

Изучение механизма разложения щавелевой кислоты озоном в воде в присутствии металлической меди

© Шабалина Анастасия Валерьевна,⁺ Мокроусов Геннадий Михайлович,^{*}
Изаак Татьяна Ивановна, Фахрутдинова Елена Данияровна
и Иванова Юлия Викторовна

Кафедра аналитической химии. Томский государственный университет.

Пр. Ленина, 36. г. Томск, 634030. Томская область. Россия.

Тел.: (3822) 42-07-83. E-mail: stalsy@sibmail.com

^{*}Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: каталитическое озонирование, щавелевая кислота, высокопористая ячеистая медь, медный катализатор.

Аннотация

Представлены результаты по исследованию активности медного катализатора в процессе окислительного разложения органических загрязнителей воды на примере щавелевой кислоты в присутствии озона. Рассмотрено влияние различных факторов на процесс деструкции загрязнителя. Приведены результаты исследования морфологии поверхности медного катализатора до и после озонирования, сделаны предположения о возможных механизмах гетерогенного каталитического процесса.

Введение

С каждым годом в связи с увеличением количества токсичных отходов промышленности качество воды, используемой для водоснабжения населения, ухудшается [1].

Широко применяемыми в настоящее время технологиями водоочистки являются: фильтрация, позволяющая отделить от воды достаточно крупные взвешенные частицы; сорбция, действие которой распространяется на неорганические ионы и соединения, бактерии и вирусы; а также на небольшое число органических загрязнителей; окислительные методы, которые позволяют удалять различного рода загрязнители посредством их химического окисления [2, 3].

Экологически безопасный окислитель – озон – нескольких последних десятилетий все больше привлекает пристальное внимание ученых, работающих в области очистки воды. Озон не является токсичным окислителем, так как распадается с образованием кислорода. Он реагирует с множеством органических и неорганических веществ в воде.

Однако обработка озоном не всегда приводит к полному (до CO_2 и H_2O) окислению высокотоксичных органических соединений, что предполагает необходимость их доокисления. Для повышения эффективности и экономичности процесса озонирования используются гетерогенные или гомогенные катализаторы [3].

Нами было показано, что высокопористая ячеистая медь, полученная по методике [4], является высокоактивным катализатором [5], по сравнению с описанными в научной литературе оксидными и нанесенными металлическими материалами, также она обладает высокой пористостью, проницаемостью и устойчивостью к истиранию.

По сравнению с оксидными материалами, применение данного катализатора в процессе разложения органических загрязнителей воды озоном не требует последующей ее фильтрации для удаления частиц катализатора, что способствует снижению времени, необходимого на обработку воды, привлекательно с экономической точки зрения.

В качестве модельных соединений при исследовании процесса каталитического озонирования часто используют фенолы, карбоновые кислоты, спирты и др. Нами была выбрана

щавелевая кислот, поскольку она является продуктом водного озонирования ароматических загрязнителей и напрямую с озоном реагирует медленно.

Не смотря на обилие исследований в данной области, общий механизм гетерогенного каталитического озонирования органических соединений до сих пор не предложен [6, 7]. Исходя из результатов, полученных различными авторами, можно заключить, что механизм реакции зависит от температуры, pH раствора, природы загрязнителей и состава поверхности катализатора.

Знание механизма разложения органических загрязнителей озоном в присутствии медного катализатора позволит создать системы, обладающие максимальной каталитической активностью, а также управлять процессом, варьируя параметры его проведения для достижения высокой эффективности очистки воды и лучшего экономического эффекта.

Экспериментальная часть

Образцы катализатора получены по методике, описанной в [4]. Сущность способа получения высокопористой ячеистой меди заключается в дублировании высокопористой структуры сетчато-ячеистого полимера – пенополиуретана (ППУ), путем нанесения на поверхность последнего медного покрытия и последующего удаления ППУ термообработкой. Медное покрытие наносилось путем химического осаждения меди формалином из раствора CuSO_4 в щелочной среде, в присутствии комплексообразователя – глицерина.

