

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 1 2014
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 66.097:541.183.12:621.133.7

*А. Ю. ВОЛОДИН, Г. Н. ЛЫСЕНКО, М. Ф. ГОРБАЦЕВИЧ, А. А. ШУНКЕВИЧ,
Б. Х. ЧЕРЧЕС, Ю. Г. ЕГИАЗАРОВ*

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕЗОКСИГЕНАЦИЯ ВОДЫ НА ВОЛОКНИСТЫХ ИОНИТАХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА**

Институт физико-органической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 30.07.013)

В ряде промышленных производств содержание растворенного кислорода в используемой технологической воде строго ограничено. Так, на объектах теплоэнергетики оно не должно превышать 20 мкг/л, а содержание кислорода в ультрачистой воде, используемой в микроэлектронике, – 1 мкг/л. Столь глубокая дезоксигенация воды сопряжена с определенными трудностями, поскольку в зависимости от метеорологических условий содержание растворенного кислорода в воде открытых водоемов может изменяться в широких пределах (от 3 до 10 мг/л).

Традиционные физические методы удаления растворенного в воде кислорода являются крайне энергоемкими, а альтернативные им химические методы также имеют ряд недостатков, таких как токсичность используемых в технологическом процессе веществ и нежелательное присутствие взвешенных твердых частиц в конечном продукте [1].

Для дегазации питательной воды паровых котлов высокого давления обычно применяют процессы термической деаэрации, в которых для нагрева воды до требуемой температуры используется отработанный после турбин пар. Однако в случае паровых котлов низкого давления и водогрейных котлов (т. е. при отсутствии отработанного в турбинах высокопотенциального пара) проблемы противокоррозионной обработки воды, как правило, решаются путем оснащения котельных парогенераторами. При этом используются вакуумные деаэраторы, поскольку они требуют подогрева воды до менее высоких температур, чем деаэраторы, работающие при атмосферном или повышенном давлении [2]. Необходимость использования парогенератора неизбежно приводит к резкому повышению затрат энергии на процесс деаэрации.

Перспективным неэнергоемким и экологически чистым методом глубокой очистки воды от растворенного кислорода является процесс каталитической дезоксигенации. В экономически развитых странах эксплуатируется ряд установок, работающих на катализаторах марки Lewatit (фирма LANXESS Deutschland GmbH, Германия), которые представляют собой гранульные полимерные иониты, модифицированные палладием [3, 4]. В основе процесса лежит гетерогенно-каталитическая реакция восстановления водородом растворенного в воде кислорода. Процесс экологически чист, катализатор не реагирует на наличие в воде минеральных примесей.

В последние годы научно-исследовательские работы по каталитической дезоксигенации воды в присутствии палладийсодержащих катализаторов на основе гранульных ионитов проводятся в России [5, 6].

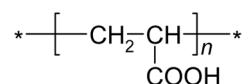
Нами разработаны палладийсодержащие катализаторы, отличительной особенностью которых является использование в качестве носителя волокнистых ионитов [7, 8]. Предполагалось, что малый диаметр волокна (30–45 мкм, примерно на порядок меньше диаметра гранулы катализаторов марки Lewatit) позволит повысить активность катализаторов на их основе за счет короткого диффузионного пути и, как следствие, более интенсивного протекания массообменных процессов. И действительно, результаты лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний подтвердили высокую эффективность волокнистых катализаторов.

Продолжение исследований в данном направлении привело нас к новому экспериментальному факту – обнаружению каталитической активности гидроксидов металлов переменной валентности (железа и марганца) в реакции гидрирования растворенного в воде кислорода. В научно-технической и патентной литературе мы не нашли сведений по синтезу и использованию катализаторов, содержащих гидроксиды металлов переменной валентности в качестве активного компонента, в процессе удаления кислорода из воды.

Цель работы – исследование по синтезу катализаторов на основе волокнистых ионитов, модифицированных гидроксидами железа и марганца, и определение их активности в процессе дезоксигенации воды.

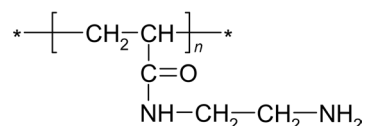
Экспериментальная часть. В качестве носителей для приготовления катализаторов использовали волокнистые иониты гелевой структуры: катионит ФИБАН К-4 и полиамфолит ФИБАН Х-1.

ФИБАН К-4 – монофункциональный слабокислотный катионит:

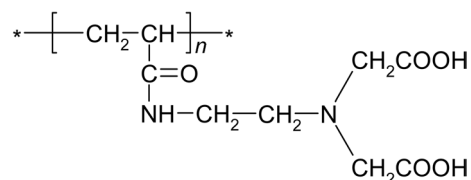


Катионит синтезирован методом привитой полимеризации акриловой кислоты к полипропиленовому волокну, предварительно обработанному гамма-излучением изотопа Co^{60} на воздухе. Привитая полимеризация проводится в присутствии соли Fe(II) из водных растворов акриловой кислоты. Степень прививки полученного образца ФИБАН К-4 составила 70 %, обменная емкость (ОЕ) – 3,5 мг-экв/г.

