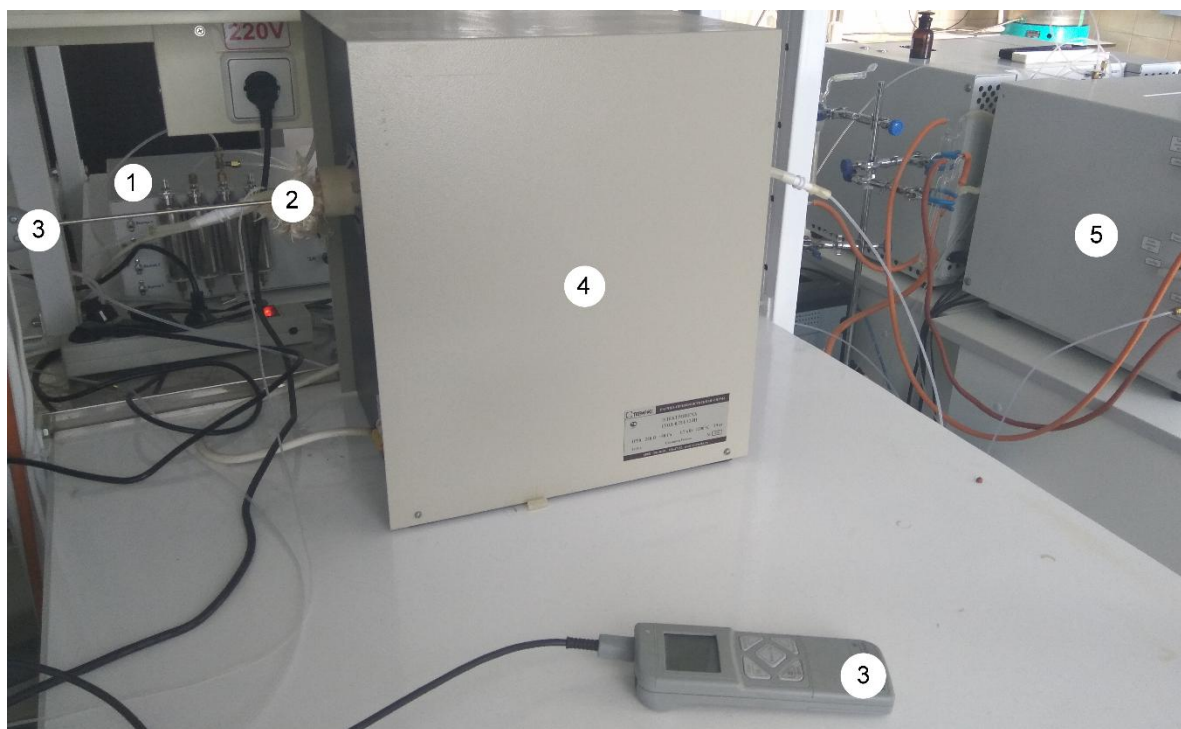


Рисунок 16 – Установка для испытаний катализаторов в газофазных реакциях. 1 – формирователь газовых потоков (ФГП), 2 – реактор, 3 – термометр ТК-05, 4 – трубчатая печь, 5 – газовый хроматограф. Баллон с исходной смесью на фото не виден.

Исходную газовую смесь для испытаний катализаторов в реакции глубокого окисления метанола готовили следующим образом. В день перед самым экспериментом 670 мкл метанола (ЧДА) с помощью регулируемого дозатора помещали в газовый баллон без крана объёмом 4 л, затем наворачивали кран и заправляли баллон через него воздухом из компрессора, на редукторе которого выставляли давление в 4 ат. В течение ночи метанол испарялся и его концентрация выравнивалась по объёму баллона. Непосредственно перед испытаниями катализаторов баллон подключали к ФГП, и с помощью последнего подавали воздушно-метанольную смесь в реактор с точно заданным расходом.

Исходная газовая смесь для испытаний катализаторов в реакции окисления монооксида углерода готовилась в аналогичном вышеописанному баллоне. Баллон продували монооксидом углерода, полученном на лабораторной установке разложением муравьиной кислоты в присутствии серной о методике [48], через силиконовую трубку, опущенную к противоположному горловине концу баллона, сам баллон при этом располагали горловиной вниз (монооксид углерода несколько легче воздуха).

Анализ состава исходных газовых смесей и продуктов реакции проводили газо-хроматографическим методом, на хроматографе Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности. Используемый газ-носитель – гелий. Для анализа газовых смесей, содержащих метанол и диоксид углерода использовали насадочную колонку длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную сорбентом Нysesep Q. Расход газа-носителя составлял 30 мл/мин, температуры детектора и испарителя - 150 °С. Использовали режим с программированием температуры - в течение 2 мин от начала анализа температура термостата колонок удерживалась на уровне 60.0 °С, затем со скоростью 10 °С/мин повышалась до 140.0 °С и изотермически удерживалась до конца анализа. Общее время анализа при этом составляло 13 минут. Пример хроматограммы представлен на рисунке 17.

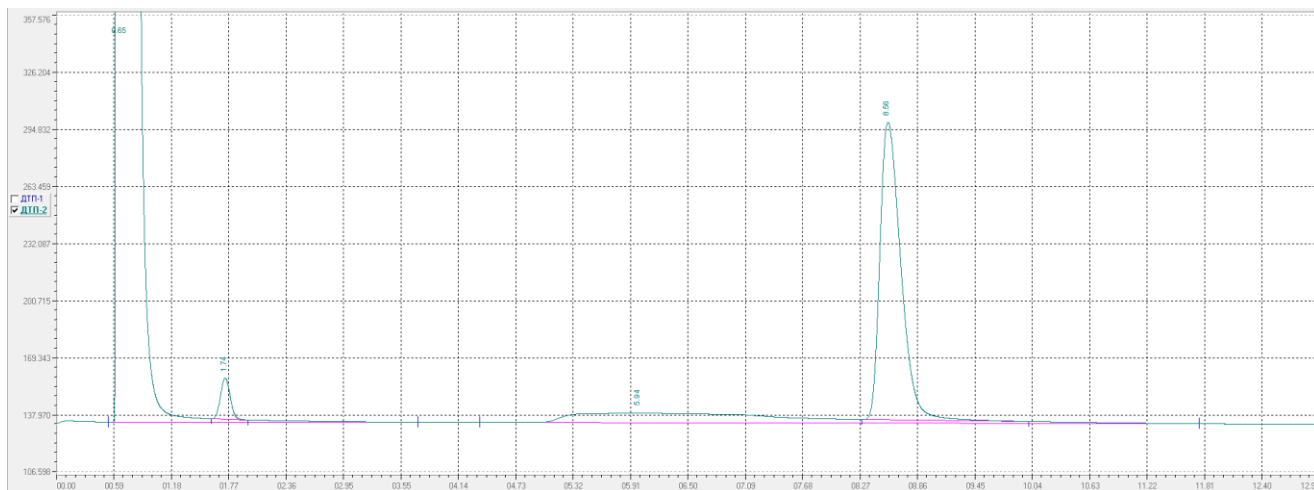


Рисунок 17 – Хроматограмма воздушно-метанольной смеси. Пики по порядку слева направо: первый (на рисунке зашкаленный) - воздух, второй – диоксид углерода, третий (сильно растянутый по ширине) – вода и четвертый – метанол.

Для анализа газовых смесей, содержащих монооксид углерода, использовали насадочную колонку длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненную молекулярным ситом NaX. Расход газа-носителя составлял 30 мл/мин, температуры детектора и испарителя - 150 °С. Использовали режим с программированием температуры - в течение 5 мин от начала анализа температура термостата колонок удерживалась на уровне 40.0 °С, затем со скоростью 5 °С/мин повышалась до 100.0 °С и изотермически удерживалась до конца анализа. Общее время анализа при этом составляло 13 минут. Пример хроматограммы представлен на рисунке 18.

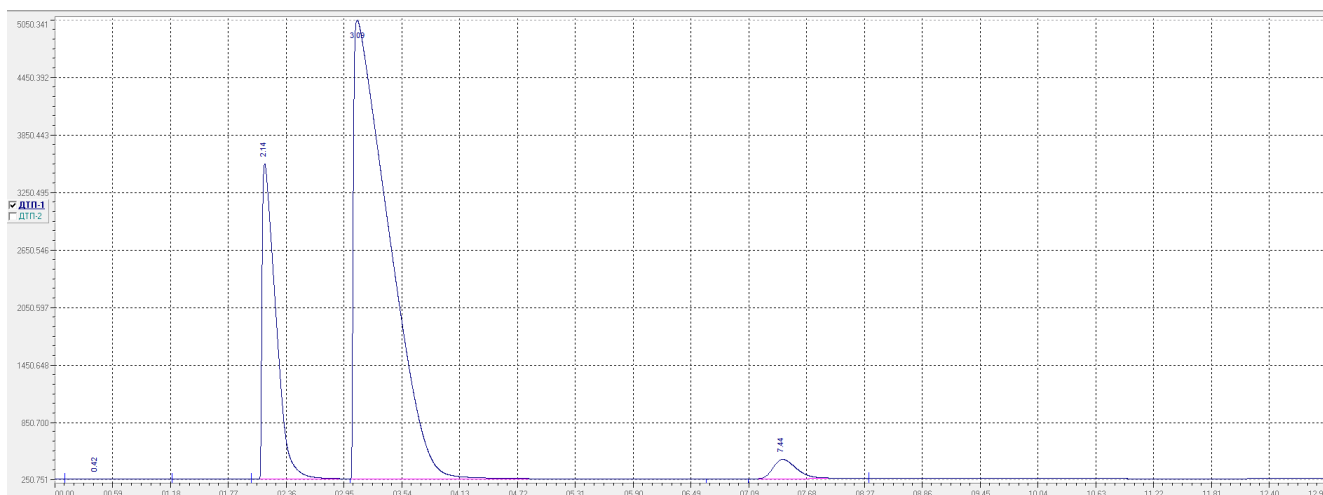


Рисунок 18 – Хроматограмма смеси воздух-монооксид углерода. Пики по порядку слева направо: первый – кислород и благородные газы, второй – азот, третий – монооксид углерода.

Для расчёта состава продуктов реакции требовалось провести калибровку хроматографа по метанолу и диоксиду углерода. Это связано с тем, что детектор по теплопроводности обладает разной чувствительностью к метанолу и диоксиду углерода.

Калибровку проводили с применением метода градуировочного графика следующим образом. В микрошприц Hamilton 901N набирался метанол, затем шприц с метанолом взвешивался на аналитических весах. После этого метанол из микрошприца вводился в испаритель хроматографа, и затем вновь взвешивался. По разнице масс находили массу введенного метанола и вычисляли его количество в молях. Значение площади хроматографического пика записывалось напротив соответствующего количества введенного метанола в молях. Повторяя данные шаги для объёмов 0.1, 0.2 и 0.5 мкл метанола, получили данные, на основании которых был построен градуировочный график (рисунок 19). Величина достоверности аппроксимации для него составляет 0.9945, коэффициент корреляции соответственно 0.9972.

По полученному графику было вычислено количество метанола в молях, приходящееся на 1 мВ·мин хроматографического пика, которое составило $4.798 \cdot 10^{-8}$ моль/(мВ·мин).

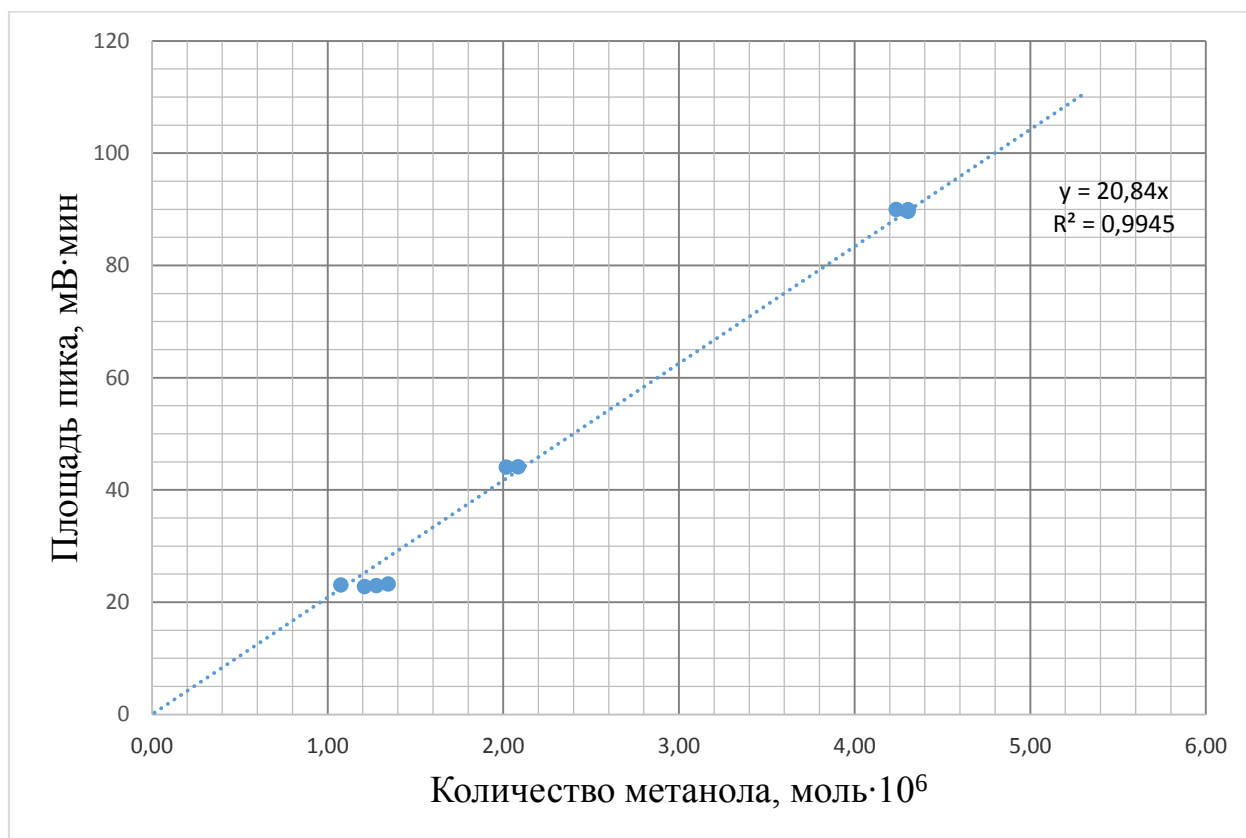


Рисунок 19 – График градуировки хроматографа по метанолу

Калибровку хроматографа по углекислому газу проводили следующим образом. На микрошприце МД-10А был зафиксирован объём 25 мкл. Так как с помощью стопорного винта объём на данном шприце фиксировался не совсем точно, проводилось установление точного выставленного объёма. Для этого микрошприц заполняли дистиллированной водой и взвешивали на аналитических весах с точностью до четвёртого знака. Затем воду из микрошприца сливали и снова его взвешивали. По разнице масс находили массу слитой воды, и, взяв из справочной таблицы плотность воды (при её температуре, измерялась ртутным термометром), находили её объём, и, соответственно, объём, на который был отрегулирован микрошприц.

В откалиброванный таким образом и просушенный от воды микрошприц набирали путём многократной прокачки поршня диоксид углерода, который получали на лабораторной установке разложением гидрокарбоната натрия при нагревании по методике [48]. Затем газ из микрошприца вводили для анализа в хроматограф через испаритель. После окончания анализа полученное значение площади пика диоксида углерода записывали напротив соответствующего его количества молей, которое вычисляли через молярный объём (22.4 л/моль). Повторяя указанные выше шаги, включая калибровку микрошприца по объёму, для 50, 75 и 100 мкл, получили данные, на основании которых был построен градуировочный график (рисунок 20). Величина достоверности аппроксимации для него составляет 0.9909, коэффициент корреляции соответственно 0.9954.

По полученному графику было вычислено количество монооксида углерода в молях, приходящееся на 1 мв·мин хроматографического пика, которое составило $6.340 \cdot 10^{-8}$ моль/(мВ·мин).

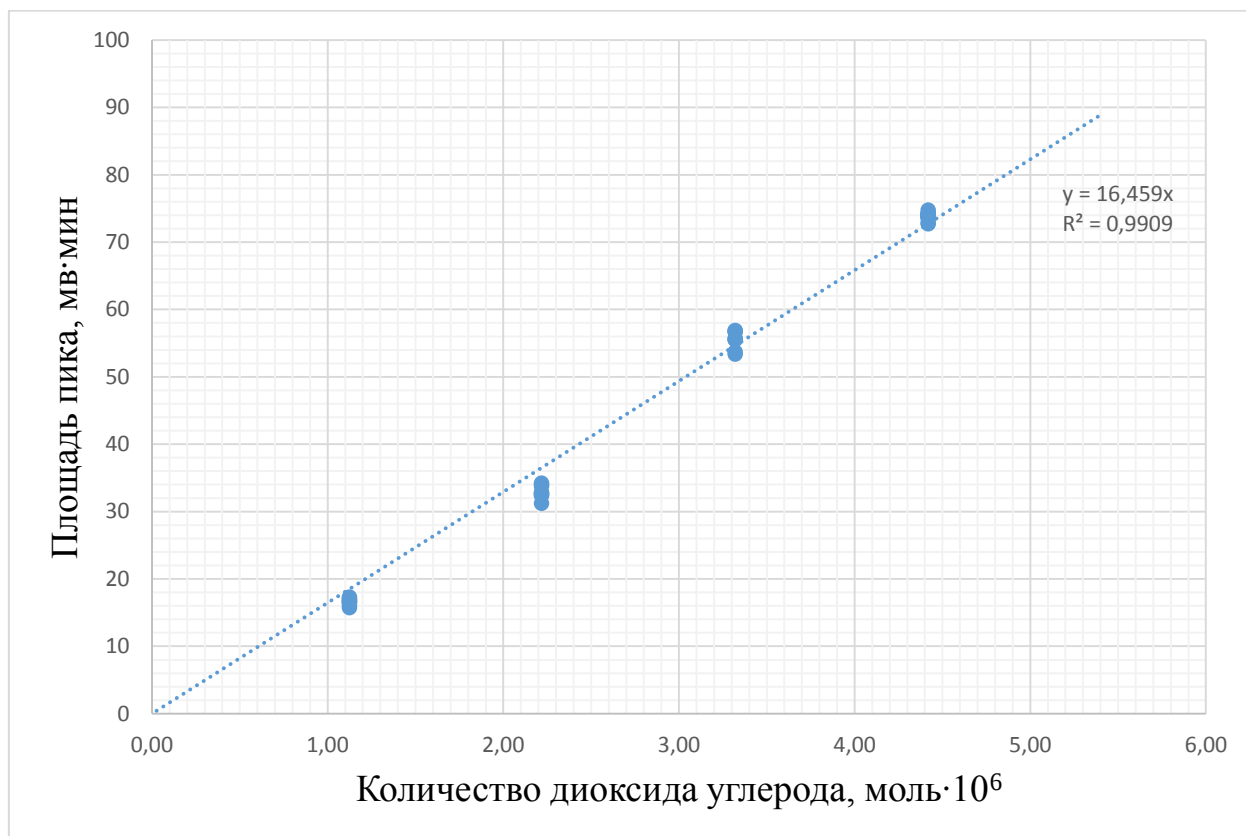


Рисунок 20 – График градуировки хроматографа по диоксиду углерода

2.3. Катализаторы, испытанные в реакции глубокого окисления метанола и монооксида углерода.

В данной работе нами были испытаны три образца катализаторов на основе оксида меди (II) – образец с нановискерами; образец, полученный с применением метода механоактивации; образец на основе микрочастиц оксида меди (II).

Катализатор с нановискерами был получен путём электрохимического осаждения меди из раствора электролита на сетку из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с размером ячейки 40 мкм, с диаметром проволоки 30 мкм. В качестве электролита использовался 25 % мас. раствор сульфата меди с добавлением 5 % мас. серной кислоты. Сетку подключали к катоду потенциостата и погружали в электролит. Осаждение вели в потенциостатическом режиме при перенапряжении минус 160 мВ в течение 15 минут. Сетку с медным покрытием затем высушивали и отжигали в муфельной печи в кислородсодержащей среде при 400 °С в течение 4 ч[49]. Внешний вид полученного образца показан на рисунке 21.