Перед нанесением медного покрытия поверхность ППУ обрабатывалась 0.001 М кислым раствором хлорида олова и 0.001 М кислым раствором хлорида палладия(II) [8]. Затем гранулы ППУ (размером $\sim 1 \text{ см}^3$) погружались в свежеприготовленный раствор меднения; его состав приведен в табл. 1. Осаждение велось до полной выработки раствора (около 1 часа). После осаждения меди на полимерную подложку проводился отжиг последней при температуре 600°C на воздухе.

При этом происходило полное удаление ППУ и окисление металлической меди до CuO . Затем проводилось восстановление оксида меди(II) до металлической меди при температуре 875°C в токе водорода. Восстановленная медь повторяла исходную сетчато-ячеистую структуру ППУ.

Удельная поверхность высокопористой ячеистой меди составляет $5 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость – 98%. Пористость полученного материала определялась волюмометрическим методом, а удельная поверхность – на анализаторе площади поверхности и пористости *TriStar 3020 (Micromeritics, USA)*. Морфология и состав поверхности высокопористой ячеистой меди исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа *Philips SEM 515* с приставкой для рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (EDX-анализа).

Для изучения процесса разложения органических загрязнителей озоном без или с катализатором использовались два типа реакторов (ячеек), позволяющих обеспечить контакт жидкой, твердой и газообразной фаз. Схемы ячеек приведены на рис. 1, 2. Ячейка первого типа позволяет работать с объемом раствора от 0.1 до 1 л. Скорость перемешивания раствора магнитной мешалкой подбиралась таким образом, чтобы катализатор, помещенный в раствор, находился в постоянном контакте с газовой фазой, распыляемой в жидкости. В реакторе второго типа, вмещающем 0.1 л жидкости, перемешивание осуществлялось за счет подачи газа.

Озон подавался в систему в виде озono-воздушной смеси из озонатора «Поликор–В». Исходным газом служил воздух, подаваемый в озонатор компрессором.

Табл. 1. Состав раствора для нанесения медного покрытия на ППУ

Компонент	Количество компонента на 100 мл раствора меднения
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10 г
NaOH	7.5 г
Глицерин	4.5 г
Формалин	6 мл
Вода	до 100 мл

Обычно использовались следующие условия проведения процесса озонирования. Объем обрабатываемого раствора – 100 мл; начальная концентрация щавелевой кислоты – $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ М; скорость подачи газа – 1000 мл/мин; концентрация озона в жидкой фазе (определялась по ГОСТ 24683-81) – 0.03 мг/мл; время обработки – до 40 минут; pH раствора – естественный и поддерживаемый (pH 2 – HClO_4 , pH 9 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), температура – 20°C . В раствор в зависимости от цели конкретного эксперимента помещалось от 0.2 до 2.5 г высокопористой меди, 0.004 или 1.260 г сульфата меди (х.ч.),

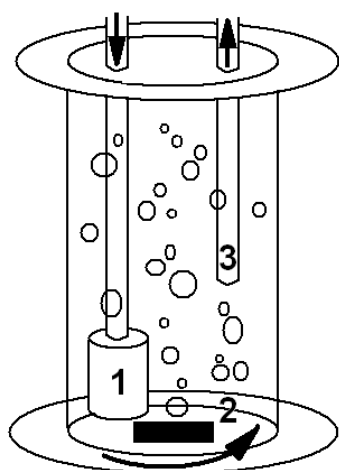


Рис. 1. Схема ректора для озонирования первого типа: 1 – диффузор (распылитель), через который поступает озонсодержащий газ, 2 – магнитная мешалка; 3 – трубка для отбора проб

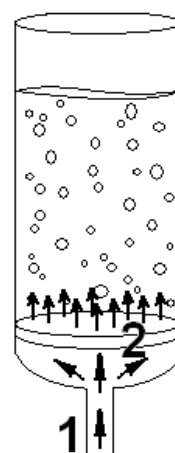


Рис. 2. Схема ректора для озонирования второго типа: 1 – вход, через который поступает озонсодержащий газ, 2 – стеклянный фильтр, служащий для распыления газа в жидкой среде

Концентрация органических загрязнителей определялась как общий органический углерод (анализатор общего углерода TOC-V_{CPN}, Shimadzu). Концентрация ионов меди в растворе после озонирования определялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрофотометр «SOLAFR S2», США). Изучение состава поверхности катализатора проводилось методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (спектры НПВО были получены на ИК-спектрометре Nicolet 6700) и методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) с использованием спектрофотометра Evolution 600 с приставкой DRA-EV-600.