Синтез ФИБАН Х-1 осуществляется на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна Нитрон-Д в две стадии. На первой проводится реакция аминирования нитрильных групп этилендиамином с образованием первичных аминогрупп:



На второй стадии синтеза полиамфолита проводится алкилирование образовавшихся аминогрупп монохлорацетатом натрия с образованием хелатных иминодиацетатных групп:



В связи с тем, что алкилирование первичных аминогрупп протекает не полностью (на ~80–90 %), в структуре волокна содержатся различные по природе обменные центры. В полученном образце ФИБАН Х-1 ОЕ анионообменных центров (первичных аминогрупп) составила 0,7 мг-экв/г, а катионообменных – 5,0 мг-экв/г.

Для определения эффективности катализаторов на основе синтезированных волокнистых носителей в процессе дезоксигенации воды выполнено две серии экспериментов.

Катализаторы для первой серии готовили введением железа и марганца в носитель (ФИБАН К-4 и ФИБАН Х-1) ионным обменом из подкисленных растворов хлорида железа и марганца в две последовательные стадии. После каждой стадии (продолжительность 2 ч) образец промывали дистиллированной водой. Осаждение катионов в виде Fe(OH)_3 и Mn(OH)_2 осуществляли обработкой волокна газообразным аммиаком в потоке воздуха или внесением волокна в слабощелочной раствор NaOH (рН 8–9). Затем волокно отжимали, помещали в сушильный шкаф и сушили при 70 °С в течение 2 ч. Катализаторы этой серии получали в небольших количествах (по ~2 г), что было достаточно для скрининга большого количества образцов катализатора и позволило сократить затраты труда и реагентов на их приготовление.

Оперативное получение информации по относительной активности катализаторов реализовано за счет создания лабораторной установки (рис. 1) проточного типа с малым объемом реак-

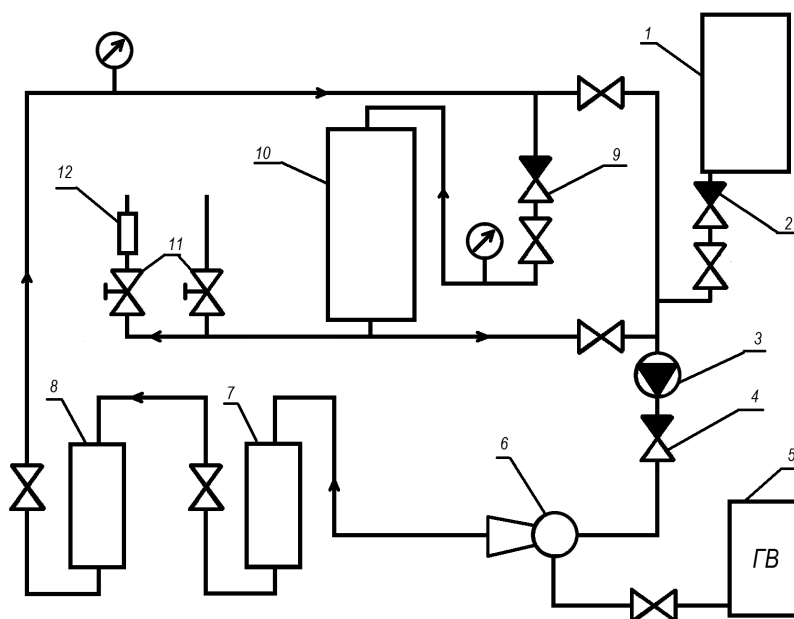


Рис. 1. Схема лабораторной каталитической установки дезоксигенации воды с реактором проточного типа объемом 4 мл: 1 – емкость с дистиллированной водой; 2, 4, 9 – обратные клапаны; 3 – циркуляционный насос; 5 – генератор водорода; 6 – эжектор; 7, 8 – фильтры-смесители; 10 – контактная емкость; 11 – вентили тонкой регулировки; 12 – реактор

тора (4 мл) и разработки методики газохроматографического определения содержания растворенного в воде кислорода (на базе хроматографа ХРОМ-5).