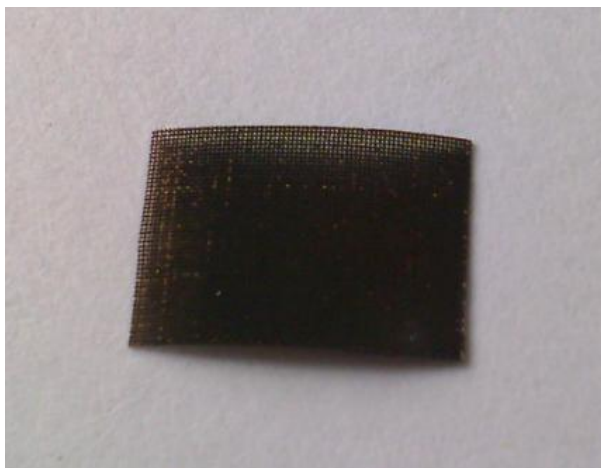


Рисунок 21 – Внешний вид катализатора на основе оксида меди (II) с нановискерами

Катализатор, полученный с применением метода механоактивации, был также получен путём электрохимического осаждения меди на сетку из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с размером ячейки 40 мкм из раствора сульфата меди, но для данного образца в электролит перед началом электролиза при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой были добавлены механоактивирующие микрочастицы оксидов цинка и алюминия. После выключения магнитной мешалки стальную сетку присоединяли к катоду потенциостата и погружали в электролит. Осаждение вели в потенциостатическом режиме при перенапряжении минус 160 мВ до полного покрытия сетки слоем меди. Сетку с покрытием затем сушили и отжигали в муфельной при температуре 400 °С в течение 4 ч [49]. Внешний вид катализатора показан на рисунке 22.

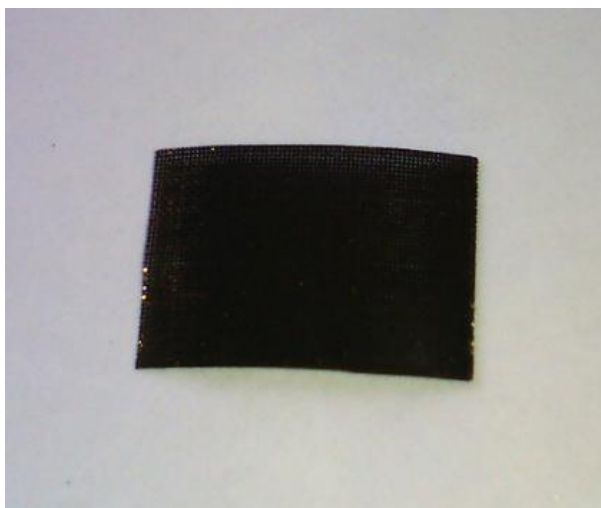


Рисунок 22 – Внешний вид катализатора, полученного с применением метода механоактивации

Для подготовки образца катализатора на основе микрочастиц оксида меди (II) был приготовлен коллоидный раствор наночастиц меди, в котором присутствовал полиэтиленгликоль в качестве стабилизатора. 2 литра такого раствора делились на две порции по 1 литру в химические стаканы и помещались в сушильный шкаф при температуре 98 °С для выпаривания воды. Высушенный остаток, содержащий медь и полиэтиленгликоль, затем

помещался в трубку из молибденового стекла внутренним диаметром 7 для отжига. Трубка с остатком помещалась в печь, где медленно нагревалась до 400 °С. По достижении данной температуры, фиксировалась временная отметка и засекалось 10 часов для отжига. Поток воздуха через трубку составлял 10 мл/мин [49]. Внешний вид полученного образца показан на рисунке 23.



Рисунок 23 – Внешний вид катализатора на основе микрочастиц оксида меди (II)

Морфология поверхности образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

2.4. Методики испытаний образцов катализаторов в реакциях глубокого каталитического окисления этиленгликоля в воде.

Испытания проводились в стеклянном трубчатом реакторе с перегородкой из пористого стекла (рис. 24). На перегородку помещался слой стеклянных бус, на которые выкладывался образец катализатора. Катализатору придавалась чашеобразная форма для обеспечения герметичности между образцом и стенками реактора. Сверху катализатор фиксировался стеклянными бусами (которые также увеличивали высоту

столба жидкости). Затем к реактору подключался поток кислорода (100 мл/мин) через выключенный озонатор и внутрь реактора заливалось 3 мл раствора этиленгликоля в воде с концентрацией первого около 1 г/л. После этого включался озонатор и одновременно с ним секундомер. Отбор пробы производился каждые 20 минут. Отобранные пробы анализировались на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором, концентрация устанавливалась по хроматографическому пику с помощью калибровочного графика.

Для определения этиленгликоля использовалась насадочная колонка длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненная сорбентом Полисорб-1 с нанесенным полиэтиленгликолем с массой 20000 (ПЭГ-20М) [50]. Анализ проводился в изотермическом режиме, температура термостата колонок составляла 190.0 °С, температуры испарителя и детектора – 300 °С. Время анализа составляло 6 минут.



Рисунок 24 – Внешний вид малого реактора для каталитического окисления этиленгликоля.

Для калибровки хроматографа по этиленгликолю была приготовлена серия растворов этиленгликоля в воде с концентрациями 1000 мг/л, 500 мг/л, 200 мг/л, 100 мг/л. Растворы готовились по навеске этиленгликоля, взятой на аналитических весах с точностью до четвертого знака. 2 мкл каждого из растворов вводили в хроматограф для анализа. Полученную площадь пика для каждого раствора записывали напротив соответствующей концентрации. По полученным данным был построен градуировочный график (рисунок 25). Так как точки плохо ложатся на прямую, была выбрана аппроксимирующая кривая 2 степени. Величина достоверности аппроксимации для него составляет 0.9960, коэффициент корреляции соответственно 0.9980.

Пример хроматограммы представлен на рисунке 26.

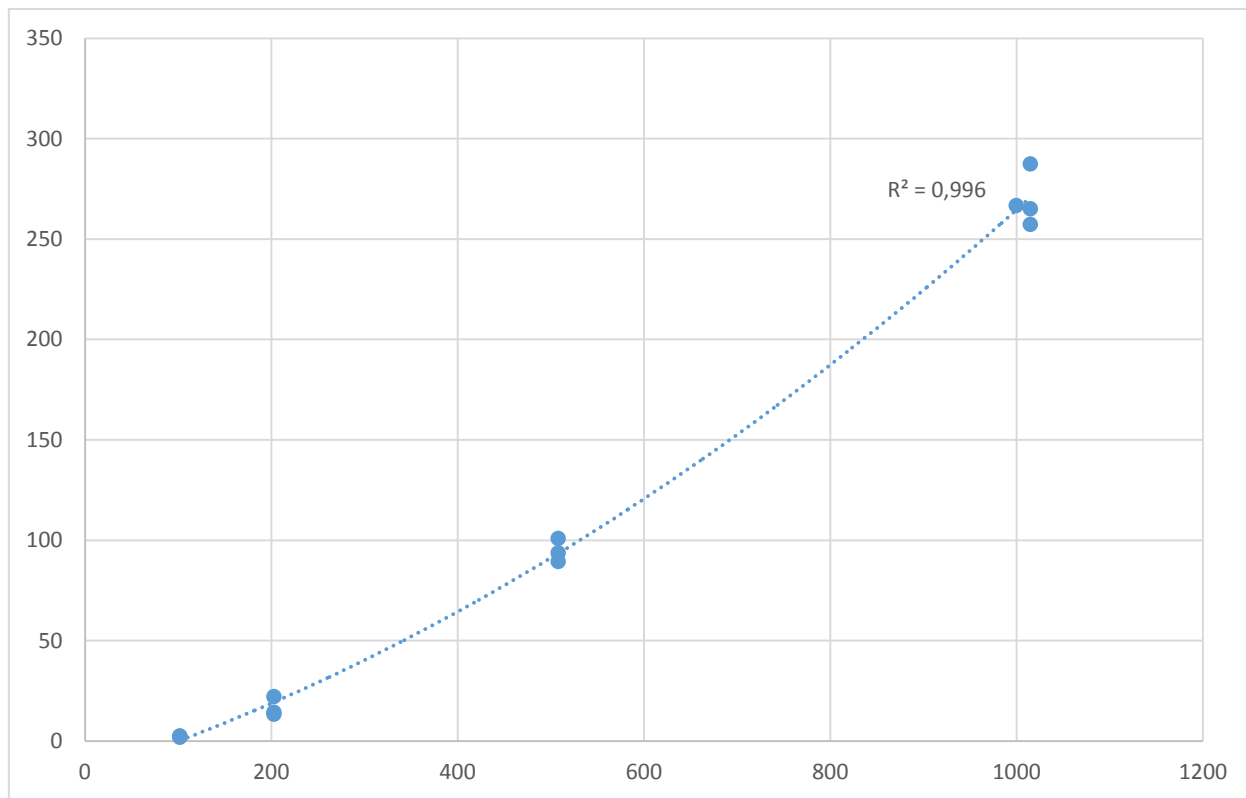


Рисунок 25 – График градуировки хроматографа по этиленгликолю.

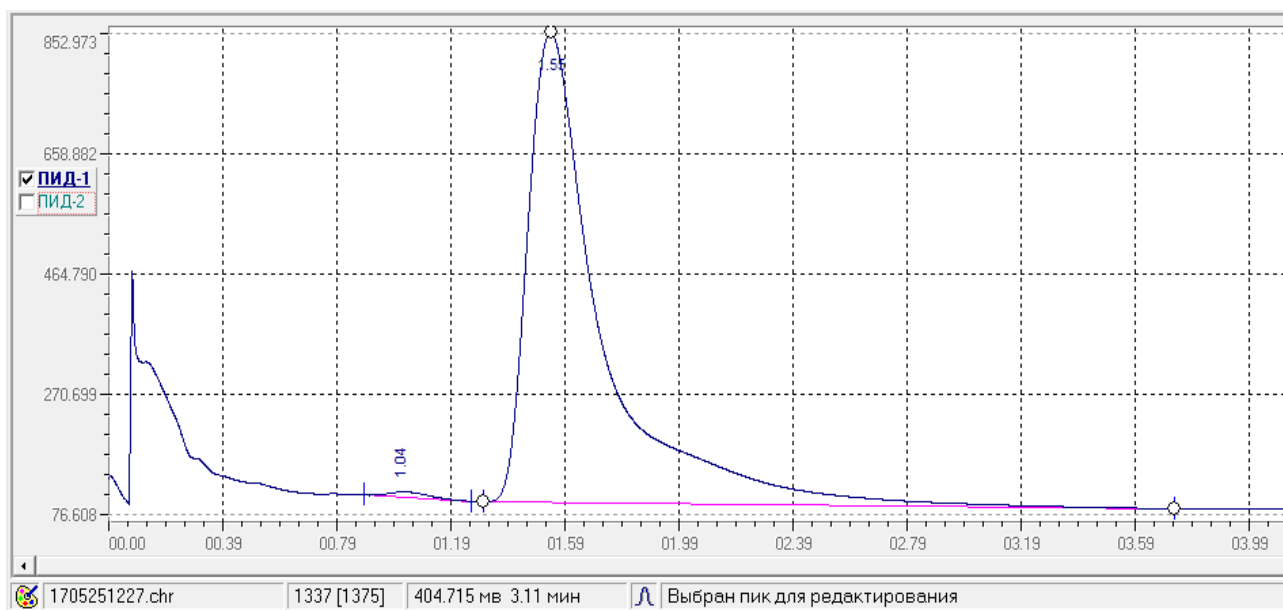


Рисунок 26 – Хроматограмма водного раствора этиленгликоля. Самый крупный пик соответствует этиленгликолю, пик с временем выхода 1.04 мин – этиловому спирту. Искажённый пик в начале хроматограммы – реакция на ввод пробы.

Каталитическое окисление этиленгликоля озоном в большом реакторе

Для уменьшения влияния неравномерного растворения озона и образования газовых пробок между образцами катализатора в маленьком реакторе, а также для выявления закономерностей окисления этиленгликоля озоном в больших масштабах, был собран реактор объёмом 2 л (см рис. 27).

Внутри реактора на держателях помещались образцы катализатора размером примерно 10x10 см под небольшим углом и заливался раствор этиленгликоля в воде (2 л) с концентрацией 1,0 г/л. В нижней части реактора находилось распыливающее устройство, через которое в раствор подавалась смесь озона с кислородом с расходом 2 л/мин (озона в том числе 5.8 мг/мин) таким образом, чтобы пузырьки газа проходили по всей поверхности обоих образцов катализатора. В ходе реакции через равные промежутки времени (15 мин) отбиралась проба 1 мл для анализа. Анализ содержания

этиленгликоля в растворе проводили газовой-хроматографическим методом на хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором, насадочной колонкой, газ-носитель – гелий. Концентрация устанавливалась по площади хроматографического пика по калибровочному графику.

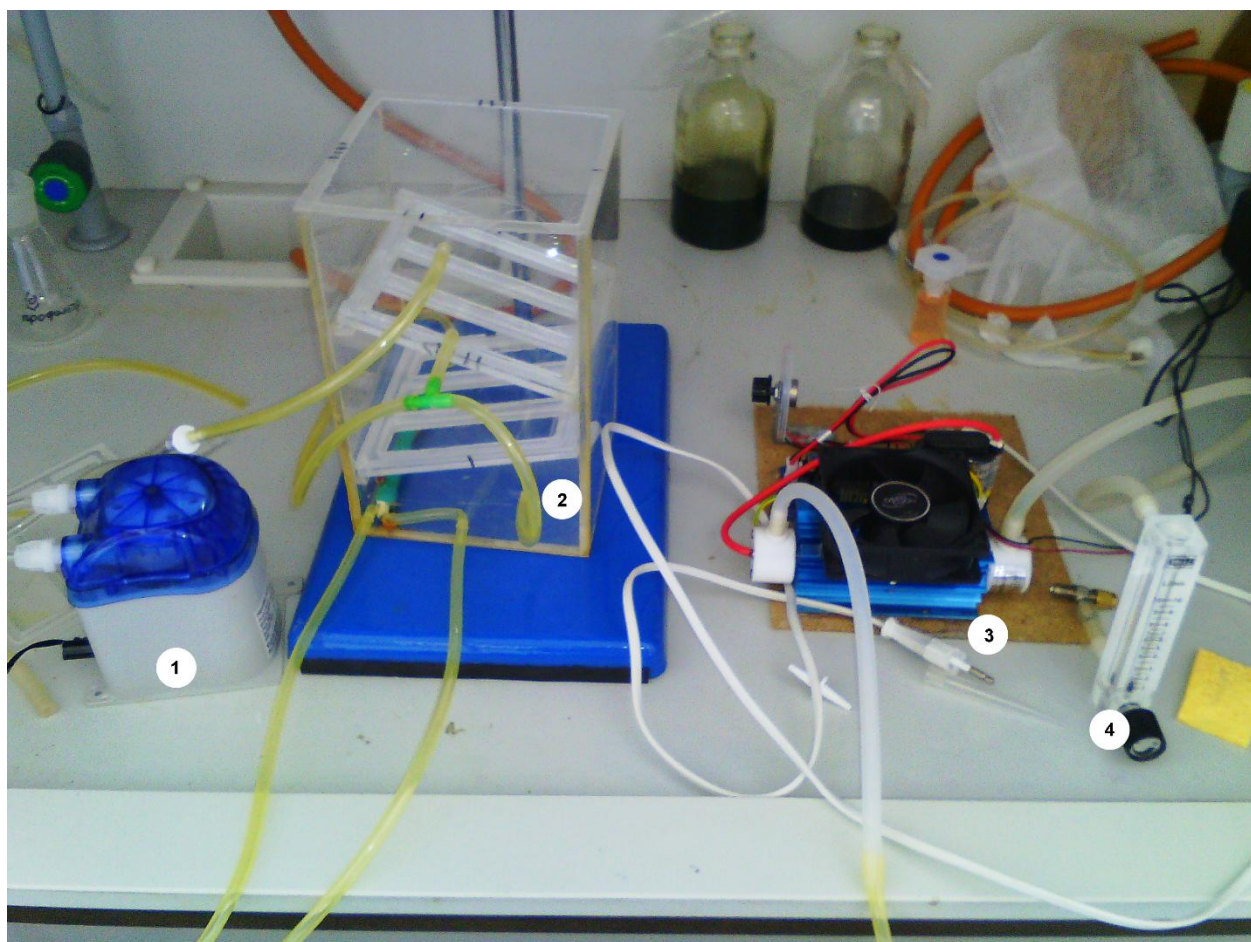


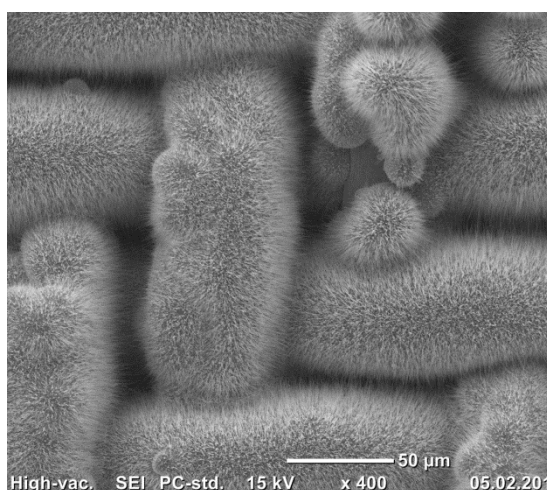
Рисунок 27 – Реактор для каталитического окисления этиленгликоля озоном объёмом 2 л. 1 – перистальтический насос; 2 – реактор; 3 – озонатор; 4 – расходомер.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

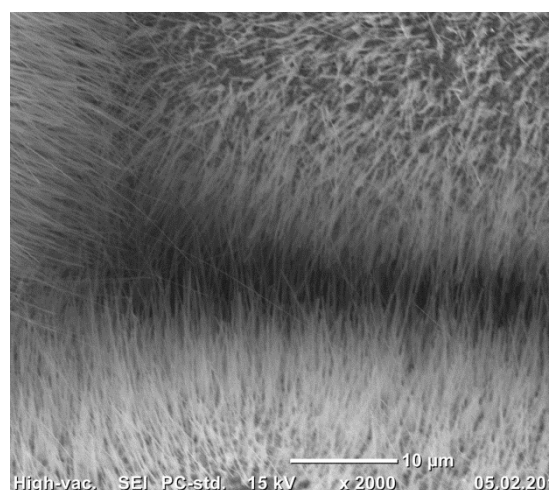
3.1. Результаты испытаний катализаторов в реакциях глубокого газофазного окисления метанола и угарного газа

В рамках данной работы в испытаниях глубокого окисления таких загрязнителей воздуха, как метанол и монооксид углерода, были испытаны три образца катализаторов на основе оксида меди (II) с нано- и микроструктурой.

Первый из испытанных образцов, на основе оксида меди (II) с нановискерами, представляет собой сетчатый носитель из нержавеющей стали, поверхность которого покрыта сплошным слоем оксида меди (II), который, в свою очередь, покрыт «лесом» из нановискеров. Морфология поверхности данного образца показана на рисунке .



а)

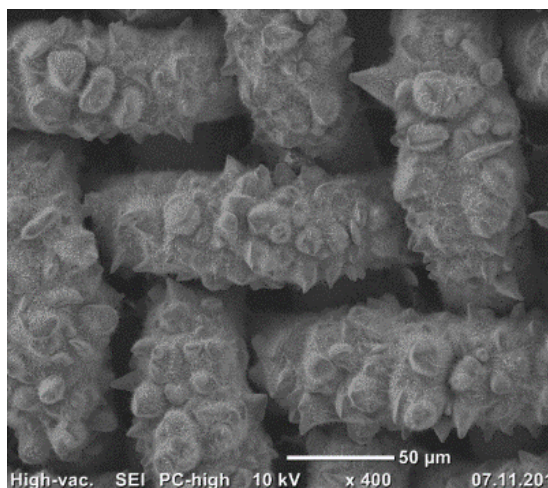


б)

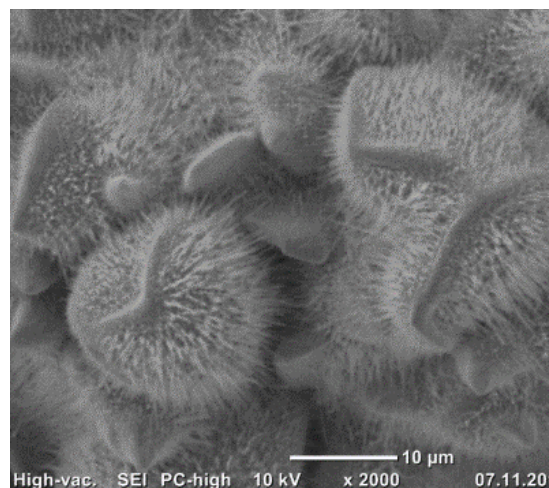
Рисунок 28 – Морфология поверхности образца катализатора на основе оксида меди (II) с нановискерами. а) увеличение x400; б) увеличение x2000

Второй образец, полученный с применением метода механоактивации, также является сетчатым носителем из нержавеющей стали со слоем оксида меди (II) на поверхности, однако поверхность данного образца из-за механоактивации имеет развитую неровную поверхность, обусловленную

тем, что при таком способе осаждения получаются крупные и рассеянные кристаллы меди. Нановискеры также имеются на поверхности данного образца, однако, они более короткие и толстые по сравнению с предыдущим образцом. Морфология поверхности данного образца представлена на рисунке .