Результаты и их обсуждение

1. Влияние различных факторов на процесс окисления щавелевой кислоты озоном в присутствии медного катализатора

1.1. Зависимость степени разложения щавелевой кислоты от количества используемого катализатора

На рис. 3 приведены данные об изменении количества щавелевой кислоты (в молях) в 100 мл воды (время обработки озоном 20 минут) в зависимости от фактической площади поверхности катализатора (рассчитывалась по массе материала и значению его удельной поверхности – 5 м²/г).

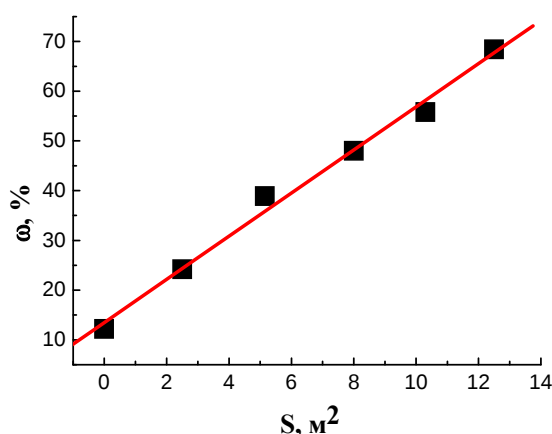


Рис. 3. Зависимость степени разложения щавелевой кислоты ($C_{\text{нач.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М) от фактической площади поверхности используемого катализатора

Максимальное количество катализатора (2.5 г) определялось вместимостью реактора. Видно, что полученные экспериментальные точки ложатся на прямую линию (коэффициент корреляции 0.996). С увеличением количества катализатора при озонировании увеличивается степень разложения щавелевой кислоты.

Эти данные согласуются с данными, полученными другими авторами [9, 10] и говорят о том, что площадь поверхности катализатора играет важную роль в процессе разложения щавелевой кислоты озоном. Насыщения в изученном диапазоне не наблюдается.

1.2. Установление вклада палладия и олова в каталитическую активность высокопористой ячеистой меди

Как указывалось выше, в процессе получения высокопористой ячеистой меди проводится подготовка поверхности полимера перед нанесением медного покрытия.

Для этого ППУ выдерживается в растворе SnCl_2 . На его поверхности вследствие гидролиза SnCl_2 формируются малорастворимые продукты типа $\text{Sn}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$, при взаимодействии с которыми хлорида палладия на следующей стадии здесь образуются субмикронные частицы $\text{Pd}(0)$ [8]. Так как палладий и олово не образуют в условиях синтеза летучих соединений, можно сделать вывод, что они присутствуют в получаемом медном катализаторе: палладий – в металлической форме, а олово – в окисленной.

С учетом работы [11] можно сделать предположение, что и олово, и палладий, входящие в состав катализатора, могут проявлять активность в процессе каталитического озонирования. Для подтверждения или опровержения указанного предположения было проведено озонирование в аналогичных условиях в присутствии в качестве катализатора пенополиуретана, с нанесенными на поверхности $\text{Sn}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$ и Pd . Полученные результаты представлены в табл. 2.

Видно, что в присутствии палладия на поверхности пенополиуретановой губки практически не изменяется степень разложения загрязнителя по сравнению с некаталитическим экспериментом, а при наличии олова снижается эффективность удаления щавелевой кислоты.

Табл. 2. Данные по каталитической активности олова и палладия

Катализатор	Степень разложения щавелевой кислоты*, %
Без катализатора	11.1
Высокопористая ячеистая медь	39.5
ППУ/ Pd	13.6
ППУ/ $\text{Sn}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$	4.9

* Начальная концентрация щавелевой кислоты – $1 \cdot 10^{-3}$ М; масса катализатора – 0.2 г; время обработки – 20 минут.

