



УДК 628.544; 541.128.13

ТЕСТИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ГАЛЬВАНОСТОКОВ, В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ УГАРНОГО ГАЗА И УГЛЕВОДОРОДОВ

И. А. Никифоров, Л. В. Яфарова, А. Н. Марков

Саратовский государственный университет
E-mail: Galtek@mail.ru

Изучена возможность получения катализатора воспроизводимого состава в процессе очистки гальванических сточных вод промышленного предприятия, исследованы его основные характеристики. Установлено, что полученный катализатор проявляет активность в процессах окисления углеводородов и угарного газа и может быть использован в технологии очистки отходящих газовых выбросов.

Ключевые слова: гальванические шламы, катализ, окисление углеводородов, окисление угарного газа.

Testing Catalysts Obtained in the Purification of Electroplating Wastewater, in the Oxidation of Carbon Monoxide and Hydrocarbons

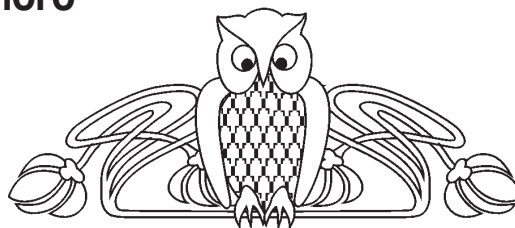
I. A. Nikiforov, L. V. Yafarova, A. N. Markov

The possibility of producing a catalyst composition played in the purification process of electroplating wastewater of industrial enterprise, its main characteristics are investigated. It was established that the resultant catalyst exhibits activity in the oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide and may be used in purification technology of exhaust gas emissions.

Key words: galvanic sludges, catalysis, oxidation of hydrocarbons, oxidation of carbon monoxide.

Окисление монооксида углерода представляет собой важную реакцию, нейтрализующую вредное для человека чрезмерное содержание СО в выхлопных газах автомобилей, промышленных газовых выбросах, в результате деятельности ТЭС, а также за счет реакций при сжигании органических соединений. Для обезвреживания газов используют катализаторы на основе платиновых металлов; недостаток этих катализаторов – высокая стоимость и повышенная чувствительность к отравлению. В связи с изложенным актуален поиск других каталитических систем, не содержащих металлов платиновой группы, в частности, соединения железа, никеля, хрома, марганца и прочих.

Известно также, что при проведении некоторых технологических процессов образуются отходы, состав которых схож с составом тестируемых катализаторов. Например, шламы гальванических производств, полученные в



процессе очистки сточных вод, представляют собой оксиды, гидроксиды, карбонаты тяжелых металлов и являются серьезными загрязнителями окружающей природной среды.

Попытки использовать гальваношлам в качестве сорбента и катализатора предпринимались неоднократно [1, 2], но обычно в качестве сырья для получения катализаторов использовались уже полученные отходы, и их практическое применение сдерживается непостоянством состава отхода и низкой механической прочностью.

В рамках данной работы нами отработана методика получения катализатора в процессе очистки гальванических сточных вод промышленного предприятия (ФГУП «Алмаз», г. Саратов).

В качестве объектов исследования использовались катализаторы, полученные из гальваношлам и осаждением из солей Fe, Cr и Ni раствором NaOH с использованием флокулянта (полиакриламида) и без него. Полученные смеси гидроксидов (образец 1-Fe(OH)₃, 2-Cr(OH)₃, 3- Ni(OH)₂) фильтровались, а затем промывались дистиллированной водой до нейтрального значения pH и отсутствия примесных ионов. Сушку осуществляли при 95°C в течение 24 ч. Все образцы были таблетированы и термически активированы.

Содержание активных металлов в полученном катализаторе определялось на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-720 (Shimadzu) и приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание металлов в катализаторе, полученном из гальваношлама

Элемент	Fe	Ni	Cr	Cu	Ca	Zn
Мас.%	69.468	7.654	5.541	1.372	14.415	0.267

Для выяснения процессов, происходящих в осажденных образцах при термической обработ-



ке, был проведен термогравиметрический анализ смеси оксидов Fe_2O_3 и Cr_2O_3 .

Как видно из рис. 1, при прокаливании до температуры примерно 480°C из образцов удаляется физически и химически связанная вода, и при 500°C наблюдается фазовый переход в термодинамически устойчивую форму $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Значительный экзоэффект при $220\text{--}300^\circ\text{C}$ свидетельствует о выгорании полиакриламида. Можно

предположить, что термическая стабильность каталитической системы на основе оксида железа (III) будет ограничена сверху температурой его рекристаллизации (500°C), при которой будет наблюдаться резкое уменьшение объема пор и, как следствие, активности. Таким образом, установлен температурный диапазон активации (300°C) и термической стабильности катализатора (до 500°C).