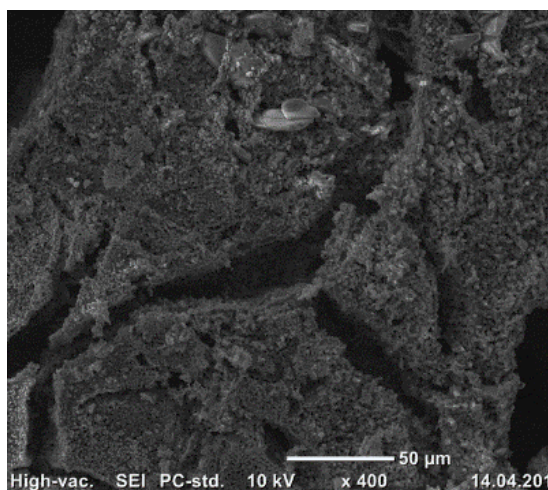
а)



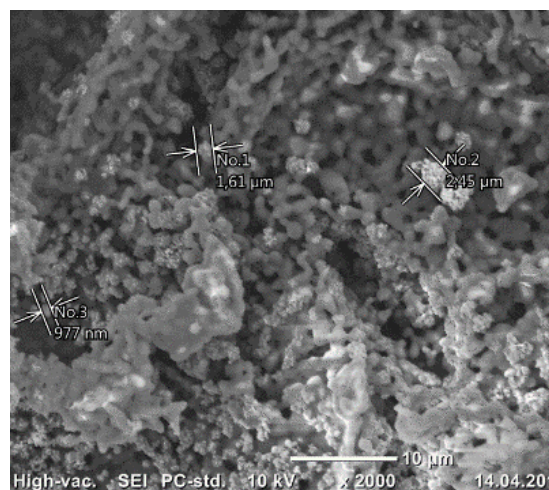
б)

Рисунок 29 – Морфология поверхности образца, полученного с применением метода механоактивации. а) увеличение x400; б) увеличение x2000

Третий испытанный образец на основе микрочастиц оксида меди (II), представляет собой микрочастицы оксида меди размером 1-3 мкм, находящиеся на поверхности пористого углерода. Данный образец был получен из наночастиц, однако, после термообработки они спеклись и образовали агломераты микрометровых размеров. Морфология поверхности данного образца представлена на рисунке .



а)



б)

Рисунок 301 – Морфология поверхности образца катализатора на основе микрочастиц оксида меди (II). а) увеличение x400; б) увеличение x2000

Концентрация метанола не являлась строго постоянной во времени при выполнении испытаний, поэтому степень очистки исходной газовой смеси от метанола рассчитывали через количество диоксида углерода по формуле (3), так как при глубоком окислении образуются только диоксид углерода и вода (количественный анализ воды с применённой хроматографической колонкой затруднён)

$$X = \frac{K_{CO_2} \cdot Q_{CO_2} - K_{CO_2} \cdot Q_{CO_{20}}}{K_{мет} \cdot Q_{мет0}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $K_{мет}$ и K_{CO_2} – градуировочные коэффициенты соответственно по метанолу и диоксиду углерода, моль/(мВ·мин); $Q_{мет0}$ и $Q_{CO_{20}}$ – исходные площади пиков соответственно метанола и диоксида углерода, мВ·мин; Q_{CO_2} – текущая площадь пика диоксида углерода [49].

Для вычисления степени очистки газовой смеси от монооксида углерода использовали формулу (4), так как единственный продукт

окисления монооксида углерода – диоксид углерода – в условиях анализа сорбируется на колонке.

$$X = \frac{Q_{CO_0} - Q_{CO}}{Q_{CO_0}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где Q_{CO_0} – площадь пика монооксида углерода в начальный момент времени, мВ·мин; Q_{CO} – текущая площадь пика монооксида углерода, мВ·мин [49].

Результаты экспериментов по глубокому окислению метанола с целью очистки от него газовой смеси представлены на рисунке 31. Из рисунка видно, что в целом наибольшую активность проявил образец на основе микрочастиц оксида меди (II). Образец с нановискерами обеспечивал наибольшую степень очистки при температуре 230 °С, однако отмечалось значительное снижение активности с повышением температуры.

Так как основным фактором, влияющим на активность данного образца является наличие на его поверхности большого количества вискероов, обуславливающих высокую удельную поверхность, было выдвинуто предположение, что вискеры оксида меди (II) разрушаются в условиях реакции окисления метанола.

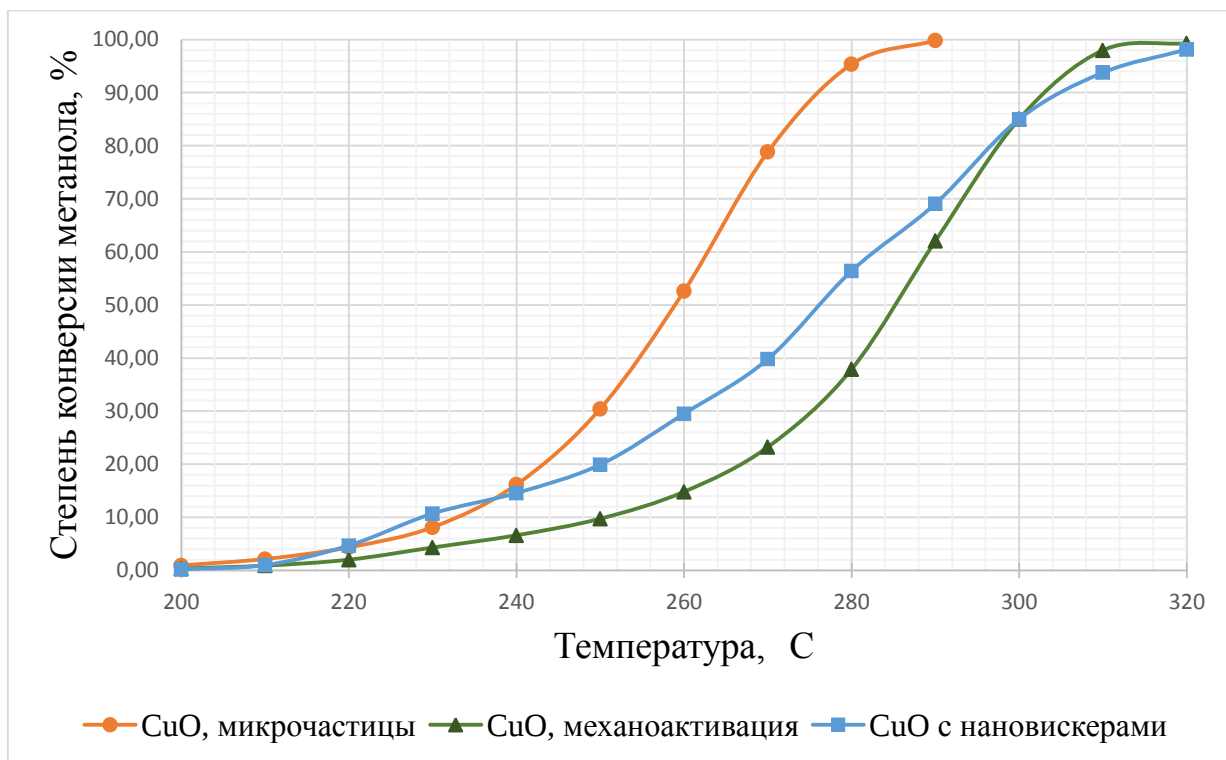


Рисунок 31 – Степень очистки от метанола в зависимости от температуры для катализаторов на основе CuO [49]

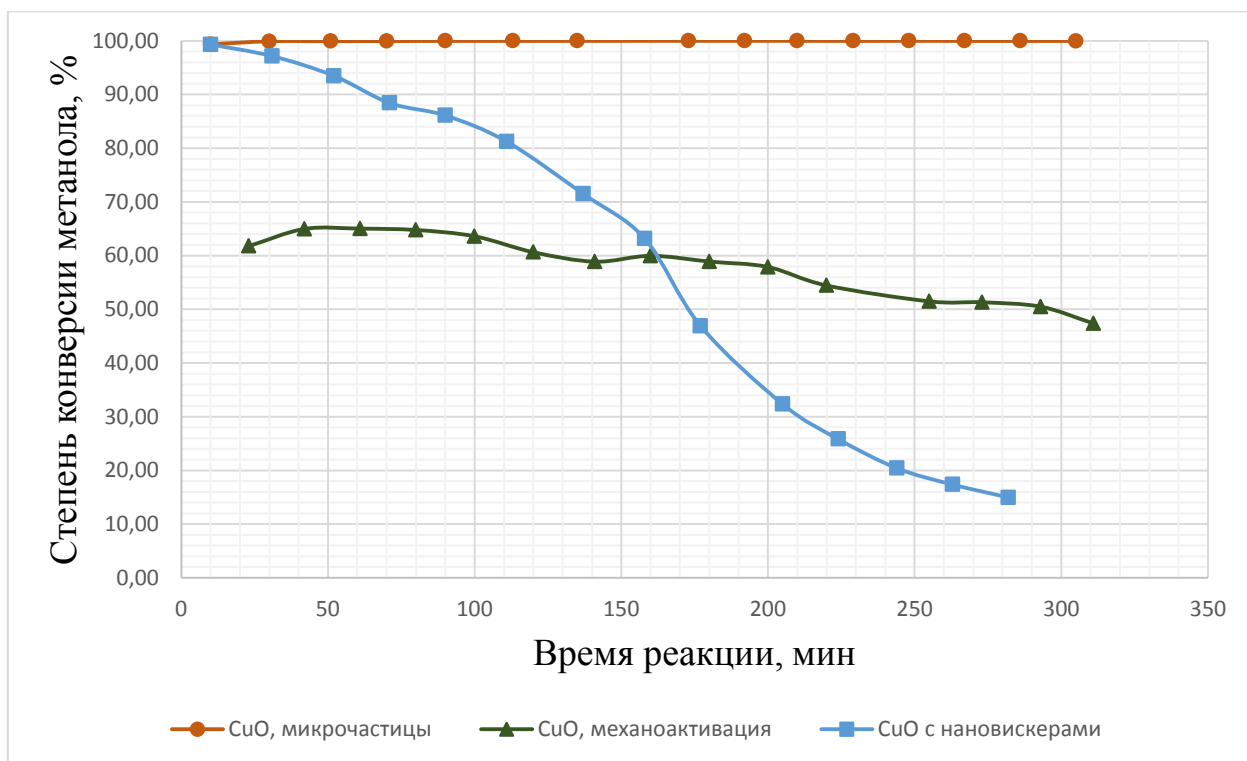
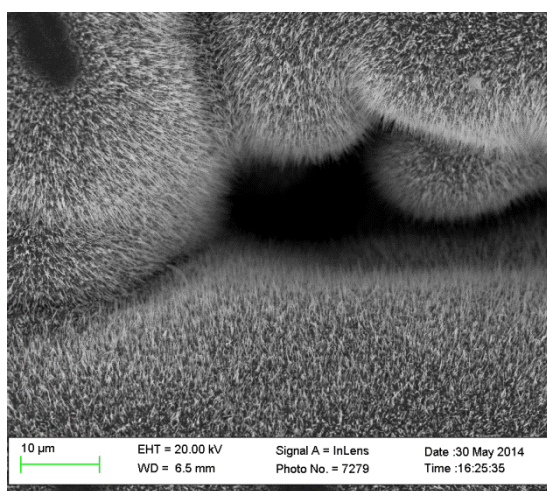
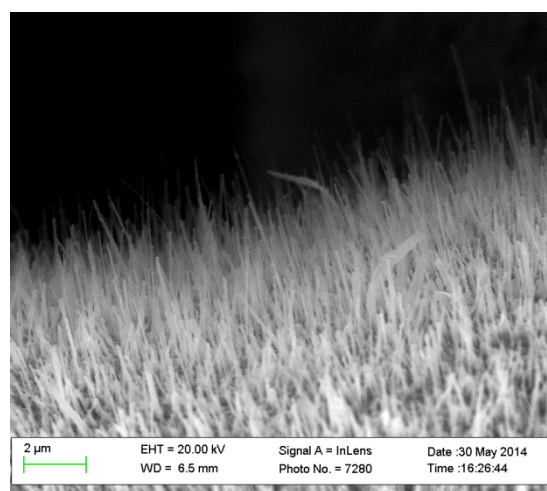


Рисунок 32 – Степень очистки от метанола в зависимости от времени реакции в испытаниях катализаторов на стабильность работы [49]

Для проверки данного предположения были проведены испытания стабильности работы образцов во времени в реакции глубокого окисления метанола. Результаты данных испытаний приведены на рисунке 32. Из рисунка 32 видно, что наибольшая разница в степени очистки от метанола между начальной точкой времени и конечной максимальна для образца с нановискерами и составляет 85%, против 15% для образца, полученного с применением метода механоактивации и практически нулевого падения активности для образца на основе микрочастиц оксида меди (II). Морфология поверхности образца с вискерами после испытаний представлена на рисунке 33.



а)



б)

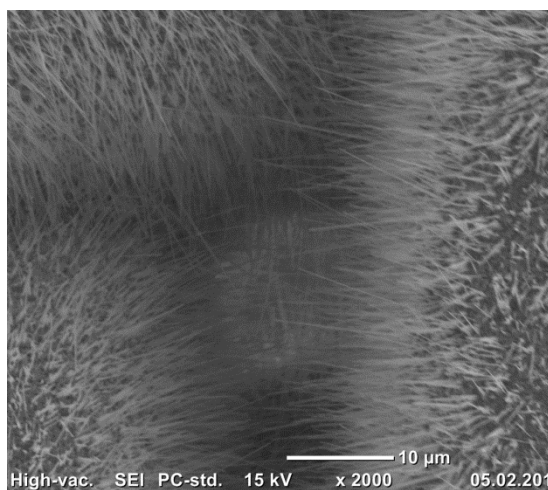
Рисунок 33 – Морфология поверхности образца с нановискерами оксида меди (II) после испытаний на стабильность. а) увеличение x2000; б) увеличение x10000

Из рисунка 33 видно, что вискеры на поверхности первого из описанных образца стали короче и толще, что сильно снизило удельную поверхность данного образца. Образец, полученный с применением механоактивации, также имеет вискеры на поверхности, однако для него их наличие не является основным фактором, обеспечивающим активность. Образец на основе микрочастиц оксида меди (II), не имея на поверхности

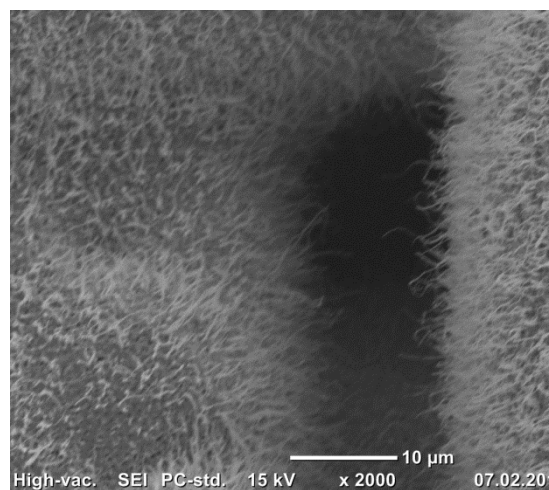
дегдирующих в ходе реакции структур, показал высокую стабильность в реакции глубокого окисления метанола.

Было выдвинуто предположение, что, участвуя в реакции окисления, вискры отдают решёточный кислород по механизму Марса – ван Кревелена [23], сами при этом восстанавливаясь. При этом, из-за отсутствия атома кислорода уменьшается локальный объём ячейки кристаллической решётки и возникают напряжения, приводящие к деформации и разрушению вискера. Восстановленный катализатор затем вновь окисляется кислородом из газового потока, однако полного восстановления кристаллической решётки не происходит. Деформация вискеров по указанному механизму приводит, в конечном итоге, к снижению удельной поверхности и падению активности такого катализатора.

Для подтверждения данного предположения катализатор с нановискерами был целенаправленно подвергнут влиянию восстановителя – водорода – в газовой фазе. Морфология поверхности данного образца до и после испытаний по восстановлению представлена на рисунке 34.



а) до восстановления



б) после восстановления

Рисунок 342 – Катализатор на основе оксида меди (II) с нановискерами до и после восстановления в среде водорода; увеличение x2000.

Из рисунка 34 видно, что висеры на поверхности образца, подвергнутые влиянию восстановителя, сильно деформировались и укоротились. Так как в газовом потоке не было кислорода, который мог бы вновь частично окислять восстановленную поверхность катализатора, то и разрушение висеро́в заметно в большей степени, чем для испытаний по окислению в кислородсодержащем газовом потоке.

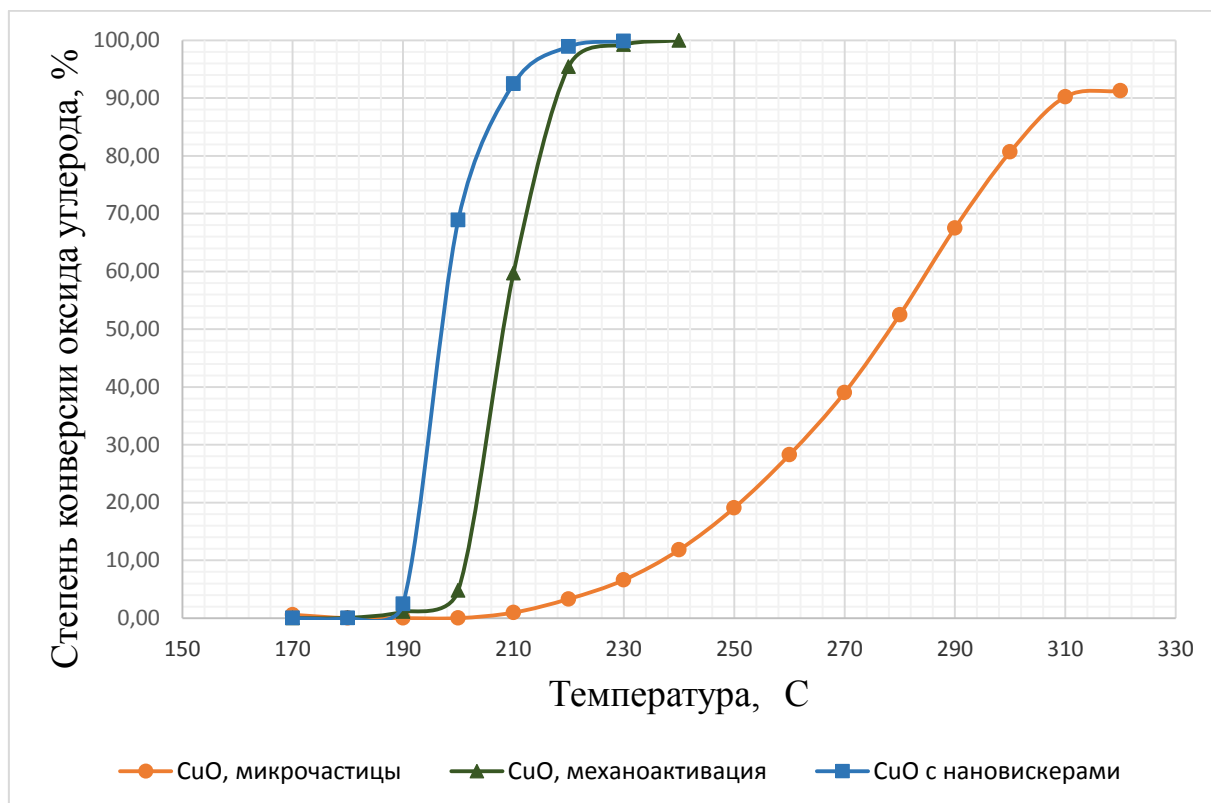


Рисунок 35 – Степень очистки от монооксида углерода в зависимости от температуры для катализаторов на основе CuO [49]

Результаты испытаний образцов по глубокому окислению монооксида углерода с целью очистки от него газовой смеси представлены на рисунке 24. Из рисунка 35 видно, что наибольшую активность показал образец с нановискерами. Так, температура начала работы для него составила 190 °C, против 200 °C для образца, полученного с применением механоактивации и 210 °C для образца на основе микрочастиц оксида меди (II). Также, степень очистки достигла значения в 99% для образца с вискерами при температуре

220 °С, для образца, полученного с механоактивацией – 230 °С, для образца на основе микрочастиц такое значение не было достигнуто вовсе.

Такой результат можно объяснить тем, что, по сравнению с реакцией глубокого окисления метанола, окисление монооксида углерода происходит в более мягких условиях (ниже температура), в которых разрушение вискеро́в не проявляется столь значительно, и поэтому образцы, имеющие на поверхности нановискеры, и, следовательно, высокую удельную поверхность, закономерно показали лучшие результаты.

3.2. Результаты испытаний катализаторов в реакции глубокого каталитического окисления этиленгликоля в присутствии озона

Испытания на каталитическую активность проводились над рядом образцов – были исследованы медная сетка, никелевая сетка, осаждённая на нержавеющей сетку медь (с применением механоактивации и без), соосаждённые на нержавеющей сетку медь и цинк.

Первоначально был проведён эксперимент по окислению этиленгликоля озоном в малом реакторе. Результаты экспериментов показаны в виде диаграммы на рисунке 36.