Подготовку установки к работе начинали с заполнения системы дистиллированной водой (общий объем около 10 л, в основном за счет объема контактной емкости) и циркуляции ее по замкнутому контуру с подачей водорода из генератора ГВ-6 в циркулирующий поток воды. Равновесная степень насыщения воды водородом (в условиях эксперимента) считалась достигнутой, когда показания анализатора МАВР-302Т по содержанию H_2 в воде оставались постоянными в течение 1 ч работы в режиме циркуляции воды в системе. После этого генератор водорода отключали. Насыщение воды H_2 сопровождается образованием «водородной подушки» над уровнем воды в контактной емкости, которая не только способствует сохранению концентрации растворенного в воде водорода на постоянном уровне в течение опыта, но и компенсирует падение давления в системе за счет расходования воды, подаваемой в реактор.

Эксперимент по определению активности катализатора начинали с установления постоянного расхода воды через слой катализатора (200 мл/ч, $V = 50 \text{ ч}^{-1}$, давление в системе – 0,25–0,3 МПа).

Методика газохроматографического определения содержания кислорода в анализируемой воде основана на использовании составной разделительной колонки: первая часть – длина 5 м, диаметр 9 мм, вторая часть – длина 4,8 м, диаметр 4 мм. Обе части составной колонки заполнены молекулярными ситами СаА (размер частиц – 0,25–0,5 мм). Первая часть составной колонки предназначена для сорбции паров воды, поступающих из узла ввода пробы, вторая часть – для разделения газовых компонентов, главным образом O_2 и N_2 .

Дозированный объем воды (0,25 мл) отбирали медицинским шприцем (до реактора или после него) с соблюдением условий, исключающих контакт с атмосферой, и вводили в узел ввода пробы хроматографа. Для обеспечения полного и быстрого испарения воды температуру узла ввода пробы поддерживали на уровне 170 °С. При этом происходило резкое увеличение объема газовой фазы, что, естественно, сопровождалось характерным дрейфом нулевой линии, который дополнительно усиливался за счет резкого уменьшения проходного сечения (в ~5 раз) при переходе от широкой части составной колонки к узкой. Однако это не мешало количественному определению содержания кислорода в анализируемой пробе воды. Для стабилизации температурного режима работы аналитической колонки ее термостатировали при температуре 50 °С.

В качестве газа-носителя использовали гелий (расход 30 мл/мин), который обеспечивает высокую чувствительность катарометра по O_2 за счет относительно большой разницы в коэффициентах теплопроводности (0,1411 и 0,0237 Вт/(м·К) для гелия и кислорода соответственно).

Определение содержания кислорода в воде до и после реактора проводили с использованием предварительно построенного калибровочного графика: «объем кислорода – площадь пика».

После получения данных по относительной активности синтезированных катализаторов и выбора наиболее перспективного из них проводили опыты второй серии. Катализаторы для второй серии опытов получали введением разных количеств Fe^{3+} в ионит ФИБАН X-1 методом ионного обмена (рН контактирующего раствора при обмене устанавливался в пределах 1,5–2,5). Последующие стадии промывки, осаждения и сушки проводили в условиях, аналогичных условиям приготовления катализаторов первой серии.

Эксперименты проводили на стендовой установке, изготовленной из полимерных материалов (объем реакционной зоны – 0,6 л). Конструкция реактора [9] с радиальным вводом очищаемой воды позволяла работать с фильтрующим слоем волокнистого катализатора небольшой толщины (~40 мм), тем самым обеспечивая низкое гидравлическое сопротивление (0,02–0,03 МПа) зоны реакции. В опытах использовали воду, поступающую из водопроводной системы, которую прокачивали насосом через фильтры, эжектор, смеситель и каталитический реактор. Из генератора водорода в эжектор подавали водород в количестве, превосходящем рассчитанное по стехиометрии реакции гидрирования содержащегося в очищаемой воде кислорода на 5–10 %. Давление в системе поддерживали на уровне 0,25–0,3 МПа. Расход воды на входе в реактор варьировали в широких пределах ($V = 50, 100$ и 150 ч^{-1}). Содержание кислорода в воде на выходе из реактора определяли анализатором МАРК-501, водорода – анализатором МАВР-302Т.

Водопроводная вода, используемая нами в работе, содержит не только растворенные газы и соли, но и микроорганизмы, в частности различные виды железобактерий, которые могут отлагаться и размножаться на внутренней поверхности аппаратов и трубопроводов экспериментальных установок. Известно [10, 11], что железобактерии в процессе своей жизнедеятельности переводят железо (II), содержащееся в воде в виде растворимых солей, в $Fe(OH)_3$, используя в качестве реагентов O_2 и H_2O , т. е. могут потреблять растворенный в воде кислород. Еще более существенный вклад в уменьшение содержания растворенного кислорода в очищаемой воде могут вносить отложения наноразмерных частиц гидроксида железа (III), являющиеся продуктом метаболизма железобактерий и, вероятно, обладающие каталитической активностью.