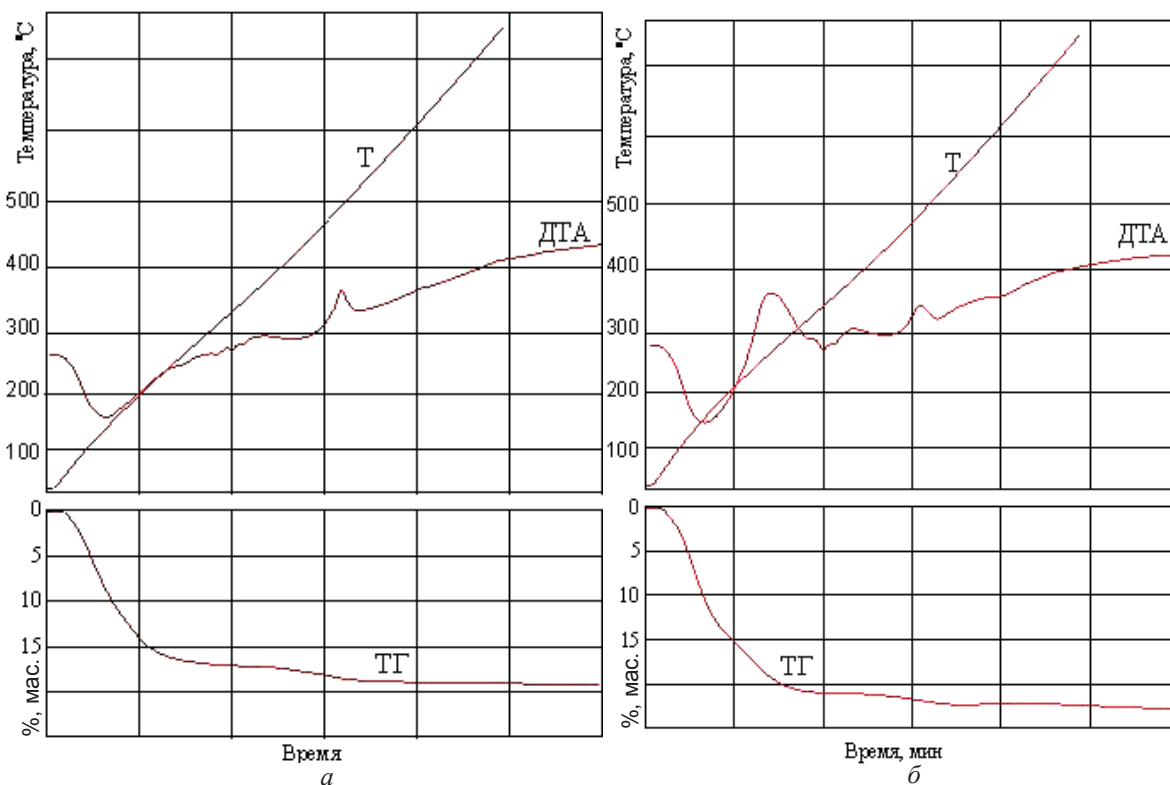


Рис. 1. Дериватограммы исследованных образцов: а – Fe_2O_3 и Cr_2O_3 ; б – то же с ПАА

Структурно-поверхностные характеристики образцов исследовались методом БЭТ. Удельная поверхность образцов имеет следующие величины – для хромсодержащего оксидного катализатора $321 \text{ м}^2/\text{г}$, никельсодержащего – $217 \text{ м}^2/\text{г}$. Максимальная механическая прочность образцов $10,0 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Проанализировав полученные дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, отмечено что в образце $\text{Fe}+\text{Ni}$ преобладают микропоры с диаметром $< 2 \text{ нм}$, однако мезопоры также имеют существенный объем. В образце $\text{Fe}+\text{Cr}$ доля микропор меньше, а образец, представленный ферритом хрома, является непористым (рис. 2).

Окисление CO проводилось при температурах от 100 до 300°C при различных соотношениях CO и кислорода (рис. 3, 4).

Из полученных зависимостей следует, что катализатор весьма эффективно окисляет монооксид углерода при температуре от 100°C и различном соотношении компонентов. Максимальная степень превращения достигается при температуре 200°C и эквимольном соотношении угарного газа и кислорода.