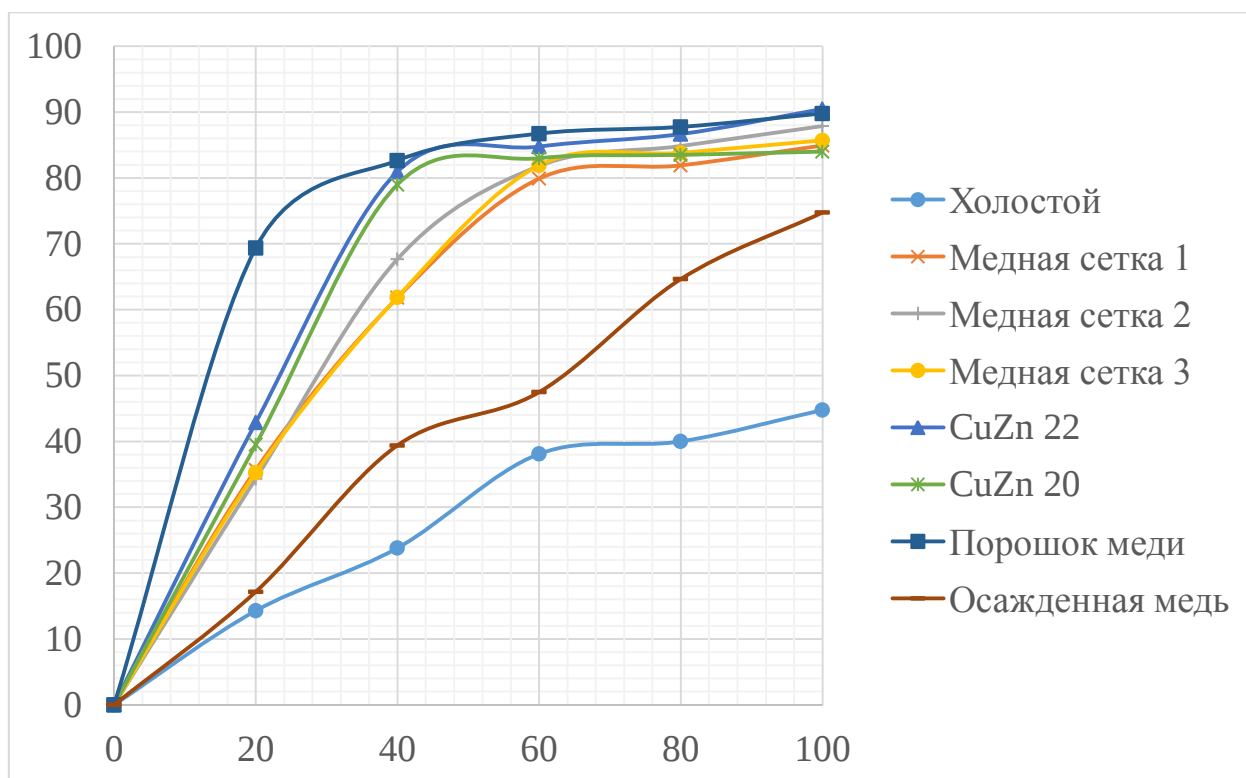


Рисунок 36 – Сводная диаграмма результатов экспериментов по каталитическому окислению этиленгликоля в малом реакторе.

Как видно из представленной на рисунке 28 диаграммы, все испытанные образцы проявили каталитическую активность, причём в наибольшей степени – порошок меди и образцы с медью и цинком. Так, в случае с порошком меди, уже за 20 минут эксперимента была достигнута степень очистки 70%. Образцы с медью и цинком показали такой результат за 25 минут реакции. Образец с осажденной медью в данном случае показал наименьшую каталитическую активность – это связано с тем, что медное покрытие отслаивалось от стальной сетки при формовании катализатора, слой меди покрывал стальную сетку не полностью, а также с тем, что образец был подготовлен без применения метода механоактивации (из-за чего его удельная поверхность оказалась снижена).

Так как все медьсодержащие образцы проявили каталитическую активность, (а также образцы на основе меди и цинка), эксперименты в данном направлении были продолжены.

Дальнейшие эксперименты проводились с образцами катализаторов 10x10 см в реакторе объёмом 2 л.

В первую очередь был проведен холостой эксперимент. Вместо образцов катализатора в реактор помещались перегородки из оргстекла. Результаты холостого эксперимента представлены на рисунке 37.

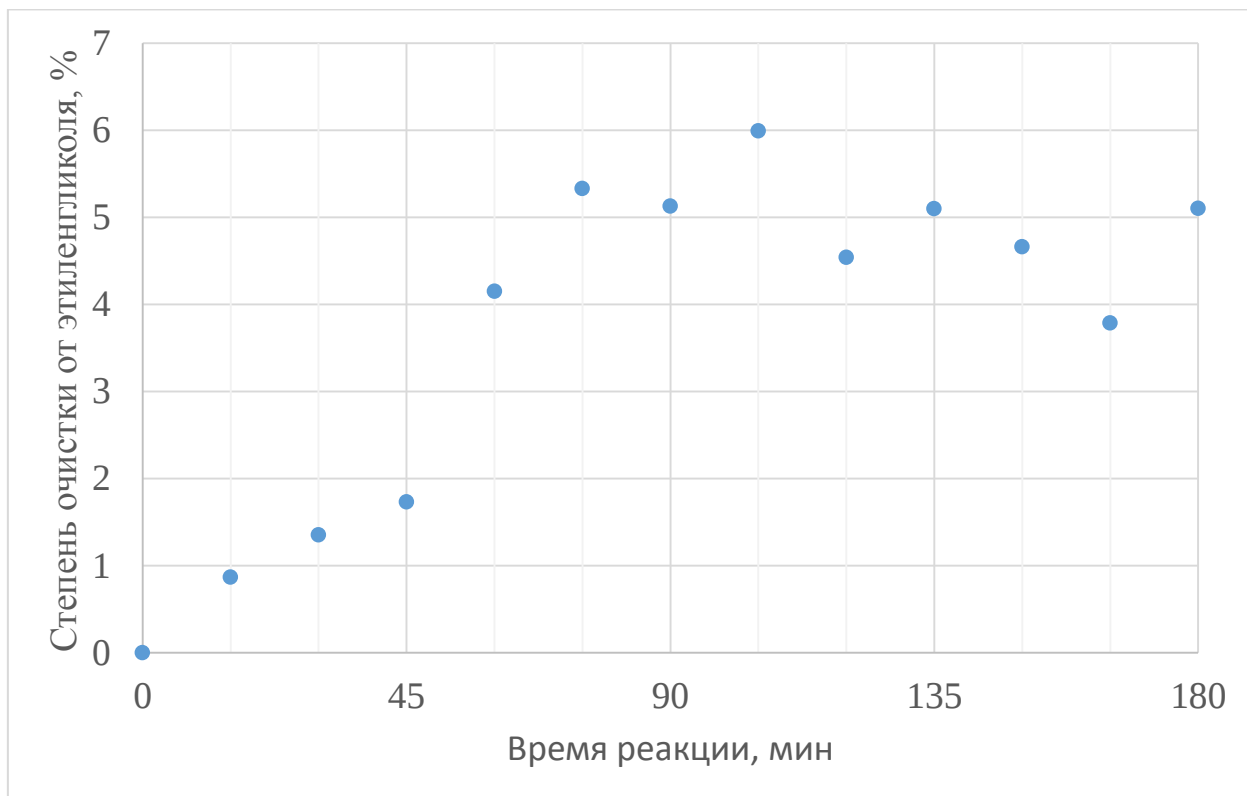


Рисунок 37 – Результаты холостого эксперимента по каталитическому окислению этиленгликоля озоном.

Как видно из представленного рисунка, при пропускании кислородо-озоновой смеси через раствор этиленгликоля без катализатора, степень очистки от гликоля составляет 5-6% за 180 минут (разброс значений обусловлен погрешностью анализа). Таким образом было подтверждено, что без дополнительной «помощи» этиленгликоль эффективно окисляться озоном не будет.

Был проведён эксперимент по окислению этиленгликоля озоном в присутствии катализатора, представляющего собой медную сетку с размером ячейки 1 мм. Результаты данного эксперимента представлены на рисунке 38.

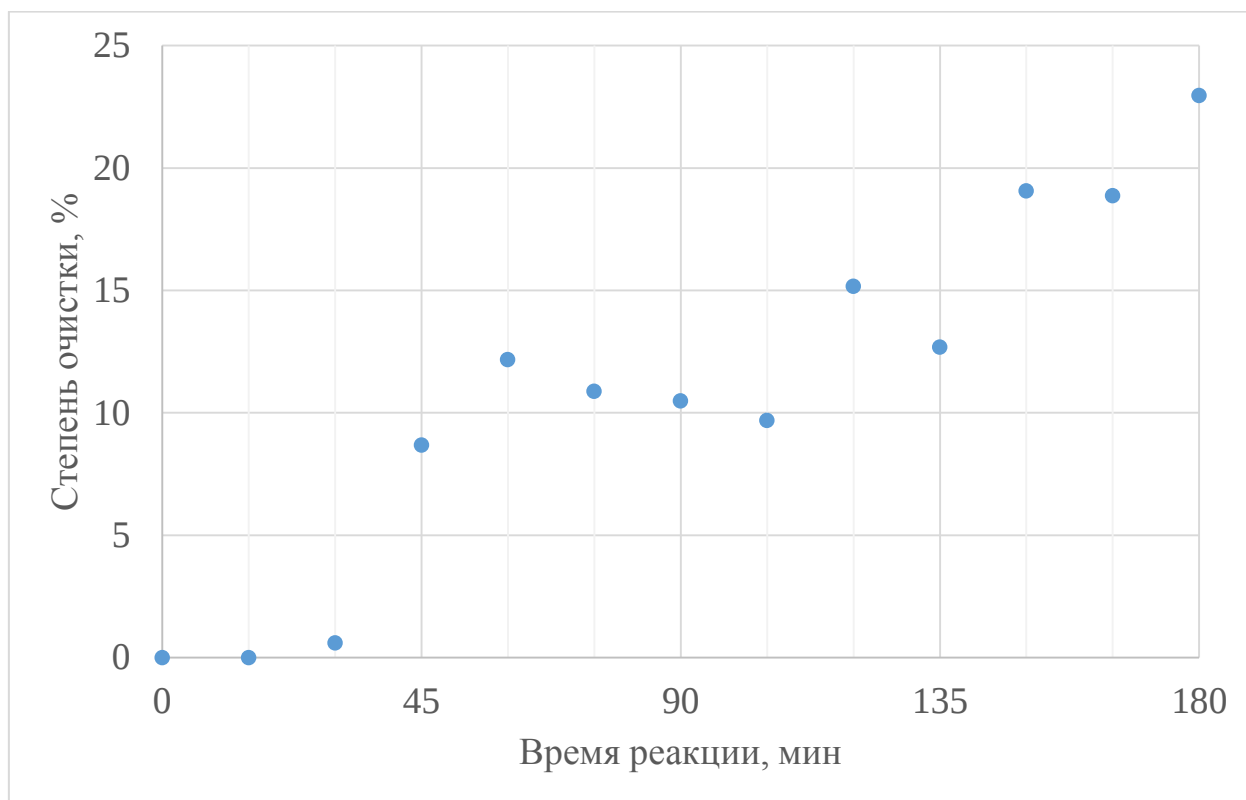


Рисунок 38 – Результаты эксперимента по каталитическому окислению этиленгликоля с озоном в присутствии медной сетки.

Из представленной диаграммы видно, что степень очистки выросла по сравнению с холостым экспериментом – до примерно 22% за 180 минут, что указывает на то, что данный образец проявляет некоторую активность в условиях реакции. Согласно литературным данным [44], это может быть обусловлено тем, что на поверхности меди происходит разложение озона, которое в водных растворах приводит к образованию крайне реакционноспособного гидроксил-радикала $\text{OH}\cdot$, за счёт которого, по всей видимости, и происходит разложение этиленгликоля.

Невысокая степень очистки, скорее всего, в данном случае обусловлена малой удельной поверхностью образцов из медной сетки – $0,003 \text{ м}^2/\text{г}$.

Также был испытан образец с осажденной медью, с применением метода механоактивации. Результаты испытаний представлены на рисунке 39.

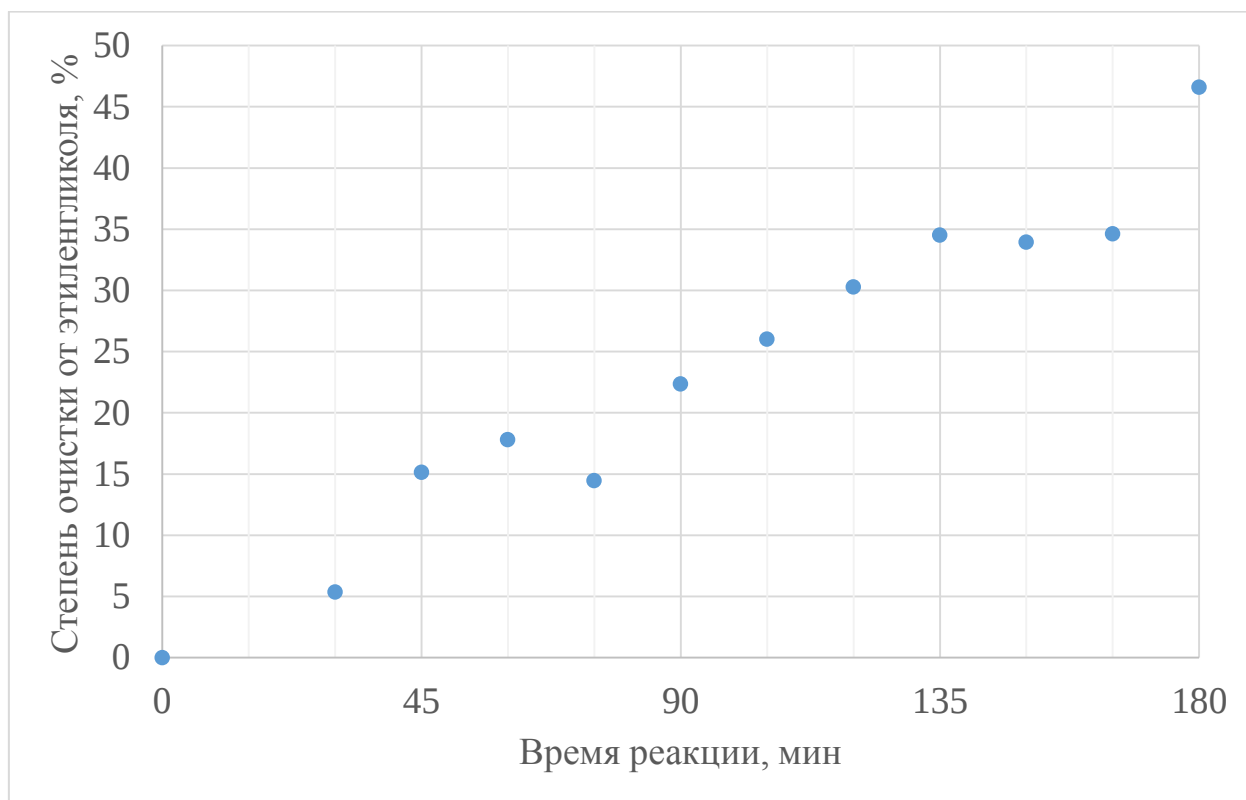


Рисунок 39 – Результаты эксперимента по каталитическому окислению этиленгликоля с озоном в присутствии образца катализатора с механоактивированной осаждённой медью.

В данном случае степень очистки составила уже примерно 45% за 180 минут реакции, что вдвое больше, чем для образца из медной сетки. Так как природа катализатора одинакова в обоих случаях, то возрастание каталитической активности для образца с осаждённой медью по сравнению с сеткой можно объяснить большей удельной поверхностью (рисунок 40), а также тем, что выращенные с применением метода механоактивации кристаллы меди имеют большое количество граней и террас, которые, согласно литературным источникам [51-53], обладают большой каталитической активностью.

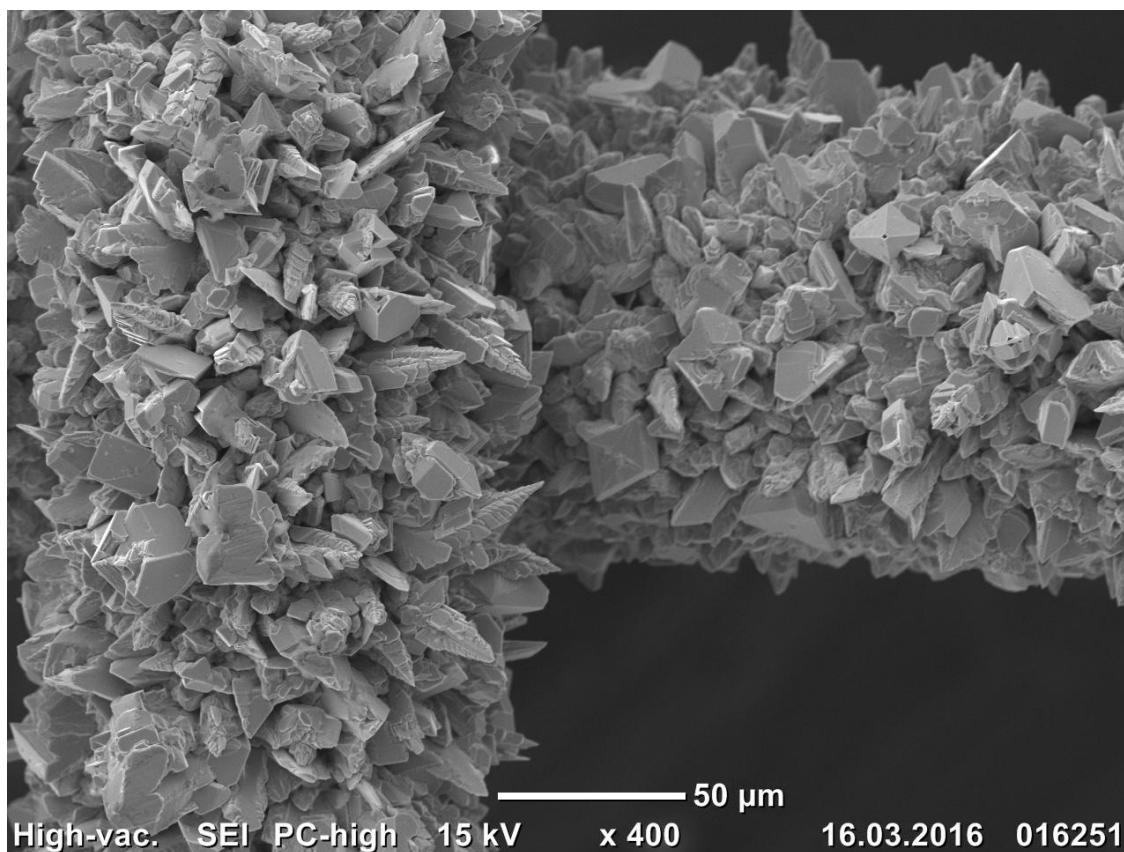


Рисунок 40 – Морфология поверхности образца с осажденной медью с применением механоактивации.

Проводились испытания смешанных образцов с соосаждёнными на стальную сетку медью и цинком. Для данных образцов были проведены рентгено-фазовый, рентгено-спектральный анализы, а также была определена удельная поверхность методом низкотемпературной газовой адсорбции. В качестве адсорбата использовался азот. РСА, РФА и изотерма адсорбции/десорбции азота представлены на рисунках 41, 42 и 43 соответственно. Результаты первого испытания по окислению этиленгликоля представлены на рисунке 35.

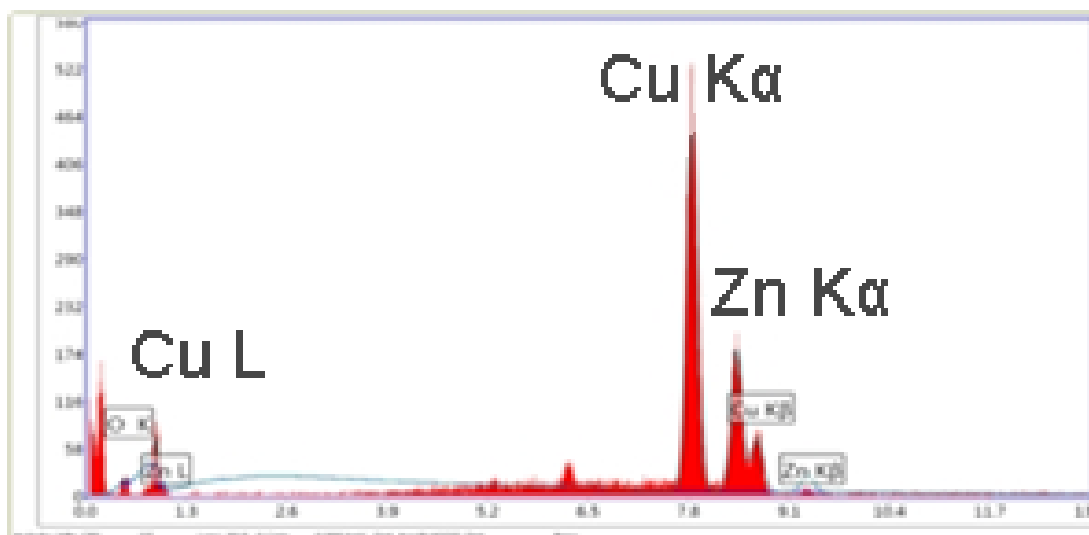


Рисунок 41 – Рентгено-спектральный анализ образца с соосаждёнными медью и цинком.