1.3. Нахождение роли кислорода

Медные катализаторы (в основном оксид меди(II) на различных носителях) могут использоваться для окисления органических загрязнителей воды кислородом [12]. Для выяснения роли кислорода в процессе окисления щавелевой кислоты в присутствии высокопористой ячеистой меди были проведены следующие эксперименты.

На первом этапе в реактор помещался раствор щавелевой кислоты и осуществлялась подача воздуха без озона в отсутствие катализатора. Проба раствора анализировалась на содержание щавелевой кислоты.

Табл. 3. Определение роли кислорода в окислительном процессе

Условия эксперимента	Степень удаления щавелевой кислоты*, %
Без озона (воздух), без катализатора	~0
Без озона (воздух), 0.2 г катализатора	2.8

* Начальная концентрация щавелевой кислоты – $1 \cdot 10^{-3}$ М; время обработки – 20 минут.

Затем проводился такой же эксперимент в присутствии катализатора. Полученные результаты приведены в табл. 3. Видно, что в отсутствие озона разложение модельного соединения практически не происходит. Таким образом, кислород в отсутствие озона не принимает

участия в окислении щавелевой кислоты, как с катализатором, так и без него. Это утверждение, однако, не относится к случаю совместного поступления кислорода и озона в реакционную среду.

1.4. Установление роли растворенного озона

Авторы [6], анализируя полученные ими результаты, приходят к выводу, что окисление органического загрязнителя происходит вследствие взаимодействия его с растворенным и/или сорбированным на поверхности катализатора озоном.

Это мнение, согласно [11], довольно часто встречается в литературе. Однако роль растворенного озона в процессе окисления органических соединений может изменяться в зависимости от типа катализатора.

Возможно, окислительное разложение молекул загрязнителей происходит при контакте с озоном или продуктами его разложения на границе между катализатором и газообразной фазой. Для выявления вклада растворенного озона в эффективность удаления щавелевой кислоты из раствора в присутствии высокопористой ячеистой меди были проведены эксперименты, результаты которых представлены в табл. 4.

Табл. 4. Результаты эксперимента по определению роли растворенного озона в процессе окисления щавелевой кислоты в присутствии катализатора

№	Катализатор	Озон	Время, мин.	Степень удаления щавелевой кислоты*, %
1	—	+	20	9.8
	—	+	+20	14.6
3	—	+	20	10.4
	0.5 г	—	+20	10.6

* Начальная концентрация щавелевой кислоты – $1 \cdot 10^{-3}$ М.

В первом эксперименте проводилось озонирование раствора щавелевой кислоты без катализатора. Видно, что 40 минут озонирования без катализатора не приводят к высокой степени разложения щавелевой кислоты.

Второй эксперимент проводился следующим образом. Раствор щавелевой кислоты в течение 20 минут насыщался озоном. Далее в полученный раствор поместили катализатор и осуществляли перемешивание в течение 20 минут. Как видно из табл. 6, это не привело к увеличению степени разложения загрязнителя.

По всей видимости, при отсутствии постоянного поступления газовой фазы в реактор процесс разложения щавелевой кислоты в присутствии катализатора не идет. Во-первых, скорость всего процесса может лимитироваться скоростью растворения озона (то есть скоростью его перехода из газовой фазы в жидкую). Во-вторых, возможно, процесс окисления органического вещества идет на границе раздела фаз (твердой и газообразной, жидкой и газообразной или трех фаз одновременно), или требуется прямой контакт озono-содержащего газа и поверхности катализатора для образования высоко реакционно-способных частиц (различного рода радикалов), способных окислить молекулу загрязнителя.

Исследования, результаты которых приведены выше, проводились с использованием реактора первого типа (рис. 1) с подачей озono-воздушной смеси через рассекатель, помещенный в жидкость.