В целях устранения погрешностей, которые могут вноситься железобактериями в проводимые исследования, перед началом экспериментов внутреннюю поверхность оборудования и трубопроводов стендовой установки подвергали антибактериальной обработке, используя 3 %-ный раствор пероксида водорода в качестве дезинфицирующего средства.

Содержание железа и марганца в контактирующем растворе до и после обмена определяли на атомно-эмиссионном спектрометре индуктивно связанной плазмы (ИСП АЭС) Vista Pro фирмы Varian; по разности полученных значений рассчитывали содержание активного компонента в катализаторе.

Образцы для записи ИК-спектров готовили по стандартной методике прессования измельченных волокон исследуемого образца с тщательно высушенным порошкообразным KBr. Концентрация образца в смеси составляла 1,5 %. Спектры регистрировали на Фурье ИК спектрофотометре Protégé 460 фирмы Nicolet с разрешением 4 см^{-1} и сканированием 256. Для каждого из исследуемых объектов проводили измерение и анализ ИК-спектров трех независимо приготовленных образцов.

Рентгенофазовый анализ гидроксида железа в полученных образцах проводили на дифрактометре HZG 4A на излучении $CuK\alpha$ (Ni – фильтр, длина волны излучения – $1,5417 \text{ \AA}$).

Концентрацию пероксида водорода на входе и выходе из реактора определяли йодометрическим титрованием.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены экспериментальные результаты, полученные на лабораторной установке при определении активности ряда образцов в процессе обескислороживания воды.

Т а б л и ц а 1. Активность в дезоксигенации воды катализаторов на основе волокнистых ионитов, модифицированных гидроксидами железа и марганца

Номер опыта	Содержание активного компонента в катализаторе (% от массы носителя)	Содержание в воде O ₂ , мг/л		Конверсия O ₂ , %
		на входе в реактор	на выходе из реактора	
1	1,0 Fe(OH) ₃ /K-4	7,18	5,39	24,9
2	1,7 Fe(OH) ₃ /K-4	8,12	5,76	29,1
3	1,7Mn(OH) ₂ /K-4	8,80	6,70	23,9
4	0,85Fe(OH) ₃ + 0,85 Mn(OH) ₂ /K-4	8,70	7,36	15,4
5	0,1 Fe(OH) ₃ /X-1 (на основе FeCl ₃)	8,00	5,55	30,6
6	1,0 Fe(OH) ₃ /X-1(на основе FeCl ₃)	8,02	5,23	34,8
7	0,1 Fe(OH) ₃ /X-1(на основе соли Мора)	8,82	6,89	21,9
8	1,0 Fe(OH) ₃ + 0,1 Fe(OH) ₃ /X-1 (на основе FeCl ₃ и соли Мора)	8,57	6,59	23,1

Из данных опытов 1 и 2 можно заключить, что увеличение содержания активного компонента в катализаторе сопровождается повышением конверсии кислорода в процессе обескислороживания воды, а сопоставление результатов, полученных в опытах 2 и 3, показывает более высокую активность Fe(OH)₃ по сравнению с Mn(OH)₂. Результаты, полученные в опыте 4, свидетельствуют, что совместное нанесение гидроксидов железа и марганца на носитель снижает каталитическую активность системы. Увеличение содержания гидроксида железа в полиамфолите ФИБАН X-1 (опыты 5 и 6), как и в случае с катионитом ФИБАН K-4, приводит к повышению активности катализатора, а использование в качестве прекурсора FeCl₃ предпочтительнее, чем соли Мора (опыты 5, 7 и 8).

С учетом полученных данных были приготовлены образцы на основе ФИБАН X-1, содержащие разные количества гидроксида железа (III). Изучение ионообменного введения железа в ионит показало, что полное поглощение катионов Fe³⁺ происходит лишь при низких концентрациях хлорида железа в контактирующем растворе, когда содержание Fe(III) в нем не превышает 2 % (в расчете на массу носителя). При более высоких концентрациях хлорида железа в растворе на-