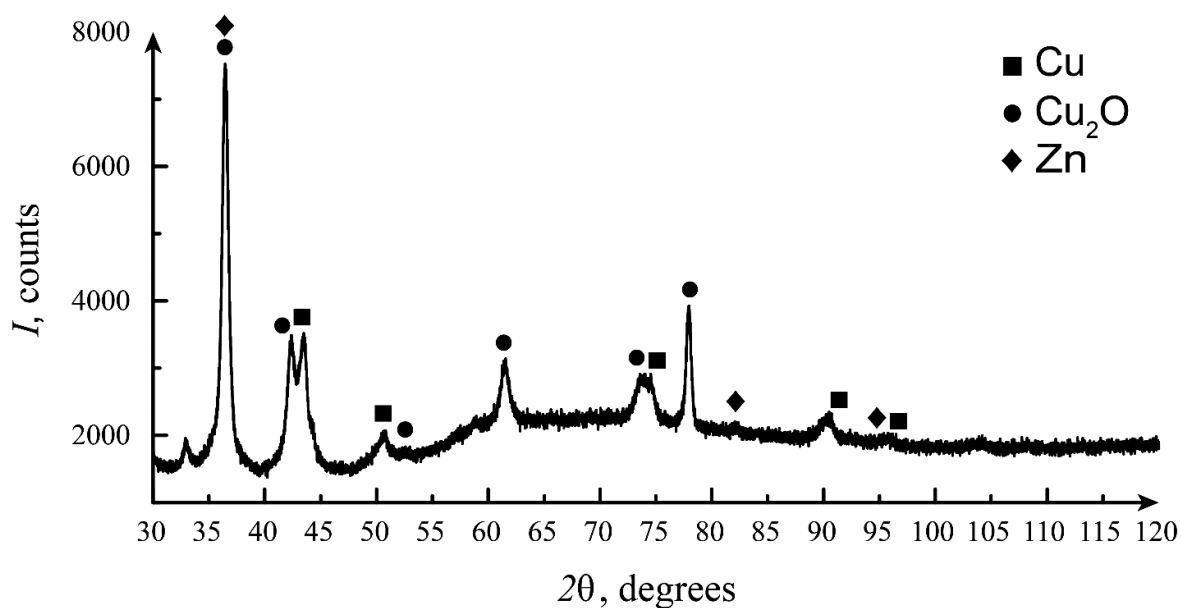


Рисунок 42 – Рентгено-фазовый анализ образца с соосаждёнными медью и цинком.

Рентгеноспектральный анализ поверхности показал, что в покрытии присутствуют компоненты цинка – 27 масс.%, меди – 68 масс.%, остальное кислород. РФА анализ образцов показал наличие уже трех фаз - меди, оксида меди (I) и цинка.[54].

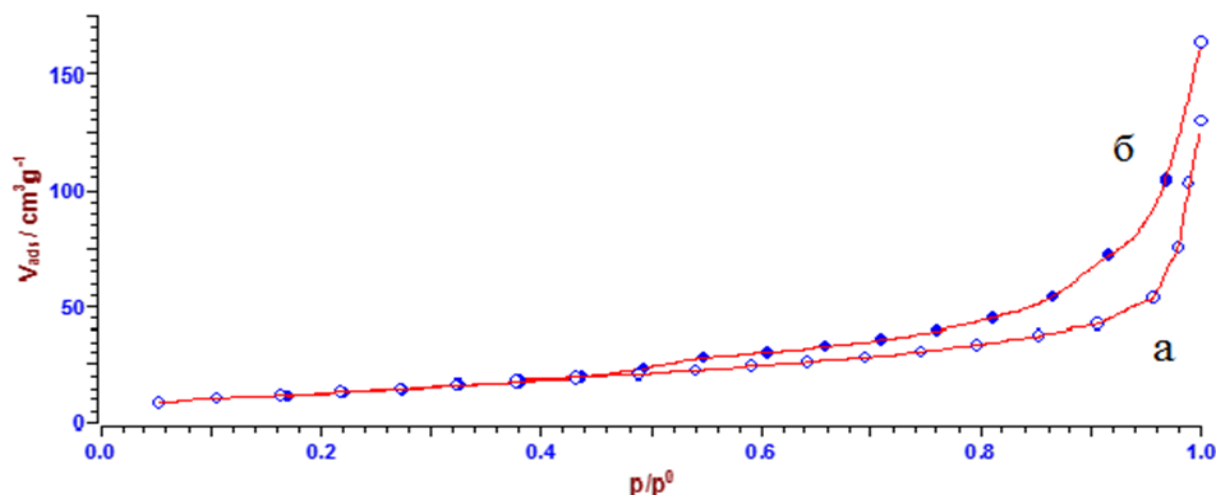


Рисунок 43 – Изотерма адсорбции (а) и десорбции (б) для медь-цинкового покрытия.

Расчёты производились по методу БЭТ и удельная поверхность составила $(50.5 \pm 0.7) \text{ м}^2/\text{г}$ [55].

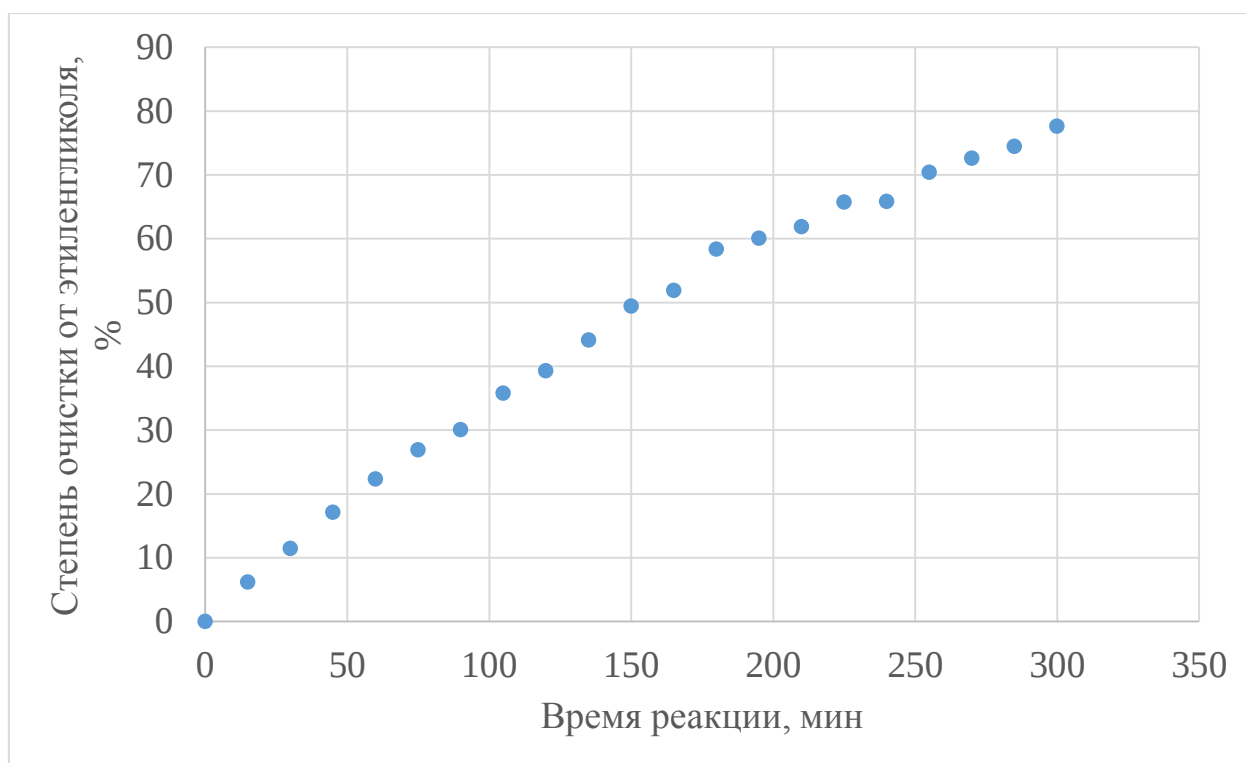


Рисунок 44 – Результаты эксперимента по каталитическому окислению этиленгликоля с озоном в присутствии образца катализатора с соосаждёнными медью и цинком.

Из представленной диаграммы видно, что данный образец проявил более высокую активность, чем предыдущие испытанные образцы (начиная с данного эксперимента, время реакции было увеличено до 300 минут, для лучшего отслеживания зависимости происходящих процессов от времени). За 180 минут реакции степень очистки воды от этиленгликоля составила примерно 60%, и чуть более 75% за 300 минут. Было решено провести повторные испытания данных образцов для определения их устойчивости в условиях реакции. Результаты повторных испытаний представлены на рисунке 45.

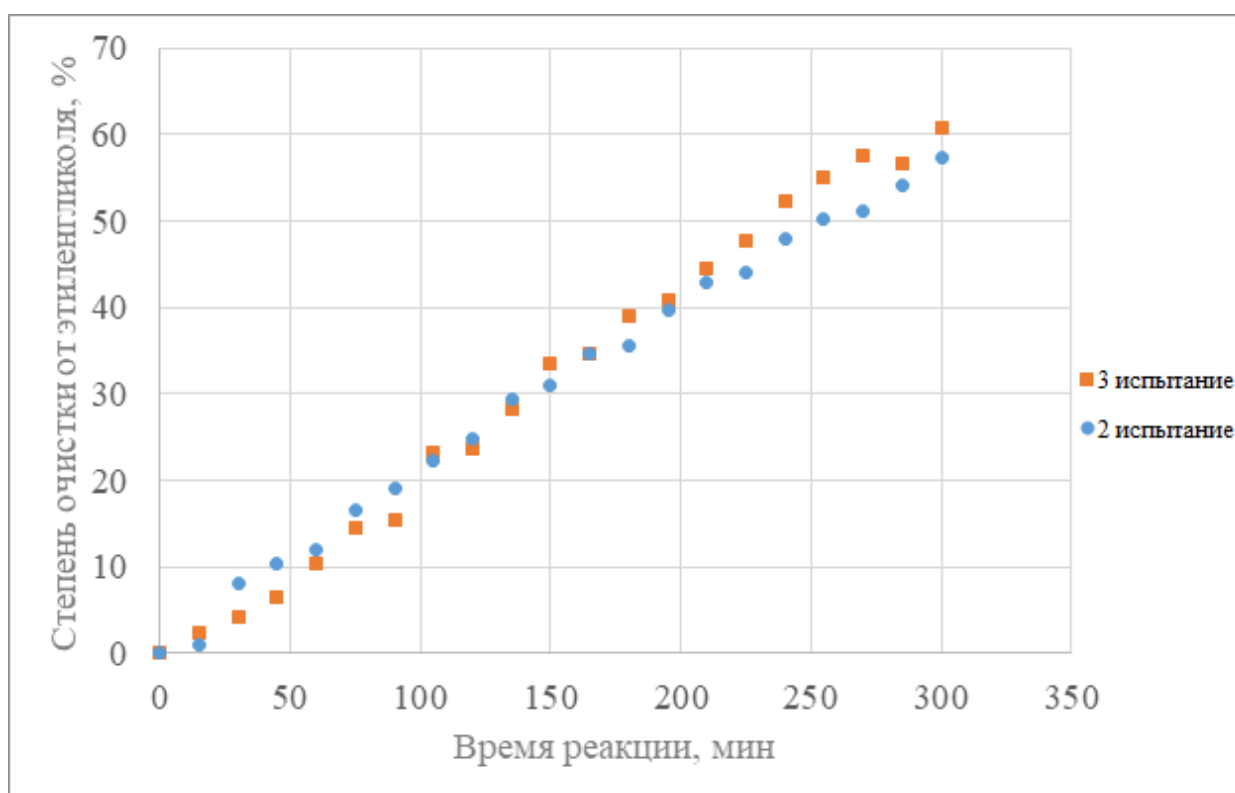


Рисунок 45 – Результаты повторных эксперимента по каталитическому окислению этиленгликоля с озоном в присутствии образца катализатора с соосаждёнными медью и цинком.

Представленные на рисунке 45 диаграммы говорят о том, что наблюдается падение активности данных образцов в реакции окисления. Так, степень очистки при 180 минутах реакции оказывается около 40 и 35% для

второго и третьего испытаний данных образцов соответственно, что хуже аналогичных результатов для образца с осажденной медью с механоактивацией. СЭМ-исследование этих образцов показало, что «хлопья» цинка, находящиеся на их поверхности, несколько уменьшились в размерах и как бы «ушли вглубь» от поверхности (рисунки 46 и 47). Структура же медных кристаллов изменилась незначительно – заметно некоторое оплывание вершинок.

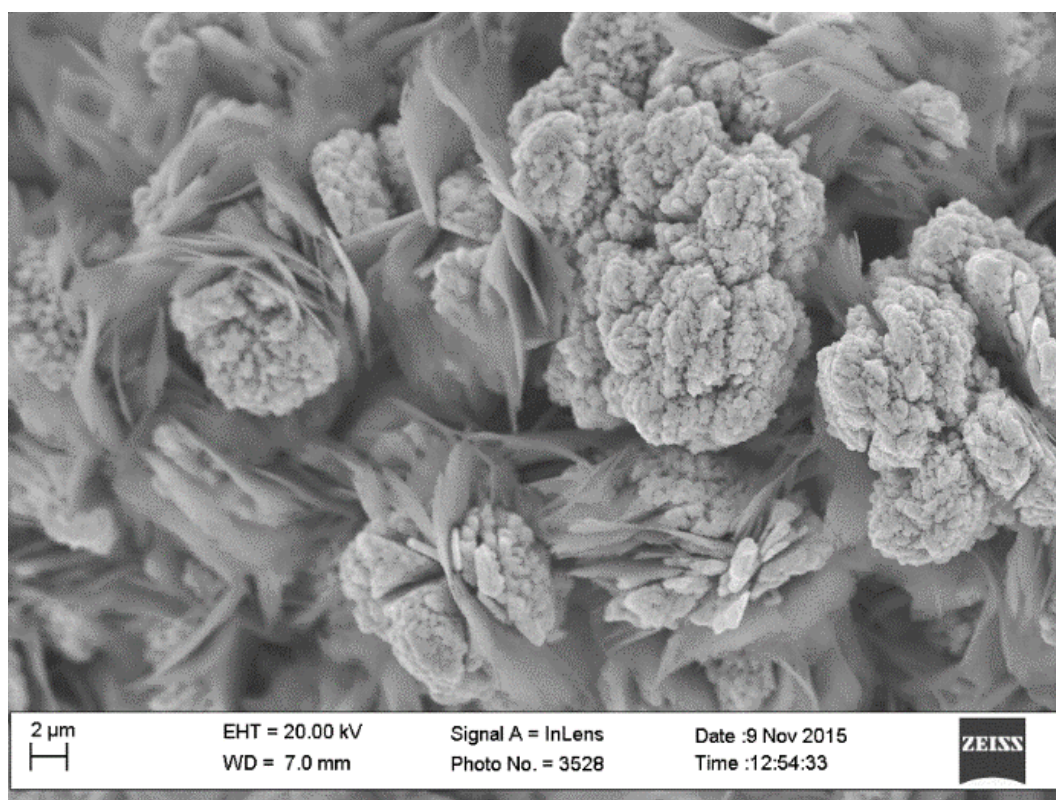


Рисунок 46 – Морфология поверхности образца Cu/Zn до испытаний.

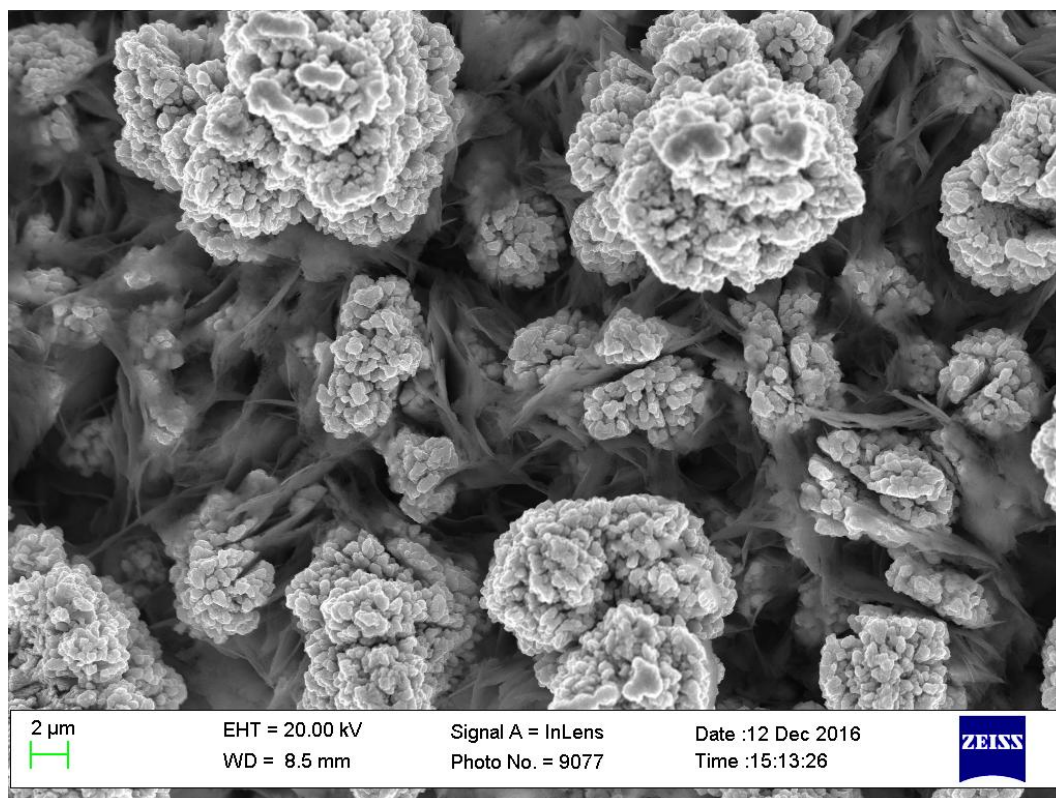
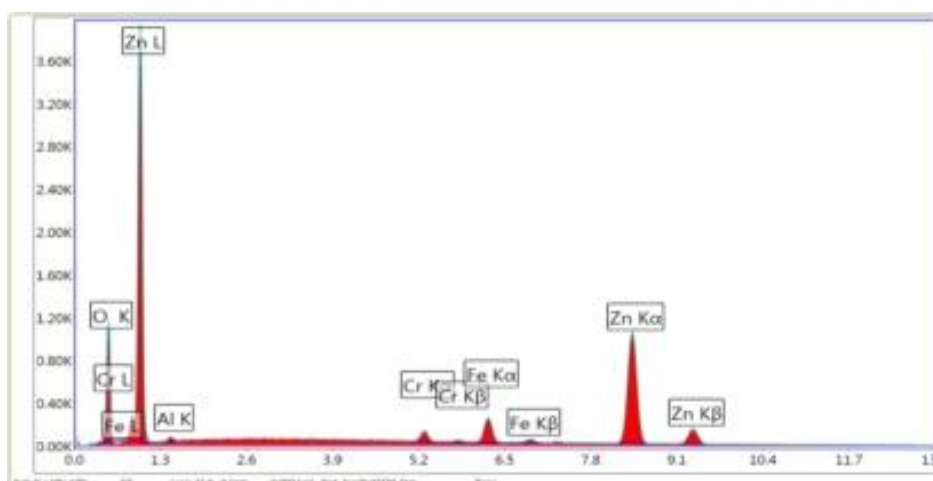


Рисунок 47 – Морфология поверхности образца Cu/Zn после испытаний.

Для определения вклада, вносимого цинком в активность вышеописанных образцов, было проведено испытание образцов, представляющих собой нанесённый на нержавеющую сетку чистый цинк. Для данного образца был проведен рентгено-спектральный анализ, результаты которого представлены на рисунке 48. Результаты испытания по глубокому окислению этиленгликоля представлены на рисунке 49.



Element	Weight
O K	20.28
AlK	0.66
CrK	1.92
FeK	5.2

ZnK	71.95
-----	-------

Рисунок 48 – Рентгено-спектральный анализ образца с осаждённым цинком.

Из данных, показанных на рисунке 48, следует, что содержание элементов в точке на поверхности – 20.28% масс кислорода (цинк, по всей видимости, окислился на воздухе) и 71.95% цинка (остальное – хром, железо и примесь алюминия).