Разрабатываемый катализатор предполагается использовать в каталитическом теплогенераторе [3], поэтому нами тестировались процессы, проходящие на катализаторе, в качестве модельных смесей использовался газ пиролиза древесных остатков. Модельный раствор получали в результате термического разложения древесины при температуре 750°C в условиях недостатка воздуха. Состав смеси приведен в табл. 2.

Окисление проводили в проточном реакторе при объемной скорости подачи газовой

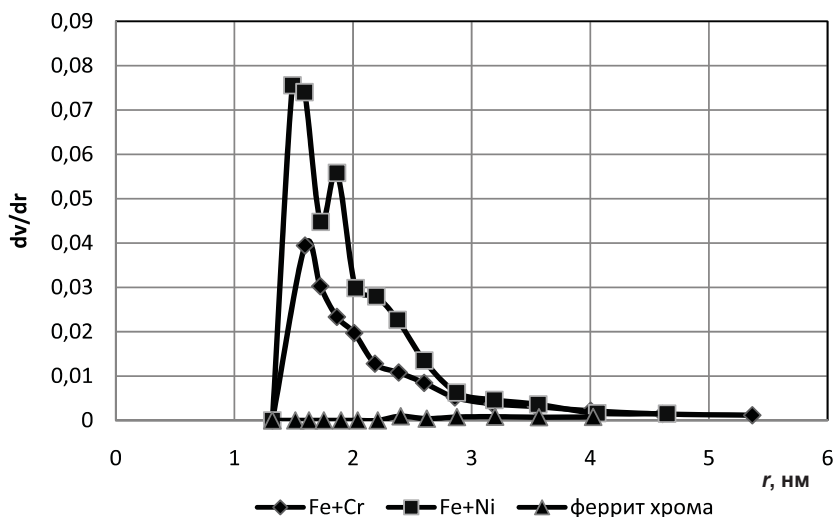


Рис. 2. Распределение пор по радиусам

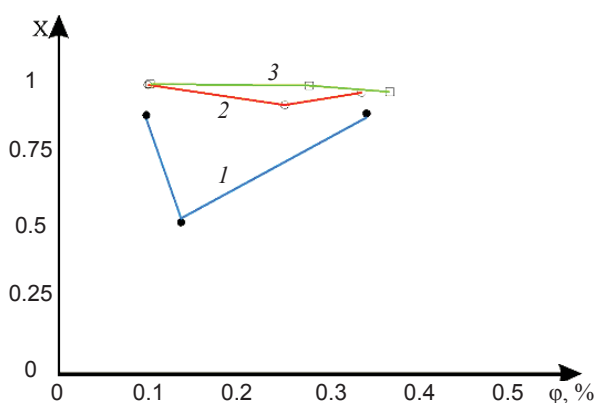


Рис. 3. Зависимость степени превращения CO (X) от его объемной доли в смеси: 1 – недостаток кислорода, 2 – стехиометрическое соотношение, 3 – избыток кислорода

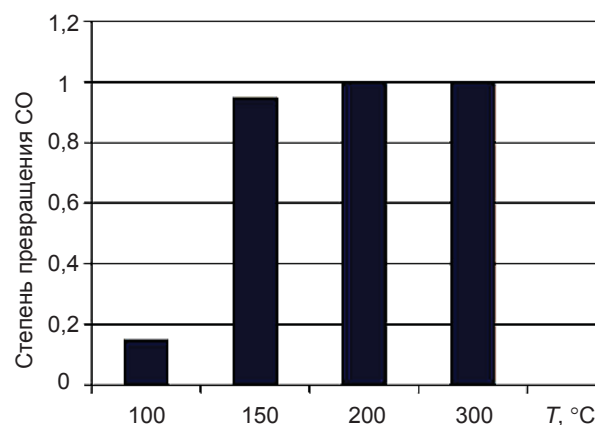


Рис. 4. Зависимость степени превращения CO от температуры при мольном соотношении CO : O₂ = 2

Составы исходного и полученного газа, об. %

Таблица 2

Компоненты	Исходн. газ	Температура опыта, °C						
		100	150	200	250	300	350	400
CO	16,2	8,8	2,7	0,2	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
CH ₄	11,5	12,1	10,7	10,7	6,4	5,7	5,5	5,3
CO ₂	22,3	36,0	41,1	45,8	49,4	47,5	50,6	50,2
C ₂ H ₄	0,6	0,5	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
C ₂ H ₆	0,6	0,6	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
C ₃ H ₈	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1

Примечание. * – предел обнаружения данной методики 1×10^{-7} %.

смеси $2,3 \text{ ч}^{-1}$. В качестве катализатора окисления были использованы образцы, полученные из хром- и никельсодержащих гальваношламов. Анализ газов проводили на хроматографе «Кристалл 2000».