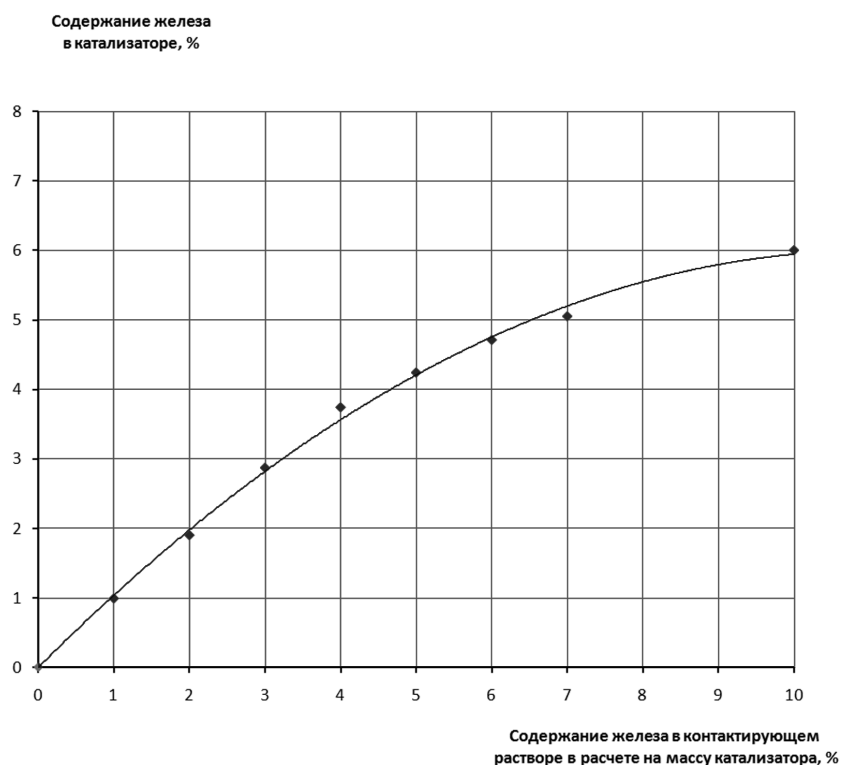


Рис. 2. Зависимость содержания железа в катализаторе от массовой доли железа в контактирующем растворе в расчете на массу катализатора

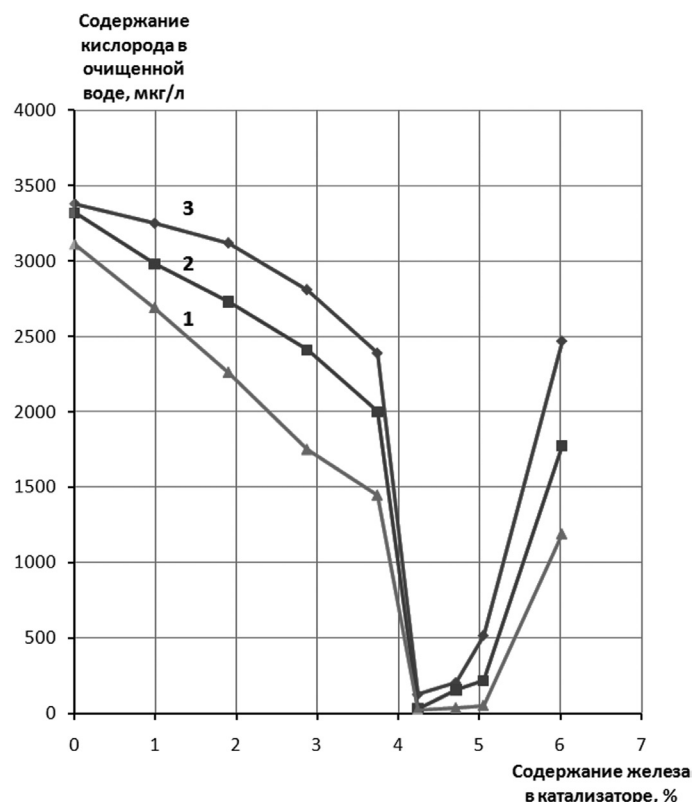


Рис. 3. Зависимость количества остаточного кислорода в очищенной воде от содержания гидроксида железа в катализаторе (в расчете на металл). Объемная скорость подачи воды (ч⁻¹): 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150

блюдается отклонение от линейной зависимости (рис. 2): с повышением содержания железа в контактирующем растворе степень поглощения металла снижается. Так, при содержании Fe(III) в контактирующем растворе, равном 5 %, равновесное поглощение его волокном составляет 4,2 % (т. е. поглощается 84 отн. % катионов железа). Для случая, когда исходное содержание железа в растворе составляет 10 % (в расчете на массу носителя), наблюдаемая степень поглощения металла ионитом снижается еще более заметно, составляя всего 60 отн. % .

Установлено, что активность катализатора возрастает с увеличением количества нанесенного Fe(OH)₃ на ионит до 4,2 мас. % (в расчете на металл). Дальнейшее повышение содержания гидроксида железа в катализаторе оказывает негативное влияние на его активность (рис. 3).

Из рассмотрения ИК-спектров исходного ФИБАН X-1 и Fe-содержащих образцов ионита (рис. 4) видно, что в случае исходного ионита (спектр 1) наибольшее поглощение наблюдается в интервале 1700–1500 см⁻¹, которое может быть связано с проявлением вторичного амида. Максимум поглощения при 1730 см⁻¹ обусловлен валентным колебанием связи С=О недиссоциированных карбоксильных групп COOH. Этим же группам принадлежат поглощение в области 2700–2400 см⁻¹ и полоса поглощения (ПП) при 1246 см⁻¹, характерные для валентных и деформационных колебаний связи О–Н в группах COOH.