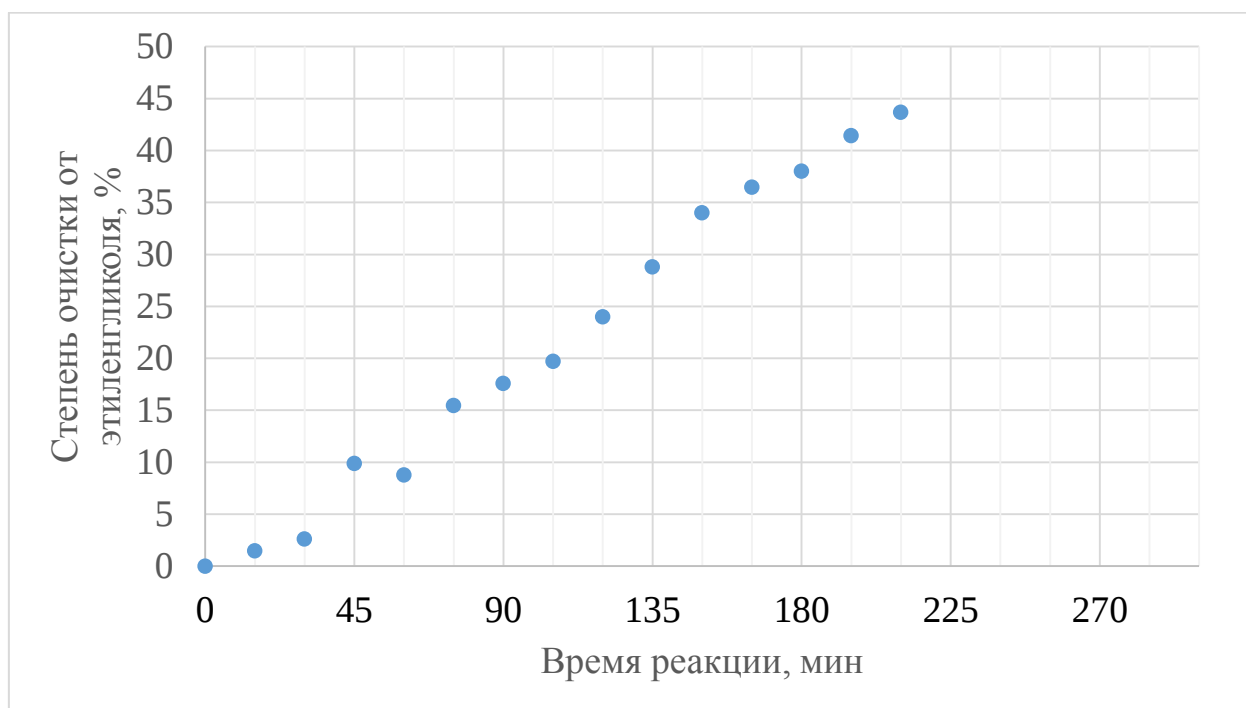


Рисунок 49 – Результаты эксперимента по каталитическому окислению этиленгликоля с озоном в присутствии образца катализатора с осаждённым цинком.

Несмотря на развитую поверхность (рисунок 50), данные образцы показали каталитическую активность, ниже таковой для смешанных образцов. Поэтому не до конца ясна роль, которую цинк играет в улучшении свойств смешанных образцов по сравнению с чистой медью.



Рисунок 50 – Морфология поверхности образца с осаждённым цинком.

Проводились также испытания образцов на основе оксидов - оксида хрома (III) и оксида цинка. Данные образцы представляют собой нержавеющую сетку с осаждённым электрохимически металлом (хромом или цинком), в результате отжига которой в кислородсодержащей среде на её (сетки) поверхности получается покрытие из оксида хрома (III) или оксида цинка. Для данных образцов был проведен рентгено-фазовый анализ – рисунки 51 и 52 соответственно. Результаты испытания данных образцов в окислении этиленгликоля озоном представлены на рисунках 53 и 54 соответственно.

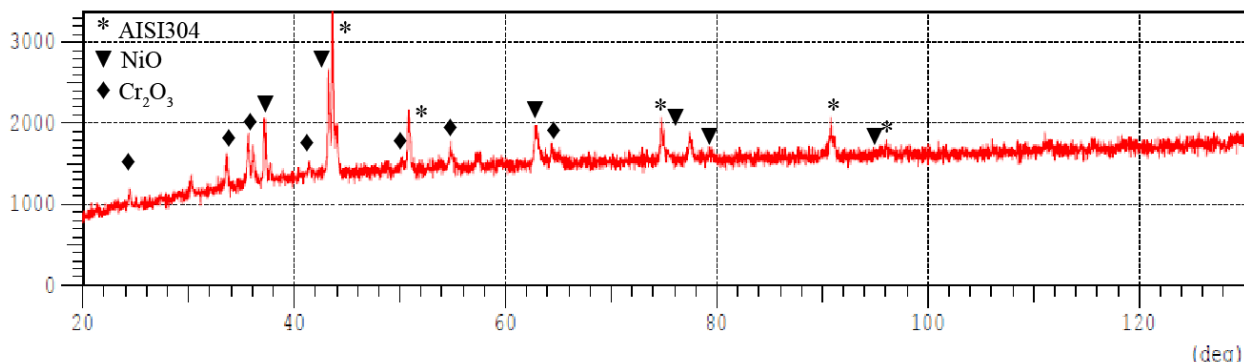


Рисунок 51 – Рентгено-фазовый анализ образца на основе оксида хрома.

Согласно рисунку 52, данный образец содержит фазы, соответствующие стали AISI304 (08X18H10) – материал подложки, сам оксид хрома и оксид никеля. Никель в данном образце присутствует потому, что получение данного образца происходит путем первичного осаждения слоя никеля на нержавеющую сетку, с последующим отжигом образца в кислородсодержащей среде, в результате чего кристаллы оксида хрома (III) «прорастают» на поверхность.

Как видно из рисунка {3}, в образце на основе оксида цинка методом рентгено-фазного анализа обнаружены две фазы – собственно оксид цинка и сталь AISI 316L (03X17H14M3) – материал сетчатого носителя.

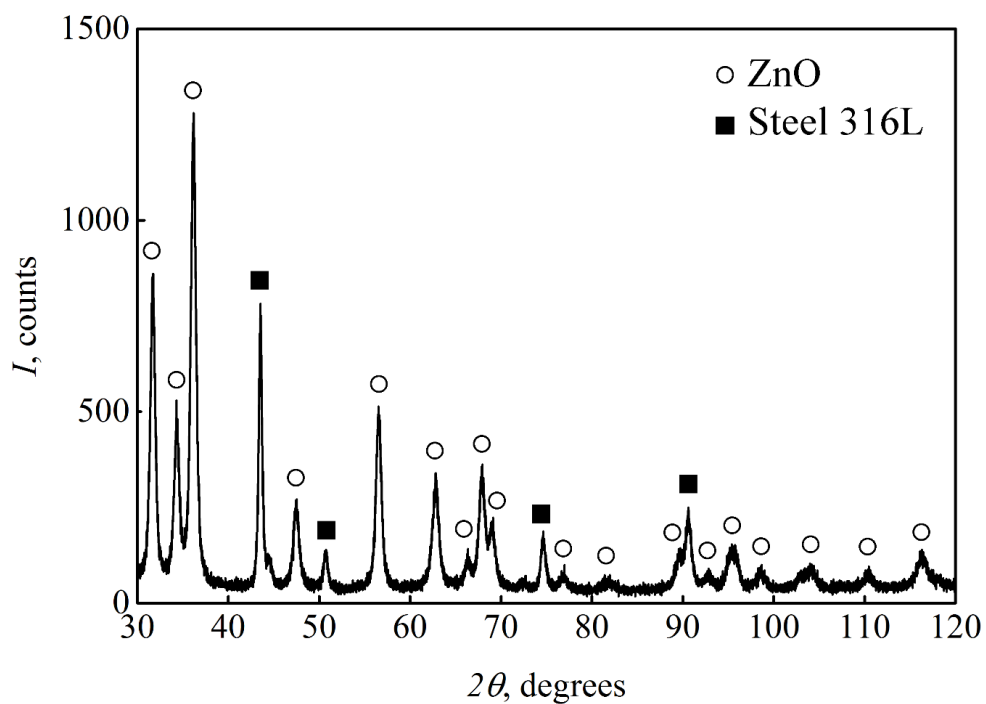


Рисунок 52 – Результат РФА-анализа для образца на основе оксида цинка.

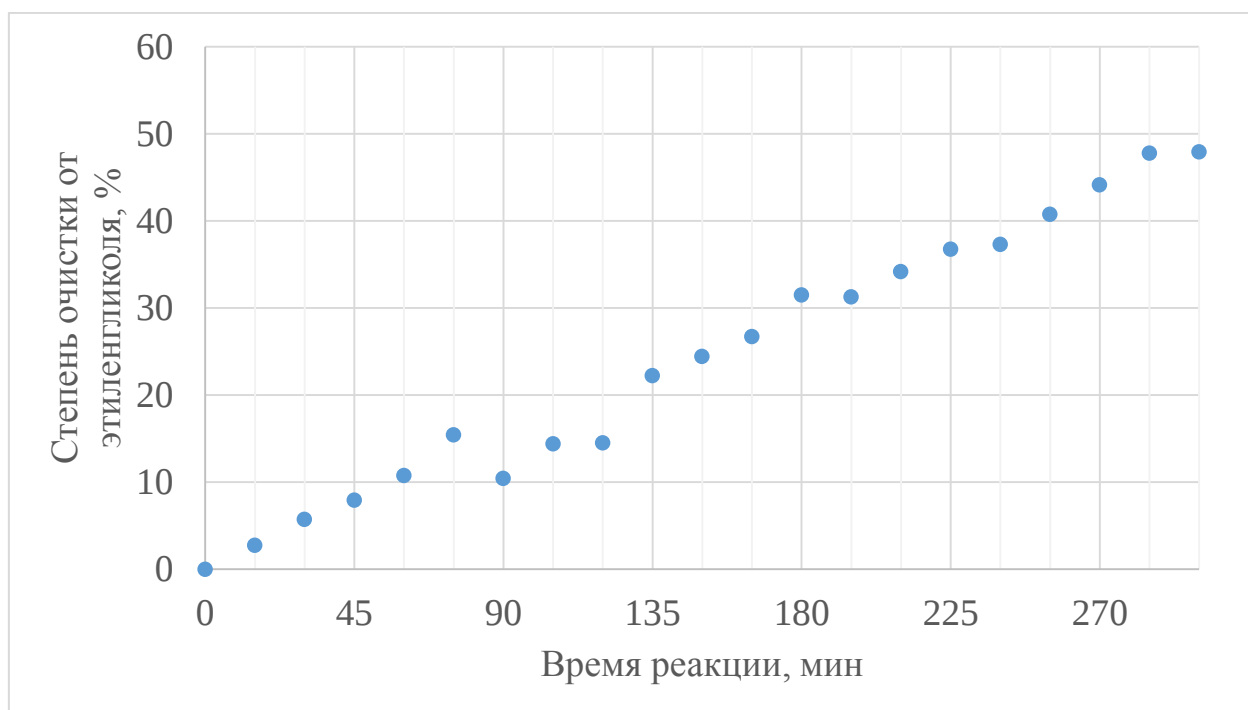


Рисунок 53 – Результаты эксперимента по каталитическому окислению этиленгликоля с озоном в присутствии образца катализатора на основе оксида хрома (III).

Как видно из представленной диаграммы, данный образец проявил наименьшую активность среди испытанных образцов. Так, степень очистки воды от этиленгликоля составила примерно 30% за 180 минут и несколько менее 50% за 300 минут.

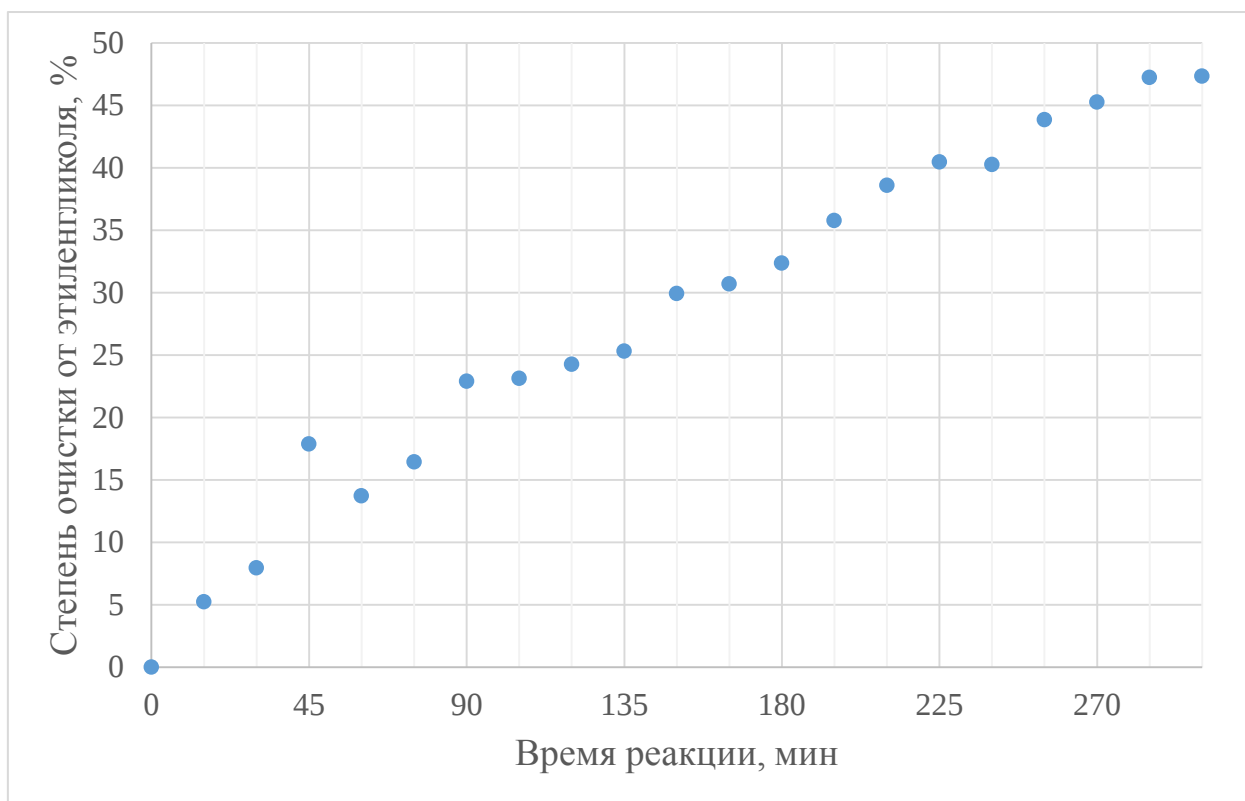


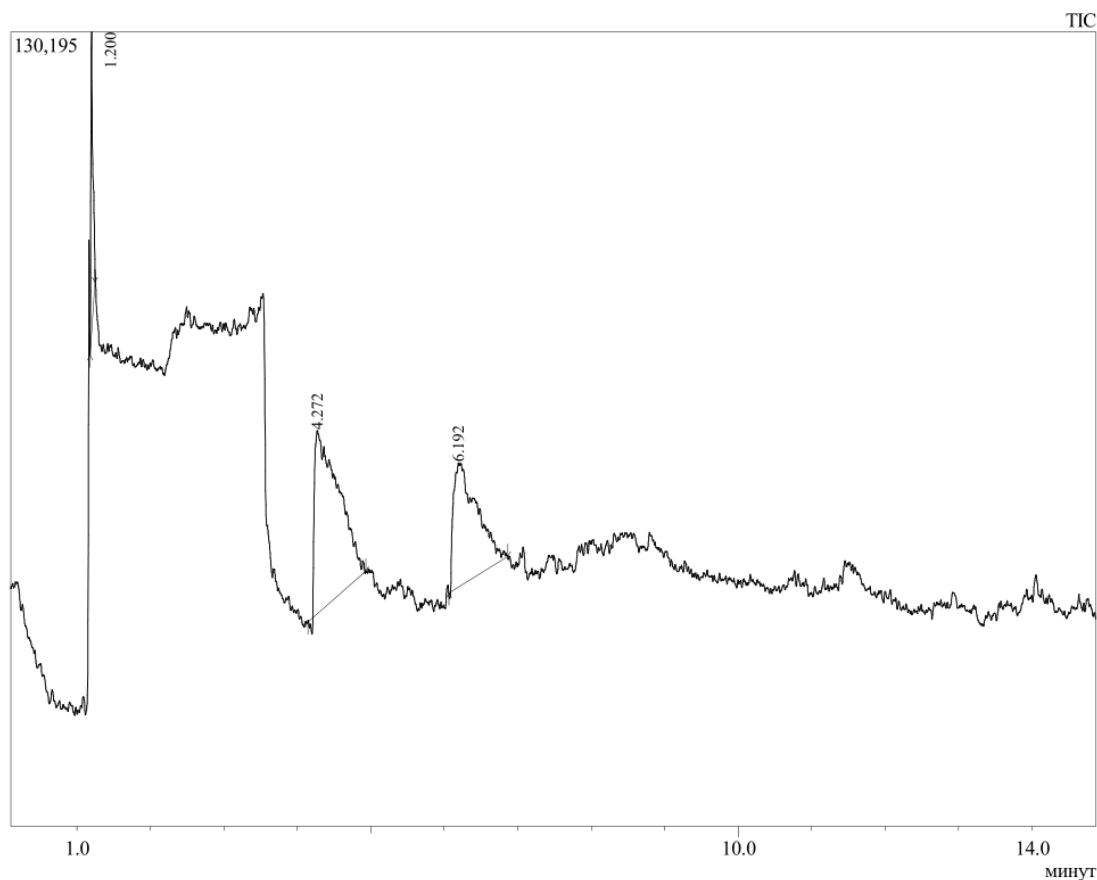
Рисунок 54 – Результаты эксперимента по каталитическому окислению этиленгликоля с озоном в присутствии образца катализатора на основе оксида цинка.

Данная диаграмма демонстрирует, что образец на основе оксида цинка также проявил активность ниже, чем предыдущие испытанные образцы (результаты оказались несколько ниже, чем для чистого цинка).

Данные результаты могут говорить в пользу механизма окисления этиленгликоля через гидроксил-радикалы [44], а не в пользу механизма Ван-Кревелена [23], где в реакции принимает участие решёточный кислород.

Предполагается, что окисление этиленгликоля происходит до углекислого газа и воды. Для подтверждения данного предположения вода,

содержащая этиленгликоль, после испытания образцов была проанализирована с помощью хромато-масс-спектрометра. Результаты анализа представлены на рисунке 55.



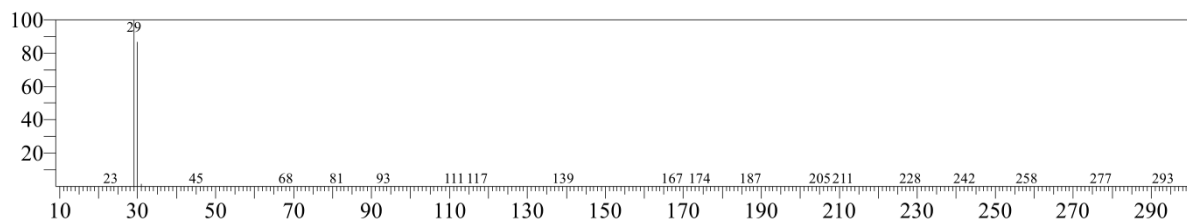
Пик#	Вр. удер	Площадь	Площадь%
1	1.200	96729	8.06
2	4.272	660697	55.06
3	6.192	442635	36.88
		1200061	100.00

Рисунок 55 – Хроматограмма воды по полному ионному току после эксперимента по окислению этиленгликоля.

Как видно из представленной на рисунке 55 хроматограммы, в воде, кроме этиленгликоля, появляются примеси формальдегида и ацетальдегида. Содержание остальных компонентов очень незначительно.

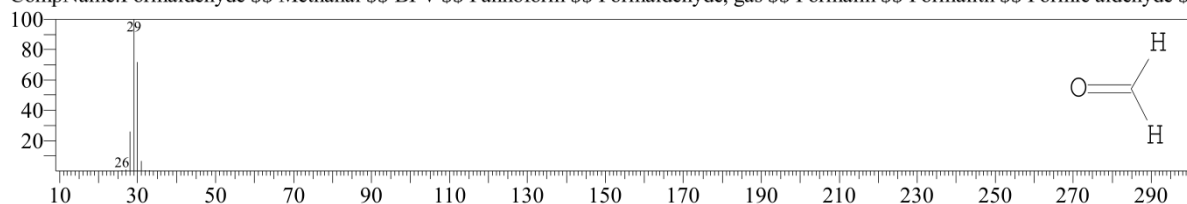
Возможная природа этих компонентов установлена масс-спектрометрией с применением базы NIST. Результаты автоматического

поиска соответствия масс-спектров этих примесей библиотечным представлены на рисунках 56-58.