Такой способ подачи газа не позволяет обеспечить максимальную площадь контакта и наибольшее время взаимодействия озono-содержащей газовой фазы с раствором и поверхностью катализатора, так как размер распыляемых диффузором пузырьков газа достаточно велик и подача осуществляется не по всему объему обрабатываемой жидкости. Поэтому нами был сконструирован реактор второго типа (рис. 2), состоящий из вытянутого стеклянного резервуара со стеклянным фильтром.

К нижней части реактора подводится озono-воздушная смесь, которая, благодаря мелкопористому фильтру, поступающая в обрабатываемый раствор, разбивается на мелкие пузырьки,

размер которых в некоторых пределах регулируется скоростью газового потока, подаваемого из компрессора. Подача газа именно таким способом обеспечивает наибольшее время (так как путь каждого пузырька начинается со дна реактора) и площадь контакта (за счет уменьшения размеров пузырьков) озono-воздушной смеси с жидкой фазой и с поверхностью катализатора.

В случае использования данного реактора перемешивание в системе осуществляется за счет подачи газа, причем, твердая фаза практически равномерно распределяется по всему объему обрабатываемой жидкости.

В табл. 5 приведены данные по каталитической активности высокопористой ячеистой меди, полученные при проведении процесса озонирования в реакционной ячейке 2 типа.

Табл. 5. Данные о степени удаления загрязнителя при озонировании с использованием реакционной ячейки 2 типа

Озонирование	Степень удаления щавелевой кислоты, %	
	$C_{\text{нач.}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М (20 минут)}$	$C_{\text{нач.}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М (40 минут)}$
Без катализатора	7	5
Медный катализатор 0.2 г	76	24
Медный катализатор 2 г	92	64

Как видно из приведенных данных, увеличение количества катализатора, а, соответственно, и площади контакта газообразной и жидкой/твердой фаз привело к увеличению степени удаления загрязнителя. Возможно, процесс лимитируется скоростью растворения озона. Или для успешного протекания процесса необходим одновременный контакт всех участвующих в процессе фаз. Данный вопрос требует более глубоких дополнительных исследований.

2. Определение роли катализатора в процессе окисления щавелевой кислоты озоном

По данным СДО, приведенным на рис. 4, с учетом восстановительных свойств щавелевой кислоты можно заключить, что поверхность медного катализатора до и после обработки озоном (спектры 1 и 2) в нормальных условиях (комнатная температура, влажность и др.) покрыта оксидом Cu_xO_y или смесью оксидов меди (CuO , Cu_2O).

Кроме того, в каталитическом процессе идет взаимодействие поверхностного слоя меди с озоном и кислородом воздуха, что также может приводить к формированию оксидных слоев. Следовательно, необходимо учитывать вклад оксидов меди в поверхностные свойства медного катализатора.

В отсутствие комплексообразующих лигандов может происходить реакция диспропорционирования Cu^+ , дающая соответствующее количество Cu^{2+} и металлической меди (Cu^0), что, в свою очередь, ведет к образованию крупных пористых зерен осажденной металлической меди на исходном медном катализаторе.

Выход в раствор ионов двухвалентной меди также возможен в кислой среде при растворении CuO . Отмечено, что в присутствии воздуха скорость растворения CuO гораздо ниже [14].

Оксиды меди(I, II) являются полупроводниками p-типа. Предполагается, что подобного рода оксиды являются катализаторами разложения озона из-за избытка атомов кислорода в решетке [3]. В водных растворах на поверхности оксидов меди всегда присутствуют ОН-группы, которые являются донорами протона (кислота по Бренстеду) [3]; они же являются центрами каталитического разложения озона, приводящего к инициированию цепной реакции, в результате которой образуются гидроксил-радикалы (уравнения 1 и 2).

Очевидно, что оксиды меди на поверхности катализатора способны взаимодействовать с другими веществами в растворе, в том числе с щавелевой кислотой. При высоких значениях рН Cu_2O может окисляться до $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или CuO [13] и выходить в раствор в виде купрат-иона (при низких рН – в виде Cu^+).

Последние, как предполагается авторами большинства работ, могут служить основными активными частицами, приводящими к разложению органических загрязнителей воды.