После сорбции ионов железа (спектр 2, образец, содержащий 4,2 мас.% железа от массы ионита) наблюдаются изменения в нескольких областях спектра: уменьшается интенсивность широкой ПП 2700–2400 см⁻¹, полос при 1730 и 1246 см⁻¹ и появляется ПП при 1384 см⁻¹. Происходящее в спектре связано с переходом части недиссоциированных COOH-групп в ионизированные. Последние образуются в ионите при замене иона водорода на металл с образованием двух равноценных связей –COO⁻, которые проявляются в ИК-спектре как асимметричные колебания в интервале 1550–1530 см⁻¹ и симметричные – при 1390–1370 см⁻¹ [12]. В нашем случае полоса, характерная для проявления асимметричного колебания, перекрыта интенсивным поглощением вторичного амида, а симметричное колебание – ПП 1370 см⁻¹ .

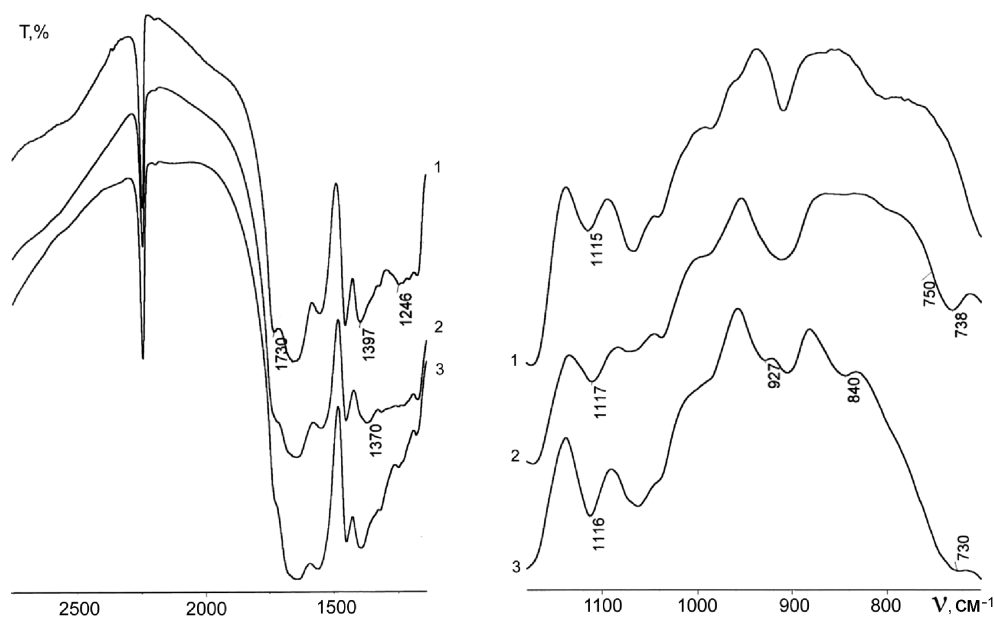


Рис 4. ИК-спектры образцов ФИБАН X-1, полученных на разных стадиях приготовления катализатора: 1 – исходный ионит; 2 – после ионообменного нанесения железа; 3 – после обработки щелочным раствором для осаждения гидроксида железа

В работе [13] приведена модель и значения рассчитанных и наблюдаемых волновых чисел для колебаний хелатных соединений α -диминов с железом. Показано, что преобладающими колебаниями являются сложные колебания $\nu(\text{N}-\text{CH}_3) + \nu(\text{Fe}-\text{N})$, для которых характерны частоты 1142, 1123 и 745 cm^{-1} . Два из них близки к нашим значениям 1117 и 738 cm^{-1} . Следует заметить, что значение волнового числа 1117 cm^{-1} близко к значению собственной ПП ионита при 1115 cm^{-1} . Однако тот факт, что полуширина полосы в спектре образца Fe-содержащего ионита почти в два раза выше полуширины ПП при 1115 cm^{-1} , позволяет предположить наличие двух очень близко расположенных и неразрешенных ПП в интервале 1110–1120 cm^{-1} спектра 2. На образование прочного шестичленного хелатного цикла, включающего фрагменты со связями Fe–O и Fe–N, указывалось также в работе [14]. Следовательно, наличие в спектре ПП с максимумами 1117, 738 и слабой асимметрией при $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ может быть отнесено к проявлению связи Fe–N.

Появление ПП при 927 и 840 cm^{-1} в спектре 3 (образец после осаждения ионной формы железа щелочным раствором) можно связать с образованием гидроксида железа. Значения этих волновых чисел сопоставимы с максимумами 887 и 789 для $\gamma\text{-FeOOH}$ [15].