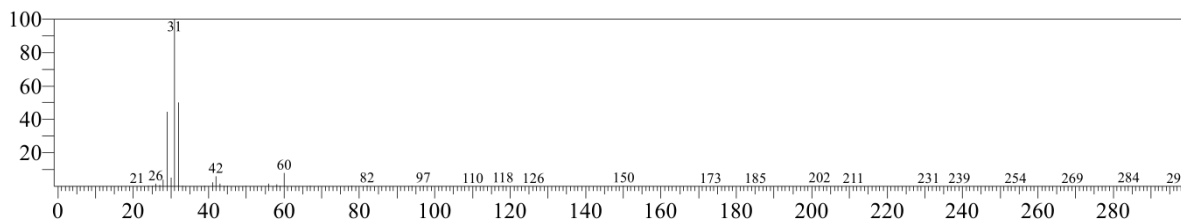
а)

SI:89 Формула:CH₂O CAS:50-00-0 Мол.вес:30 Инд.удерж.:0
CompName:Formaldehyde \$\$ Methanal \$\$ BFV \$\$ Fannoform \$\$ Formaldehyde, gas \$\$ Formalin \$\$ Formalith \$\$ Formic aldehyde \$



б)

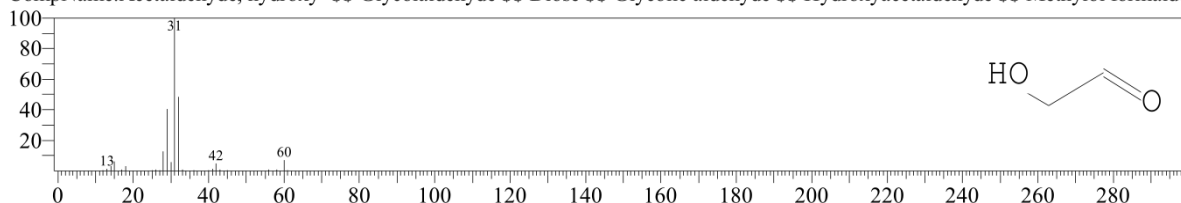
Рисунок 56 – Идентификация компонента с временем удерживания 1.200 мин по базе NIST. а) полученный в результате анализа масс-спектр компонента; б) наиболее соответствующий масс-спектр из базы данных.



а)

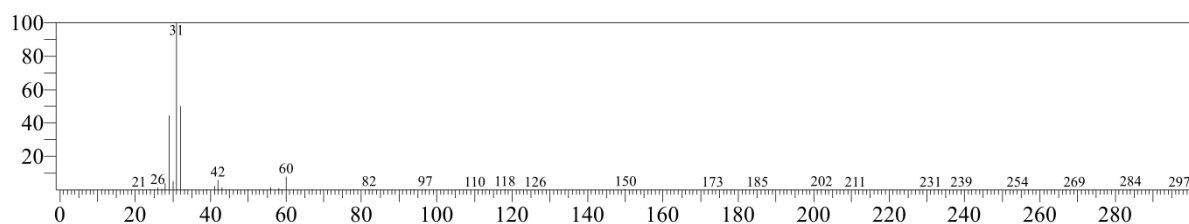
SI:96 Формула:C₂H₄O₂ CAS:141-46-8 Мол.вес:60 Инд.удерж.:651

CompName:Acetaldehyde, hydroxy- \$\$ Glycolaldehyde \$\$ Diose \$\$ Glycolic aldehyde \$\$ Hydroxyacetaldehyde \$\$ Methylol formalde

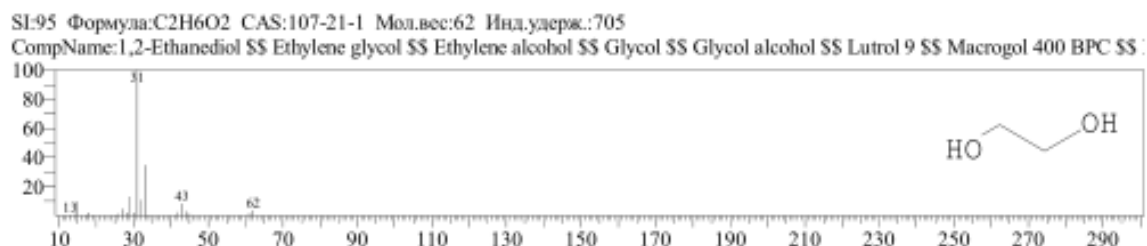


б)

Рисунок 57 – Идентификация компонента с временем удерживания 4.273 мин по базе NIST. а) полученный в результате анализа масс-спектр компонента; б) наиболее соответствующий масс-спектр из базы данных.



а)



б)

Рисунок 58 – Идентификация компонента с временем удерживания 6.190 мин по базе NIST. а) полученный в результате анализа масс-спектр компонента; б) наиболее соответствующий масс-спектр из базы данных.

Формальдегид и ацетальдегид являются более опасными [56] веществами, чем этиленгликоль. По результатам хроматографического анализа с хромато-масс-спектрометра содержание примесей формальдегида и ацетальдегида составляет 8.06 и 55.06% соответственно, однако, площадь пика этиленгликоля оказалась сильно снижена, так как применяемая в используемом хроматографе колонка ZB-1 сорбирует этиленгликоль. Приведённая ниже на рисунке 59 хроматограмма с прибора Кристаллюкс-4000М показывает, что содержание примесей в воде, кроме этиленгликоля, очень незначительно – менее 2% от содержания самого этиленгликоля.

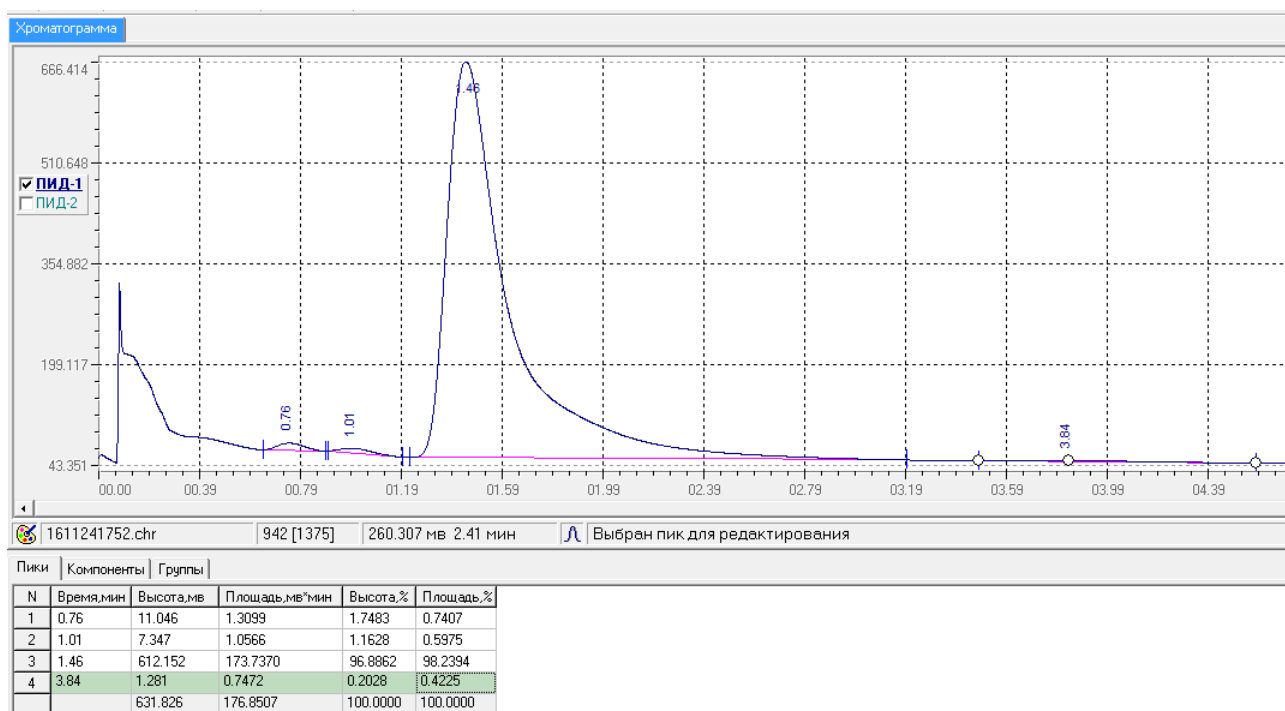


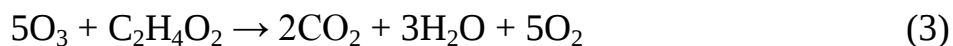
Рисунок 59 – Хроматограмма воды после эксперимента по окислению этиленгликоля на образце с соосаждёнными медью и цинком.

4.3. Разработка принципиальной технологической схемы каталитической очистки сточной воды, содержащей этиленгликоль.

Рассчитаем материальный баланс каталитического реактора глубокого окисления этиленгликоля.

Согласно [57], ПДК этиленгликоля в воде рыбохозяйственных водоёмов составляет 0.25 мг/л. Также, согласно [58,59], содержание этиленгликоля в стоках аэропортов не превышает 20 мг/л. Примем эти величины соответственно за конечную и начальную концентрации этиленгликоля для расчётов.

Так как в реактор подаётся вода, в которой предварительно растворён озон, то для расчёта материального баланса, кроме расхода воды, необходимо знать расход озона. Исходя из уравнения реакции:



следует, что на полное окисление 1 моля этиленгликоля необходимо 5 моль озона, то есть на 62.068 г этиленгликоля необходимо подать 239.990 г озона.

При содержании этиленгликоля в стоках 20 мг/л и при их подаче в количестве 10000 л/сут имеем:

$$m_{\text{э}} = C_{\text{э}} \cdot v_0 = 20 \text{ мг л} \cdot 10000 \text{ л сут} = 200000 \text{ мг/сут} = 200 \text{ г/сут.}$$

Составив пропорцию, найдём необходимую подачу озона:

на 62.068 г/сут этиленгликоля требуется подать 239.990 г/сут озона

на 200.000 г/сут этиленгликоля ~//~ х г/сут озона, откуда

$$x = \frac{239.99 \text{ г сут} \cdot 200 \text{ г сут}}{62.068 \text{ г сут}} = 773,313 \text{ г сут} = 32.221 \text{ г ч}$$

За время реакции часть озона разложится с образованием кислорода, а также не весь поданный озон прореагирует с этиленгликолем. Принимаем двукратный избыток озона, т. е. озона потребуется 64.442 г/ч.

Известен выпускаемый промышленностью озонатор, у которого заявленный производителем выход озона составляет 75 г/ч. [60]

Имея вышеописанные значения расходов воды и озона, обозначим исходные данные для расчёта материального баланса каталитического реактора окисления этиленгликоля.

Таблица 3. Исходные данные для расчёта материального баланса реактора.

Сточная вода	10000 л/сут	
	в том числе этиленгликоля	200 г/сут
Озон	75 г/ч	

1. Для расчёта статей прихода приведём все исходные данные к одной единице измерения (кг/сут) и посчитаем содержание каждого компонента в отдельности.

$$G_{\text{э}} = 0.2 \text{ кг сут};$$

Содержание воды в стоке значительно больше содержания этиленгликоля, поэтому плотность стока примем равной плотности воды – 0.9982 кг/л.

$$G_{\text{стока}} = 10000 \text{ л сут} \cdot 0.9982 \text{ кг л} = 9982 \text{ кг сут};$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 9982 \text{ кг сут} - 0.2 \text{ кг сут} = 9981.8;$$

$$G_{\text{O}_3} = 75 \text{ г ч} \cdot 24 \text{ ч сут} = 1800 \text{ г сут} = 1.8 \text{ кг сут};$$

2. Рассчитаем статьи расхода.

$$G_{\text{э}}^{\text{расх}} = G_{\text{э}} - G_{\text{э}} \cdot X_{\text{э}}^{\text{кон}} = 0.2 \text{ кг сут} - 0.2 \text{ кг сут} \cdot 0.9875 = 0.003 \text{ кг сут};$$

Исходя из стехиометрических коэффициентов уравнения реакции (3) и количества прореагировавшего этиленгликоля, рассчитаем массовые расходы образующихся при окислении веществ и расходующегося на окисление озона:

$$G_{CO_2}^{\text{реакц}} = G_{CO_2}^{\text{расх}} = \frac{0.2 \text{ кг сут} \cdot 0.9875}{62.068 \text{ кг кмоль}} \cdot 2 \cdot 44.01 \text{ кг кмоль} = 0.280 \text{ кг сут};$$

$$G_{H_2O}^{\text{реакц}} = \frac{0.2 \text{ кг сут} \cdot 0.9875}{62.068 \text{ кг кмоль}} \cdot 3 \cdot 18.015 \text{ кг кмоль} = 0.172 \text{ кг сут};$$

$$G_{O_3}^{\text{реакц}} = \frac{0.2 \text{ кг сут} \cdot 0.9875}{62.068 \text{ кг кмоль}} \cdot 5 \cdot 47.997 \text{ кг кмоль} = 0.764 \text{ кг сут};$$

Из [61,62] известен период полураспада озона в воде, составляющий 15 мин при температуре 25 °С. Рассчитаем долю озона от поданного, распавшегося на кислород за время реакции, используя формулу:

$$1 - x = 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}, \quad (4)$$

где x – доля распавшегося озона, T – период полураспада озона при данной температуре.

Выразим x и подставим численные значения:

$$x = 1 - 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}} = 1 - 2^{-\frac{8.1 \text{ мин}}{15 \text{ мин}}} = 0.312.$$

Масса распавшегося озона равна массе образующегося при этом кислорода и составляет:

$$G_{O_3}^{\text{расп}} = G_{O_2}^{\text{расп}} = 1.8 \text{ кг сут} \cdot 0.312 = 0.562 \text{ кг сут};$$

$$G_{H_2O}^{\text{расх}} = G_{H_2O} + G_{H_2O}^{\text{реакц}} = 9981.8 \text{ кг/сут} + 0.172 \text{ кг сут} = 129.764 \text{ кг сут};$$

$$G_{O_2}^{\text{расх}} = G_{O_2}^{\text{реакц}} + G_{O_2}^{\text{расп}} = 0.509 \text{ кг сут} + 0.562 \text{ кг сут} = 1.071 \text{ кг сут};$$

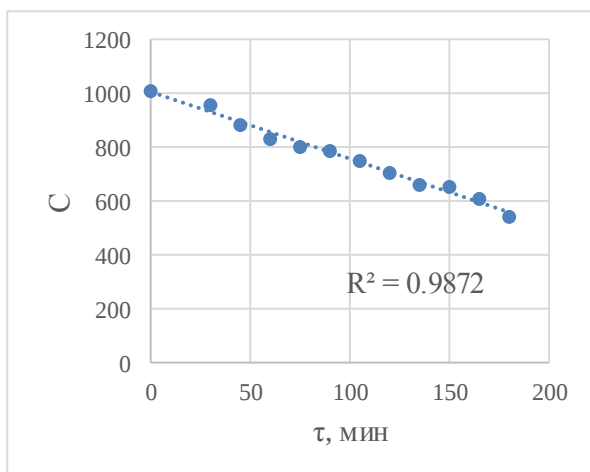
$$G_{O_3}^{\text{расх}} = G_{O_3} - G_{O_3}^{\text{реакц}} - G_{O_3}^{\text{расп}} = 1.8 \text{ кг сут} - 0.764 \text{ кг сут} - 0.562 \text{ кг сут} = 0.474 \text{ кг сут}.$$

Сведём статьи прихода и расхода в таблицу.

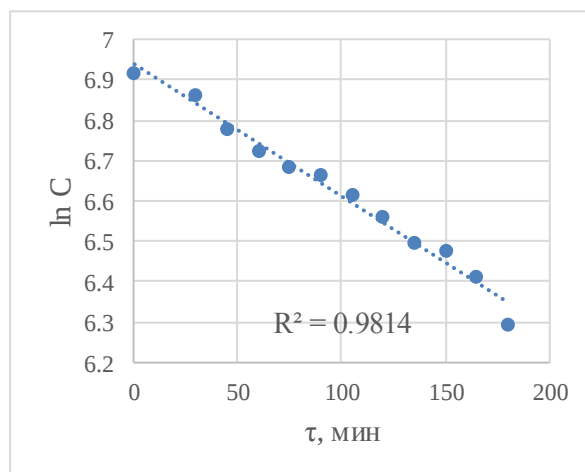
Таблица 4. Результаты расчёта материального баланса.

Компонент	Приход	Расход
	Массовый расход, кг/сут	Массовый расход, кг/сут
Кислород	-	1.071
Озон	1.8	0.474
Этиленгликоль	0.2	0.003
Вода	9981.8	9981.972
Углекислый газ	-	0.280
Итого	9983.8	9983.8

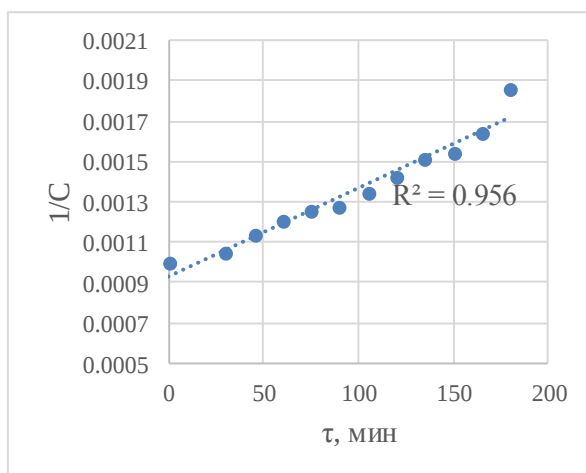
Для расчёта параметров реактора каталитической очистки сточной воды, содержащей этиленгликоль, сначала определим порядок и константу скорости реакции окисления на основе экспериментальных данных. Для этого построим зависимость концентрации этиленгликоля в реакции его окисления с озоном от времени в соответствующих системах координат для 0-го, 1-го и 2-го порядков (Рисунок 60) и выберем тот, на котором получившаяся зависимость наиболее линейна.



а)



б)



в)

Рисунок 60 – Графическое определение порядка реакции. а) – зависимость концентрации этиленгликоля от времени для нулевого порядка реакции; б) – для первого порядка; в) – для второго порядка.

На рисунке 60 для каждого графика указан коэффициент достоверности аппроксимации применительно к аппроксимирующей прямой, построенной методом наименьших квадратов. Как видно из рисунка, ближе всего к единице он на графике а), что соответствует нулевому порядку реакции. Это может свидетельствовать о том, что скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения, а также о том, что скорость реакции определяется количеством катализатора. Кинетическое уравнение для данной реакции нулевого порядка запишем в виде:

$$r_{\text{Э}} = -\frac{dC_{\text{Э}}}{dt} = k, \quad (5)$$

где $r_{\text{Э}}$ – скорость реакции по этиленгликолю, $C_{\text{Э}}$ – концентрация этиленгликоля, t – время реакции, k – константа скорости реакции.

Константу из графика а) на рисунке 1 можно определить как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, откуда она составляет 2.44 мг/(л·мин).

Предлагаемый реактор каталитического окисления этиленгликоля работает в режиме вытеснения. Для реактора идеального вытеснения имеем:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{\text{Э}}^{\text{нач}} \int_0^{X_{\text{Э}}} \frac{dX_{\text{Э}}}{r_{\text{Э}}}, \quad (6)$$

где V – объём реактора, v_0 – объёмная скорость подачи сырья, $C_{\text{Э}}^{\text{нач}}$ – начальная концентрация этиленгликоля, $X_{\text{Э}}$ – степень превращения этиленгликоля.

Так как для реакции нулевого порядка скорость равна константе скорости, т. е. величина постоянная, то выносим её за знак интеграла и после интегрирования имеем:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{\text{Э}}^{\text{нач}}}{r_{\text{Э}}} X_{\text{Э}}^{\text{кон}}, \quad (7)$$

где $X_{\text{Э}}^{\text{кон}}$ – конечная степень превращения этиленгликоля.

Зададимся исходными данными для расчёта времени пребывания реагентов в зоне реакции.

Найдём конечную степень превращения этиленгликоля $X_{\text{Э}}^{\text{кон}}$. Так как объём реакционной смеси в ходе реакции практически не изменяется, выразим степень превращения через концентрации:

$$X_{\text{Э}}^{\text{кон}} = \frac{C_{\text{Э}}^{\text{нач}} - C_{\text{Э}}^{\text{кон}}}{C_{\text{Э}}^{\text{нач}}}, \quad (8)$$

где $C_{\text{Э}}^{\text{кон}}$ – конечная концентрация этиленгликоля.

Подставив численные значения, получаем:

$$X_{\text{Э}}^{\text{кон}} = \frac{20 \text{ мг л} - 0,25 \text{ мг л}}{20 \text{ мг л}} = 0.9875.$$

Находим время τ :

$$\tau = \frac{20 \text{ мг л}}{2.44 \text{ мг л} \cdot \text{мин}} \cdot 0.9875 = 8.1 \text{ мин.}$$

Объёмную скорость подачи примем, согласно [63], равной $10 \text{ м}^3/\text{сут.}$

Так как $\tau = \frac{V}{v_0}$ (5), то $V = \tau \cdot v_0$. Подставив численные значения, получаем:

$$V = 8.1 \text{ мин} \cdot \frac{10000 \text{ л сут}}{1440 \text{ мин сут}} = 56.25 \text{ л.}$$

Примем отношение высоты реактора к диаметру равным $4 : 1$. Тогда

$$V = \pi D^3, \quad (9)$$

где D – диаметр аппарата.