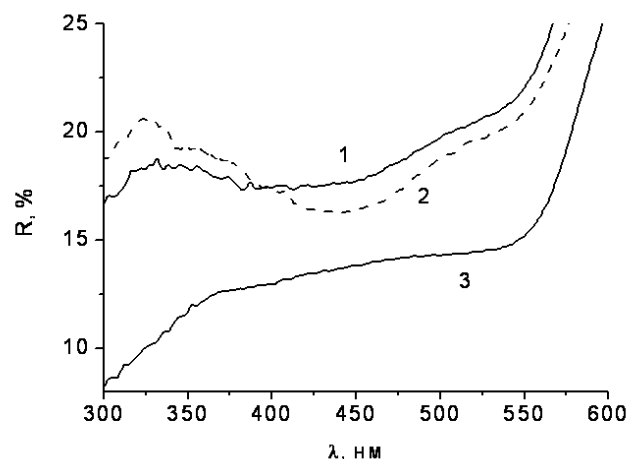
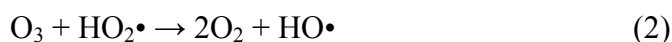
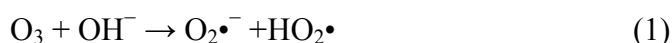


Рис. 4. Спектры диффузного отражения высокопористой ячеистой меди
1– исходный катализатор; 2 и 3 соответственно, катализатор после
обработки озоном и взаимодействия со щавелевой кислотой



Таким образом, на поверхности медного катализатора могут протекать процессы:

- взаимодействия с озоном и инициирования цепной реакции разложения озона с образованием гидроксил-радикалов;
- растворения меди с образованием ее различных гидратированных форм (в зависимости от pH) и их восстановления до Cu (0);
- сорбция анионов щавелевой кислоты, в том числе с восстановлением оксидов меди до Cu (0); этот процесс может быть обусловлен положительным зарядом поверхности катализатора (для 0.001 М раствора pH~3, а значения pH нулевого заряда для CuO и Cu₂O равны 6.9-8.5 и 7-9.5 соответственно [15]).

2.1. Влияние pH раствора

По данным [3], при высоких значениях pH раствора озон разлагается быстрее. Как указывалось выше, поверхностные оксиды меди при взаимодействии с озоном могут приводить к цепной реакции его разложения с образованием гидроксил-радикалов, которые, в свою очередь, способны быстро и неселективно окислять органические загрязнители воды.

Некоторые авторы [2, 3] указывают, что основной ролью катализатора в окислительном процессе может служить именно генерация этих активных частиц на его поверхности в нейтральной и щелочной среде; этот процесс в кислой среде замедлен [10].

В табл. 6 представлены данные по озонированию раствора щавелевой кислоты в присутствии медного катализатора при разных значениях pH раствора.

Табл. 6. Зависимость степени удаления щавелевой кислоты от pH раствора

Начальный pH раствора	Степень удаления щавелевой кислоты*, %
2	39.1
9	77.7

* Тип ячейки – 1; начальная концентрация щавелевой кислоты – $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Видно, что действительно степень разложения щавелевой кислоты при pH 9 выше, чем в кислой среде. В тоже время неясно как можно объяснить протекание при pH 2 процесса окисления щавелевой кислоты: наличием небольшого числа гидроксил-радикалов или каким-то другим фактором.

2.2. Изучение сорбционной способности высокопористой ячеистой меди

По данным авторов [3] одной из стадий механизма каталитического разложения загрязнителя озоном может служить сорбция органического вещества на поверхности катализатора с его последующим взаимодействием с озоном и окислительным разложением. Таким образом, очень важно изучить сорбционную способность материала по отношению к удаляемому веществу.

Сорбционная способность медного катализатора по отношению к щавелевой кислоте определялась по изменению ее концентрации после выдерживания материала в растворе. Было найдено, что убыли концентрации щавелевой кислоты после контакта раствора с поверхностью достаточно большого количества высокопористой ячеистой меди не наблюдается. То есть, сорбции загрязнителя на поверхность катализатора в значительных количествах не происходит. Это также подтверждается данными НПВО ИК-спектроскопии: отсутствуют дополнительные полосы сорбированной кислоты после выдерживания материала в ее насыщенном растворе.