Таким образом, из анализа полученных ИК спектров и данных [12–14] можно сделать заключение, что на поверхности Fe-содержащего ФИБАН X-1 возможно образование сложного комплекса, в котором ионы Fe^{+3} связаны с кислородами ионизированных карбоксильных групп и координированы (наряду с молекулами воды) с азотом третичной аминогруппы матрицы ионита, наиболее близко расположенного к карбоксильным группам хелата.

Полученные данные свидетельствуют, что образование азотсодержащих аквакомплексов железа протекает при ионообменном введении металла в ионит, которое реализуется в кислой среде (рН 2–2,2). При низких значениях рН устойчивость таких комплексов достаточно высока, но с понижением кислотности раствора она падает [16]. В нейтральной среде реакция гидролиза протекает, но с относительно малой скоростью, в щелочной – резко возрастает. Возникает весьма важный вопрос: влияет ли скорость гидролиза ионной формы железа на дисперсность и каталитические свойства активного компонента? Однако для получения ответа необходимо проведение дополнительного исследования. Подтверждение этого факта может объяснить сравнительно более высокая активность катализаторов на ФИБАН X-1, чем на ФИБАН K-4, образование подобных комплексов на котором невозможно.

Для установления фазового состава активного компонента проведено рентгенографическое исследование. На рис. 5 показаны дифрактограммы волокнистого ионита ФИБАН X-1 и катали-

затора, приготовленного на его основе с содержанием железа 4,24 мас.%. Рентгенограммы снимали для свежеприготовленного образца и после исследования его активности на стендовой установке. Широкое гало, наблюдаемое на рентгенограмме ФИБАН X-1 при $2\theta \approx 19^\circ$, свидетельствует о его аморфном состоянии. Такие же гало присутствуют на рентгенограммах остальных образцов. Рефлексы гидроксида железа на дифрактограмме катализатора отсутствуют, что свидетельствует о его аморфном состоянии либо о чрезвычайно малых размерах образующихся кристаллитов.

Результаты профилактических мер по антибактериальной обработке стендовой установки показали, что концентрация H_2O_2 в дезинфицирующем растворе на выходе из реактора снижается весьма резко, хотя и остается на 2–3 порядка выше ПДК. Полученные данные указывали на наличие каталитической активности в реакции разложения H_2O_2 у образцов, синтезированных нами для дезоксигенации воды. Поэтому представлялось интересным синтезировать катализаторы различного состава и определить их каталитические свойства в реакции разложения пероксида водорода.

Эксперименты проводили на стендовой установке при различных режимах ее работы. Полученные результаты приведены в табл. 2. Наиболее высоким показателем по степени очистки обладает катализатор на основе катионообменного волокна ФИБАН X-1, модифицированного гидроксидами железа и марганца. Содержание железа и марганца в данном катализаторе 2,0 и 5,0 % соответственно. При объемной скорости пропускания раствора пероксида водорода, равной 35 ч^{-1} , конверсия составляет 100 %, независимо от наличия или отсутствия водорода в очищаемой воде. При объемной скорости пропускания раствора 70 ч^{-1} степень конверсии составляет 99 %, а при 120 ч^{-1} – около 85 %. Разработанная методика каталитического разложения H_2O_2 в промывных водах во всех случаях обеспечивала их очистку до норм ПДК.

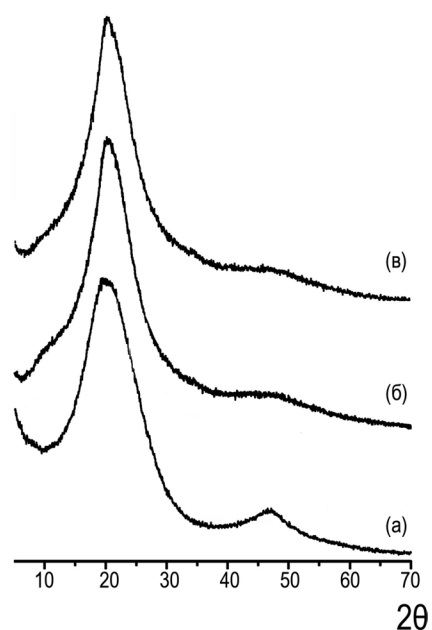


Рис. 5. Дифрактограммы образцов: а – носитель ФИБАН X-1; б, в – катализатор дезоксигенации воды 4,24 % Fe на его основе до и после исследования активности соответственно

Т а б л и ц а 2. Активность в разложении H_2O_2 катализаторов на основе ФИБАН X-1, модифицированного гидроксидами железа и марганца