Из (9) получаем:

$$D = \sqrt[3]{\frac{V}{\pi}}, \quad (10)$$

Подставляем значения:

$$D = \sqrt[3]{\frac{56.25 \text{ л}}{\pi}} = 2.6 \text{ дм} = 0.26 \text{ м.}$$

Высота реактора:

$$H = \frac{4V}{\pi D^2}; \quad (11)$$

$$H = \frac{4 \cdot 56.25 \text{ л}}{\pi \cdot 2.6 \text{ дм}^2} = 10.6 \text{ дм} \approx 1.1 \text{ м.}$$

Применённая для расчётов скорость реакции была вычислена, исходя из лабораторных экспериментов, в которых на 1 л объёма реактора приходилось 5 г катализатора. Используя это соотношение, можно вычислить, что на 56.25 л реакторного объёма приходится $m_{\text{кат}} = 5 \text{ г} \cdot 56.25 = 281.25 \text{ г}$. Также, из лабораторных испытаний известно, что 5 г сетчатого

катализатора имеют площадь 1 дм^2 , соответственно, 281.25 г катализатора будут иметь площадь $S_{\text{кат}} = \frac{281.25 \text{ г}}{5 \text{ г}} \cdot 1 \text{ дм}^2 = 56.25 \text{ дм}^2$. На основании этих данных, и вычислив площадь сечения реактора, найдём количество слоёв сетчатого катализатора:

$$S = \frac{\pi D^2}{4}, \quad (12)$$

где S – площадь сечения реактора.

$$S = \frac{\pi \cdot (2.6 \text{ дм})^2}{4} = 5.31 \text{ дм}^2.$$

$$n = \frac{S_{\text{кат}}}{S}, \quad (13)$$

где n – количество слоёв сетчатого катализатора.

$$n = \frac{56.25 \text{ дм}^2}{5.31 \text{ дм}^2} = 10.59.$$

Принимаем $n = 11$ и уточним площадь сетки катализатора $S_{\text{кат}}$ и массу катализатора $m_{\text{кат}}$:

$$S_{\text{кат}} = nS = 11 \cdot 5.31 \text{ дм}^2 = 58.41 \text{ дм}^2;$$

$$m_{\text{кат}} = 58.41 \text{ дм}^2 \cdot 5 \text{ г/дм}^2 = 292.05 \text{ г}.$$

Линейная скорость подачи сырья:

$$\omega = \frac{v_0}{S} \quad (14)$$

$$\omega = \frac{10000 \text{ дм}^3 \text{ сут}}{5.31 \text{ дм}^2} = 1883.24 \text{ дм/сут} = 0.131 \text{ м/мин}.$$

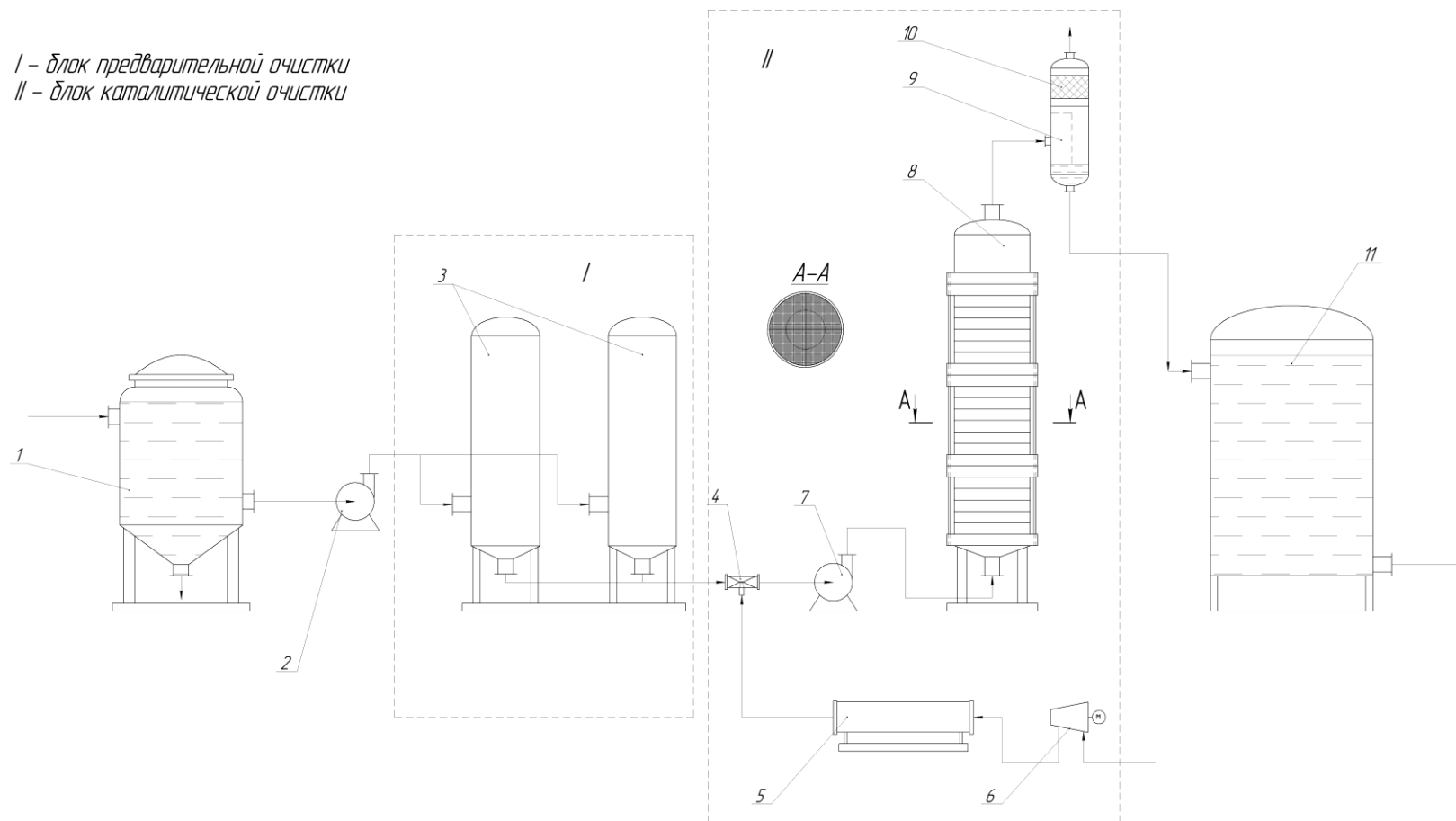
Сведём параметры каталитического реактора в таблицу.

Таблица 5 – Параметры каталитического реактора

Параметр	Размерность	Значение
Время контакта, τ	мин	8.1
Линейная скорость подачи сырья, ω	м/мин	0.131
Объём, V	л	56.25
Диаметр, D	м	0.26
Высота, H	м	1.1
Число слоёв катализатора, n	-	11

Ниже представлена принципиальная технологическая схема установки по каталитической очистке сточной воды, содержащей этиленгликоль.

*I – блок предварительной очистки
II – блок каталитической очистки*



1 – ёмкость для загрязнённой воды; 2, 7 – насосы; 3 – фильтры предварительной очистки; 4 – эжектор; 5 – озонатор; 6 – воздушный компрессор; 8 – реактор каталитической очистки; 9 – сепаратор; 10 – каталитический деструктор озона; 11 – ёмкость для чистой воды.

Рисунок 61 – Принципиальная схема установки каталитической очистки воды, содержащей этиленгликоль.

Сточная вода собирается в ёмкость 1, где также отстаиваются крупные частицы. Насосом 2 из ёмкости 1 вода подаётся на фильтрацию в фильтры предварительной очистки 3. Компрессором 6 воздух нагнетается в озонатор 5, откуда насыщенный озоном воздух поступает в трубопровод и смешивается с водой в эжекторе 4. Насосом 7 водно-воздушная смесь подаётся в каталитический реактор 8, где находится катализатор в виде сеток с нанесённой активной фазой. После реактора водно-газовая смесь поступает в сепаратор для разделения. Кислород с оставшимся озоном и углекислым газом, выделившимся при окислении этиленгликоля, проходит через слой катализатора в деструкторе озона 10 и сбрасывается в атмосферу. Очищенная вода из сепаратора 9 собирается в ёмкости 11.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что нановискры CuO обладают наибольшей каталитической активностью в реакции глубокого окисления метанола и угарного газа;
2. Наибольшей каталитической активностью для разложения этиленгликоля в воде обладает смешанный катализатор Cu/Zn .
3. Методом ГХ-МС было показано, что этиленгликоль окисляется полностью углекислого газа и воды без образования полупродуктов окисления;
4. На основании полученных экспериментальных данных была произведена разработка технологической схемы очистки сточной воды, содержащей этиленгликоль.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки. Учебное пособие. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2006. - с.: ил., библиогр.
2. Родионов А. И., Клушин В. Н., Трочешников Н. С. Техника защиты окружающей среды: учебник для вузов 2-е изд., перераб. и доп. / А. И. Родионов. – М.: Химия, 1989. – 511 с.
3. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности (основы энвайронменталистики): учебник для студентов технических и технологических специальностей. 3-е изд., перераб. и доп. / А. И. Родионов. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
4. Макаров А.М. Композиционные высокопористые ячеистые материалы в каталитических технологиях очистки газовых выбросов промышленности // Экология и промышленность России, №4, апрель 2006. С. 8-9.
5. Толстых А.С., Федоркина И.А. Очистка технологических газов от оксида углерода и оксидов азота в каталитическом реакторе дискового типа // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), №3, 2006. С. 201-209.
6. Патент US4153671 A. Catalytic gas purification process / Porter Clements, Michael R. Basila, James J. Barry; патентообладатель Nalco Chemical Company. – заявл. 13.01.1977, опубл. 8.03.1979.
7. Zhang L. et al. Synergistic catalytic removal NO_x and the mechanism of plasma and hydrocarbon gas // Aip Advances, Vol. 6, 2016. pp. 075015-1–075015-9.
8. Lu M. et al. Catalytic Purification of Raw Gas from Biomass Gasification on Mo–Ni–Co/Cordierite Monolithic Catalyst // Energy Fuels, Vol. 27, No. 4, 2013. pp 2099-2106.

9. Nesterenko S.S., Ovchinnikova E.V., Chumachenko V.A. Catalytic Purification of Gas Emissions at Widely Varying Concentrations of Volatile Organic Compounds // *Catalysis In Industry*, Vol. 6, No. 4, 2014. pp. 329-337.
10. Plummer H. K., Jr., Watkins W. L. H., Gandhi H. S. Characterization of silver catalysts for the oxidation of methanol // *Applied Catalysis*, Vol. 29, 1987. pp 261-283.
11. Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода // *Российский Химический Журнал*, Т. 1, № 1, 2000. С. 71-76.
12. Бочкарев В.В., Заякин В.М. Катализаторы очистки газов «дыхания» от метанола.
13. Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Чайкина А.А. Пирополимерные катализаторы на основе металлофталоцианинов и полиазамакроциклических металлокомплексов // *Изв. вузов. Химия и технология*, Т. 43, № 3, 2000. С. 92-97.
14. Бочкарев В.В., Фещенко Л.И., Шурпик С.Н. Фталоцианиновые катализаторы на нетрадиционных носителях // *Ж. прикладной химии*, Т. 71, № 11, 1998. С. 1818-1820.
15. McCabe R. W., Mitchell P. J. Exhaust-catalyst development for methanol-fueled vehicles: 1. A comparative study of methanol oxidation over alumina-supported catalysts containing group 9, 10, and 11 metals // *Applied Catalysis*, Vol. 27, 1986. pp. 83-98.
16. Zhang X., Zhao M., Xu C., and Wang J.Y. Effect of BaO on catalytic performance of Pd-based catalysts for purification of gasoline-methanol exhaust // *Journal of rare earths*, Vol. 32, No. 7, July 2014. pp. 603-609.
17. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. / О. В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 681 с.

18. Катализатор очистки промышленных газовых выбросов // АЗКиОС : сайт. URL: <http://www.kataliz.ru/product.files/anxp.htm> (дата обращения 05.03.2015).
19. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Керженцев М.А. и др. Приготовление и исследование нового блочного катализатора для очистки газовых выбросов от монооксида углерода и органических соединений // Кинетика и катализ, Т. 39, № 5, 1998. С. 665-669.
20. Патент №166656. СССР, МПК С 01b, В 01j. Способ окисления газов, содержащих окись углерода / Сокольский Д. В., Попова Н. М., Сыздыкбаева М. Б.; заявитель и патентообладатель Институт химических наук АН КазССР – №881143/23-4 ; заяв. 22.01.1964 ; опуб. 11.01.1965, Бюл. №23.
21. Патент №2211728. Российская Федерация, МПК В01J23/86, В01D53/62, В01D53/94. Катализатор для очистки газообразных выбросов от оксида углерода / Бусыгин А.Н., Красильников В.В., Махоткин И.А.; заявитель и патентообладатель Казанский государственный технологический университет. – заявл. 12.11.2001; опубл. 10.09.2003.
22. Окись никеля // ЛАБСНАБ : сайт. URL: www.lab.kh.ua/products/sewage/ximreaktivy-polnyj-perechen/okis-nikelya (дата обращения 07.03.2015).
23. Huang T.-J., Tsai D.-H. CO oxidation behavior of copper and copper oxides // Catal. Lett., Vol. 87, Nos. 3-4, April 2003. pp. 173-179.
24. Патент № 3380800 A. US. Removal of carbon monoxide from gas mixtures / Marten J. H.; заявитель и патентообладатель Chemical Construction Corp. – заявл. 12.07.1963; опубл. 30.04.1968.
25. Feng Y., Zheng X. Plasma-Enhanced Catalytic CuO Nanowires for CO Oxidation // Nano lett., Vol. 10, 2010. pp 4762-4766.

26. Choi K. I., Vannice M. A. CO Oxidation over Pd and Cu Catalysts // J. Catal., Vol. 131, 1991. pp 22-35.
27. Blumenthal J. L., Nobe K. Catalytic Combustion and Adsorption Kinetics of Carbon Monoxide on Cupric Oxide // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, Vol. 5, 1966. pp. 177-183.
28. Thomas N. T., Caretto L. S., Nobe K. Catalytic Combustion of Carbon Monoxide on Copper Oxide. Effect of Carbon Dioxide // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 8, 1969. pp. 282-287.
29. Prokopowicz R. A., Silveston P. L., Hudgins R. R., and D. E. Irish. Oxidation of carbon monoxide over a copper(II) oxide catalyst // React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 37, 1988. pp. 63-70.
30. Miro E. E., Lombardo E. A., Petinchi J. O. Kinetics and Mechanism of CO Oxidation over Cu Mordenite // J. Catal., Vol. 104, 1987. pp. 176-185.
31. Pierron E. D., Rashkin J. A., Roth J. F. Copper Oxide on Alumina. 1. XRD Studies of Catalyst Composition during Air Oxidation of Carbon Monoxide // J. Catal., Vol. 9, 1967. pp. 38-44.
32. Способы очистки сточных вод с использованием химических, биологических и механических средств // AQUACOMM.RU. Водоснабжение и коммуникации. : сайт. URL: <http://aquacomm.ru/vodosnabzenie/metody-ochistki-stochnyx-vod.html> (дата обращения 05.03.2017).
33. Patela Priya S., Bandrea N., Sarafa A., Rupareliaa J. P. Electro-catalytic Materials (Electrode Materials) in Electrochemical Wastewater Treatment // Procedia Engineering, Vol. 51, 2013. pp. 430-435.
34. Derrouiche S. et al. Process design for wastewater treatment: catalytic ozonation of organic pollutants // Water Science & Technology, Vol. 68, No. 6, 2013. pp. 1377-1383.

35. García-Bordejé E., Kvande I., Chen De, Rønning M. Carbon Nanofibers Uniformly Grown on γ -Alumina Washcoated Cordierite Monoliths // *Adv. Mater.*, Vol. 18, 2006. pp. 1589-1592.
36. Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R. A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water // *Appl. Catal., B*, Vol. 47, 2004. pp. 101-109.
37. Справочное пособие к СНиП 2.04.03-85. Проектирование сооружений для очистки сточных вод. // Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени комплексный научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт водоснабжения, канализации, гидротехнических сооружений и инженерной гидрогеологии (ВНИИ ВОДГЕО) Госстроя СССР. Москва, Стройиздат, 1990.
38. Vasilenko I.I., Fedosova A.N., Siniak Iu.E. Water purification from ethylene glycol by catalytic oxidation using hydrogen peroxide // *Kosm. Biol. Aviakosm. Med.*, Vol. 25, No. 3, May-Jun 1991. pp. 52-5.
39. Ley Y.J. et al. Ruthenium Catalyst for Treatment of Water Containing Concentrated Organic Waste // *Platinum Metals Rev.*, Vol. 49, No. 2, 2005. P. 91.
40. Da Silva B. et al. Silver nanocluster catalytic microreactors for water purification // *Eur. Phys. J. Special Topics*, Vol. 225, 2016. pp. 707–714.
41. Li R., Zhang L., Wang P. Rational design of nanomaterials for water treatment // *Nanoscale*, Vol. 7, 2015. pp. 17167-17194.
42. Bergquist A.M., Choe J.K., Strathmann T.J., Werth C.J. Evaluation of a hybrid ion exchange-catalyst treatment technology for nitrate removal from drinking water // *Water Res.*, Vol. 96, 2016. pp. 177-187.
43. Lysak G.V. et al. Study of Oxide Nanostructure Catalysts on Polypropylene Carrying Agents for the Removal of Organic Contaminants from Water // *Russ. J. Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 12, 2010, pp. 2193-2195.

- 44.Шабалина А.В. Окисление органических загрязнителей воды озоном на массивном медном катализаторе : диссертация кандидата химических наук. Байкальский институт природопользования РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, 2011.
- 45.Голованов А. А., Григорьева О. Б., Бекин В. В. Газовая хроматография. Учебно-методическое пособие. Тольятти: ТГУ, 2011. – 72 с.
- 46.Карасек Ф., Клемент Р. Введение в хромато-масс-спектрометрию: Пер. с англ. -М.: Мир, 1993. - 237 с.
- 47.Гусенко И.В. Методы исследования топологии поверхности пьезокерамики. Учебно-методическое пособие. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2008. – 32 с.
- 48.Рапопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. / Ф. М. Рапопорт. – М.:Госхимиздат, 1963. – 420 с.
- 49.Фирсов В.С. Исследование процесса очистки воздушной среды от метанола и оксида углерода : бакалаврская работа. Тольятти, ТГУ, 2015. 42 с.
- 50.ГОСТ 19710-83. Этиленгликоль. Технические условия. - Взамен ГОСТ 19710-74; введен 25.07.83. – М.: Стандартиформ, 2006. – 12 с.
- 51.Vollmer S., Witte G., Wöll C. Determination of site specific adsorption energies of CO on copper // Catal. Lett., Vol. 77, No. 1–3, 2001. pp. 97-101.
- 52.Baber A. et al. Stabilization of Catalytically Active Cu⁺ Surface Sites on Titanium–Copper Mixed-Oxide Films // Angewandte Chemie, Vol. 126, No. 21, 2014.
- 53.Mckee D. W. The copper-catalyzed oxidation of graphite // Carbon, Vol. 8, 1970. pp. 131-139.
- 54.Денисова А.Г. Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное методом электроосаждения металла // Вектор науки Тольяттинского государственного университета, № 2 (36), 2016. С. 29-34.

- 55.Денисова А.Г., Викарчук А.А., Фирсов В.С., Грызунова Н.Н. Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное из комплексного электролита // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук, 2016. С. 270.
- 56.Гигиенические требования безопасности материалов, реагентов, оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки. Изменение N 3 в СанПиН 2.1.4.1074-01 : постановление от 28 июня 2010 г. N 74 об утверждении СанПиН 2.1.4.2652-10. - Зарегистрировано в Минюсте РФ 30 июля 2010 г. N 18009.
- 57.Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (пдк) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (обув) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение // Государственный комитет Российской Федерации по рыболовству, приказ от 28 апреля 1999 г. N 96.
- 58.Рекомендации по проектированию сооружений для очистки поверхностного стока дождевых и талых вод с территории аэропортов (утверждены Отделом развития материально-технической базы ДВТ 26.10.1992 г) // Архив №6473 Департамента воздушного транспорта, 01.01.1993.
- 59.Жмаков Г.Н. Разработка и реализация проектов очистных сооружений ливневых стоков аэропортов России // Научно-технический вестник Поволжья, №6, 2014. С. 151-153.
- 60.Генераторы озона для озонирования воды. Промышленная очистка воды озоном // НППЦ «Промводочистка» : сайт. URL: https://prom-water.ru/catalog/vodopodgotovka/generatory_ozona/ (дата обращения 03.03.2017).
- 61.Методические рекомендации по применению озона. Эконау: 2015.

- 62.Разумовский С. Д., Заиков Г.Е., Озон и его реакции с органическими соединениями, М., 1974
- 63.Лесечко А.С., Курбатова А.И. Особенности технологической схемы очистки ливневых стоков в аэропортах // Вестник РУДН, серия Экология и безопасность жизнедеятельности, № 22016. С. 104-109.