Таким образом, удаление щавелевой кислоты из раствора за счет сорбции на поверхности материала исключено. Также исключается стадия сорбции как часть механизма каталитического разложения щавелевой кислоты озоном в присутствии медной поверхности. По-видимому, механизм разложения щавелевой кислоты в кислой среде при озонировании на данном катализаторе имеет иную природу.

2.3. Участие оксида меди(II) и ионов меди(II) в разложении щавелевой кислоты

Можно предположить, что активность медного катализатора в процессе окисления щавелевой кислоты обусловлена наличием на его поверхности оксидов меди. Исследуем каталитическую активность оксида меди(II) на примере образцов объемного оксида, полученного на стадии удаления пенополиуретана.

Для сравнения каталитической активности оксида меди(II) и высокопористой ячеистой меди было проведено озонирование в присутствии этих двух материалов. Кроме того, была изучена сорбционная способность объемного CuO по отношению к щавелевой кислоте. Как указано выше, при низких значениях pH возможно растворение поверхностного слоя оксидов меди с выходом ионов Cu^+ и Cu^{2+} в раствор. Поэтому помимо концентрации щавелевой кислоты в конечных растворах определялось содержание ионов меди. Результаты представлены в табл. 7.

Табл. 7. Результаты удаления щавелевой кислоты озонированием в присутствии медного и оксидного катализаторов

Катализатор	Масса катализатора, г	Вид процесса	Степень удаления щавелевой кислоты, %	Удалено щавелевой кислоты, моль	Содержание ионов Cu(II) в растворе, моль
Медный	0.5	Сорбция	3.3	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$
		Озонирование	39.1	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$
CuO	0.5	Сорбция	17.4	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
		Озонирование	70.7	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$
Сульфат меди	0.004	Озонирование	47.8	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$

* Тип ячейки – 1; бралось 100 мл раствора с начальной концентрацией щавелевой кислоты – $1 \cdot 10^{-3}$ М; время обработки – 20 минут. Данные, приведенные в столбцах 4 и 5 таблицы, не соотносятся прямым образом из-за поправок в ходе расчетов.

Как видно из представленных в таблице данных сорбционная способность и степень удаления щавелевой кислоты при озонировании с объемным CuO значительно выше, чем с медным катализатором. Возможно, оксид меди имеет более высокую каталитическую активность за счет наличия стадии сорбции загрязнителя. К сожалению, стабильность оксида меди в процессе обработки раствора озоном невысока: происходит его растворение и диспергирование с образованием мелкодисперсной взвеси, что затрудняет применение данного материала в качестве катализатора.

Количество ионов Cu(II) , обнаруживаемых в растворе, соотносится с количеством щавелевой кислоты, удаленной из него. Можно предположить, что удаление загрязнителя происходит не за счет гетерогенного катализа, а по какому-то иному механизму. Ионы Cu(II) могут образовывать с щавелевой кислотой плохо растворимые оксалаты меди ($\text{IP}=3 \cdot 10^{-8}$) [16] или выступать в качестве катализатора.

Для определения возможного вклада ионов двухвалентной меди, как «осадителя» или катализатора, в процесс окисления щавелевой кислоты озоном, был проведен эксперимент в присутствии сульфата меди. Как видно из полученных данных (табл. 7), степень удаления модельного загрязнителя достаточно высока.

При этом повышение содержания сульфата меди от 0.004 до 1.260 г практически не сказывается на результате, т.е. как «осадитель» ионы меди не играют определяющей роли. Озонирование с CuO при практически одинаковом количестве ионов меди в растворе дает существенно больший эффект.