Номер опыта	Содержание в катализаторе, %		Объемная скорость, ч^{-1}	Содержание H_2O_2 в воде, мг/л	Подача H_2 (+, –)	Конверсия, %
	Fe	Mn				
1	2,0	0,25	25	28,9	–	89,2
2	2,0	0,25	60	42,7	–	48,1
3	2,0	5,0	35	30,5	–	100,0
4	2,0	5,0	35	49,9	+	100,0
5	2,0	5,0	70	76,6	–	98,1
6	2,0	5,0	70	167,2	+	99,5
7	2,0	5,0	120	56,6	–	79,5
8	5,0	0	30	22,9	–	98,2
9	5,0*	0	30	22,0	–	34,9
10	Насыщ. р-р	0	30	58,0	–	99,3
11	0	Насыщ. р-р	30	56,7	–	76,3
12	ФИБАН X-1		30	49,0	–	5,6

Примечание. *В ионной форме.

Выводы. Предложен катализатор дезоксигенации воды на основе волокнистого полиамфолита ФИБАН X-1, модифицированного гидроксидом железа. Определены оптимальный состав катализатора, условия его синтеза и практического использования.

Установлено, что при ионообменном введении катионов Fe^{3+} в ФИБАН X-1 (рН контактирующего раствора в пределах 2–2,2) происходит образование комплексов железа с участием азота аминогрупп матрицы ионита. Устойчивость комплекса снижается по мере повышения рН среды. В нейтральной среде гидролиз комплексов с образованием гидроксида железа протекает с небольшой скоростью, что может быть использовано для получения катализатора с высокой дисперсностью активного компонента.

Показано, что ФИБАН X-1, модифицированный гидроксидами железа и марганца, обладает высокой каталитической активностью в разложении H_2O_2 , что может быть использовано в процессе очистки сточных вод от пероксида водорода при его использовании в качестве дезинфицирующего средства.

Литература

1. Шарпов В. И., Ямлеева Э. У. Защита воды в системах теплоснабжения от вторичного насыщения коррозионно-агрессивными газами. Ульяновск: УлГТУ, 2004. С. 208.
2. Шарпов В. И., Цюра Д. В. Термические деаэраторы. Ульяновск: УлГТУ, 2003. С. 560.
3. Европейский патент № 0345822 АЗ, 1989.
4. Патент США № 4853135, 1989.
5. Васильев В. В., Солодяников В. В., Кыштымев В. Я., Цабилев О. В., Беляков Д. В. // Энергосбережение и водо-подготовка. 2008. № 1. С. 23.
6. Кудинов А. А., Солодяникова Ю. В., Цабилев О. В., Обухов Д. В. // Электрические станции. 2008. № 12. С. 42.
7. Решение о выдаче патента РБ по заявке № а20100652 от 30.04.2010 г.
8. Егiazаров Ю. Г., Горбацевич М. Ф., Ермоленко Е. Н., Потапова Л. Л., Володин А. Ю., Черчес Б. Х., Шункевич А. А., Короткевич В. В. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. С. 550–556.
9. Патент РБ № 14298, 2011.
10. Готтшалк Г. Метаболизм бактерий. М.: Мир, 1982. С. 310.
11. Менча М. Н. // Водоснабжение и санитарная техника. 2006. № 7. С. 25–32.
12. Грачек В. И., Лысенко Г. Н., Акулич З. И., Исаакович О. А., Шункевич А. А. // ЖОХ. 2009. Т. 79, вып. 3. С. 360–365.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. С. 410.
14. Витковская Р. Ф., Румынская И. Г., Смирнов А. Ю. // Химические волокна. 2008. № 13. С. 26–29.
15. Чалый В. П. Гидроокиси металлов. К., 1972. С. 154.
16. Талтнов В. М., Житный Г. М. Ионные равновесия в водных растворах. М.: Академия Естествознания, 2007. С. 48.

*A. Yu. VOLODIN, G. N. LYSENKO, M. F. GORBATSEVICH, A. A. SHUNKEVICH,
B. Kh. CHERCHES, Yu. G. EGIJAROV*

IRON AND MANGANESE HYDROXIDE MODIFIED FIBROUS ION EXCHANGERS FOR CATALYTIC WATER DEOXYGENATION

Summary

Catalysts based on iron and manganese hydroxide modified fibrous ion exchangers FIBAN K-4 and FIBAN X-1 have been synthesized and tested for hydrogenation of oxygen dissolved in water. It has been found that polyampholyte FIBAN X-1 samples containing ferric hydroxide are the most active in water deoxygenation: the residual oxygen content under the best process conditions does not exceed 20 g/l, which corresponds to the industry standards. It has been shown that the formation of iron – amino group nitrogen complex in the ion exchanger matrix occurs due to introduction of Fe^{3+} cations in FIBAN X-1 (pH 2–2.2). It has also been shown that iron and manganese hydroxide modified FIBAN X-1 is a highly active catalyst for H_2O_2 decomposition.