Этан, этен и бутан полностью окислились при температурах от 150°C , а при температурах

250°C и выше можно говорить о полном окислении CO. Отметим снижение содержания CH₄ при этой же температуре почти на 50%.

Вывод: катализатор перспективен в реакциях доокисления CO, углеводородов и в качестве катализатора для каталитического теплогенератора.



Список литературы

1. Пат. 2058190 РФ, В01J23/745, В01J37/04, В01J23/745, В01J101:62. Способ получения катализатора для сжигания топлива / Сазонов В. А., Прокудина Н. А., Кирчанов А. А., Исмагилов З. Р., Дремин Н. В.; № 94016424/04; заявл. 04.05.1994; опубл. 20.04.1996.
2. Пат. 2323769 РФ, В01D53/00 Способ очистки газовых выбросов и устройство для его осуществления / Золотушкин А. А., Сержантов В. Г.; № 2006128522/15; заявл. 04.08.2006; опубл. 10.05.2008.
3. Пат. 2379596 РФ, F24H6/00. Теплогенератор / Попов П. Н., Кузьмина Р. И.; № 2009102305/06; заявл. 27.01.2009; опубл. 20.01.2010.

УДК 547.459+547.475.2

ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОХЛОРИДА ХИТОЗАНА С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ МЕТОДАМИ ИК- И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

О. Н. Малинкина, А. А. Провозина, А. Б. Шиповская

Саратовский государственный университет
E-mail: Olga-Malinkina@yandex.ru



Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии проведены оценки химического взаимодействия гидрохлорида хитозана с аскорбиновой кислотой в водном растворе и конденсированном состоянии. Высказано предположение об образовании пространственно сближенного комплекса гидрохлорид хитозана–аскорбиновая кислота посредством взаимодействия между аминогруппами макромолекул полимера и гидроксигруппами молекул кислоты.

Ключевые слова: гидрохлорид хитозана, аскорбиновая кислота, взаимодействие, ИК- и ЯМР-спектроскопия.

Evaluation of the Chemical Interaction between Chitosan Hydrochloride and Ascorbic Acid by IR and NMR Spectroscopy

O. N. Malinkina, A. A. Provozina, A. B. Shipovskaya

The chemical interaction between chitosan hydrochloride and ascorbic acid in aqueous solution and the condensed state by IR and NMR spectroscopy has been performed. The formation of spatially close complex chitosan hydrochloride–ascorbic acid by reaction between the amino groups of the polymer macromolecules and hydroxyl groups of acid molecules has been suggested.

Key words: chitosan hydrochloride, ascorbic acid, interaction, IR and NMR spectroscopy.

Получение водорастворимых производных хитозана расширяет спектр применения этого природного аминополисахарида в биомедицинских областях. Растворимость хитозана в воде зависит от ряда факторов, в числе которых молекулярная масса и степень деацетилирования (СД) полимера, степень протонирования аминогрупп в макромолекуле [1, 2]. Одним из экономически обоснованных способов получения растворимых в воде производных хитозана является его взаи-

модействие с органическими кислотами различной природы [3,4]. Например, взаимодействием с биологически активной аскорбиновой кислотой в водной среде могут быть получены водорастворимые соли – аскорбаты хитозана.

Известно, что аскорбиновая кислота играет важную роль в метаболизме, выступая как акцептор, так и донор протонов в ферментативных системах, благодаря подвижности атомов водорода в енольных гидроксилах при С-3 (рКа = 4.2) и С-2 (рКа = 11.6). Производные аскорбиновой кислоты и некоторых природных аминокислот также показывают широкий спектр биологической активности [5]. Авторы предполагают образование аскорбат аниона за счёт наиболее кислого атома водорода у С-3. Однако аскорбаты, полученные в этой работе в среде абсолютного метанола, негигроскопичны и малорастворимы в воде.

В работе [6] сообщается об образовании комплекса высокомолекулярного хитозана и аскорбиновой кислоты в среде изопропилового спирта и атмосфере азота посредством протонирования аминогруппы наиболее кислым гидроксилом у С-3 (рис. 1, а).

Однако в работе [7] предположили, что в водной среде взаимодействие хитозана (СД = 58 мольн.%) и аскорбиновой кислоты идет по реакции Шиффа с образованием иминной связи >C=N– (см. рис. 1, б). В статье [8] описаны термопластичные производные хитозана, полученные из водных растворов уксусной кислоты, в ИК-спектре которых обнаруживаются полосы поглощения амидной связи –NH–CO– (см. рис. 1, в). Наряду с вышеперечисленными