Озонирование в присутствии высокопористой ячеистой меди приводит к приблизительно равной (по сравнению с озонированием в присутствии сульфата меди) степени разложения щавелевой кислоты при значительно меньшей концентрации ионов Cu(II) в растворе. Следовательно, можно предположить, что хотя растворение меди с поверхности высокопористой ячеистой меди имеет место, это не является основной причиной удаления щавелевой кислоты из раствора в процессе озонирования. Тем более, как показано выше, поверхность медного катализатора (рис. 3) играет важную роль в данном каталитическом процессе.

2.4. Реструктуризация поверхности медного катализатора в процессе озонирования

Для исследования механизма действия медного катализатора в процессе озонирования была изучена структура поверхностного слоя материала до и после его участия в каталитическом процессе.

Изображение поверхности свежеприготовленного катализатора приведено на рис. 5, а поверхность катализатора после озонирования и выдержки катализатора на воздухе – на рис. 6, 7. На рис. 7а представлено СЭМ-изображение поверхности высокопористой ячеистой меди после озонирования в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе щавелевой кислоты и последующего окисления кислородом воздуха. Можно отметить изменение структуры поверхностного слоя материала. Сформировавшийся после выдерживания на воздухе поверхностный слой состоит из кристаллов кубической формы размером около 100 нм.

Результаты EDX-анализа свидетельствуют о наличии на поверхности кислорода, в атомном соотношении $\text{O}:\text{Cu}$ приблизительно 1:9. Так как кубическая огранка характерна для оксида меди(I), то можно предположить присутствие Cu_2O на поверхности медного катализатора, что также подтверждается результатами элементного анализа.

После озонирования раствора с исходной концентрации щавелевой кислоты $1 \cdot 10^{-2}$ М, оксидный слой, сформировавшийся на поверхности катализатора на воздухе, содержит гексагональные кристаллы размером 1-2 мкм (рис. 7б); в их состав входят медь и кислород в равных соотношениях (EDX-анализ), что позволяет предположить наличие на поверхности оксида меди(II). Следует отметить, что оксидный слой формируется именно в процессе высушивания катализатора на воздухе.

При высушивании материала под вакуумом значительных изменений в структуре и составе поверхности, по сравнению с исходным материалом, не происходит (рис. 5).

Вероятно, поверхностный слой катализатора задействован в процессе озонирования и его структура «нарушается» по сравнению с исходным материалом. То есть, возможно, после участия в окислительном процессе на поверхности катализатора формируется дефектный слой меди, который в дальнейшем легко окисляется кислородом воздуха. Глубина этого слоя и состав продуктов окисления зависят от концентрации щавелевой кислоты в растворе. Объяснить данный факт можно с двух позиций.

Во-первых, как описано выше, при растворении поверхностного слоя оксида меди (в растворах с низким значением pH) может проходить диспропорционирование ионов Cu^+ с

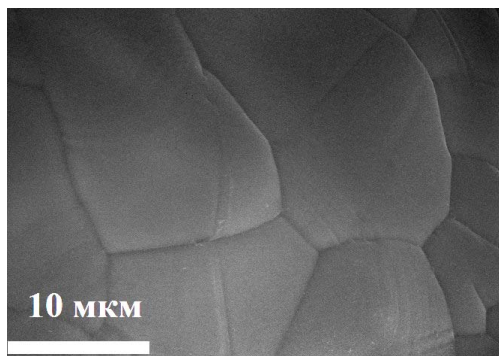


Рис. 5. СЭМ-фото поверхности свежеприготовленного медного катализатора

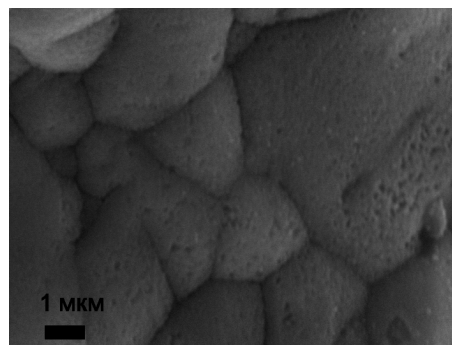


Рис. 6. СЭМ-фото поверхности медного катализатора после его участия в процессе озонирования, начальная концентрация щавелевой кислоты $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, сушка под вакуумом

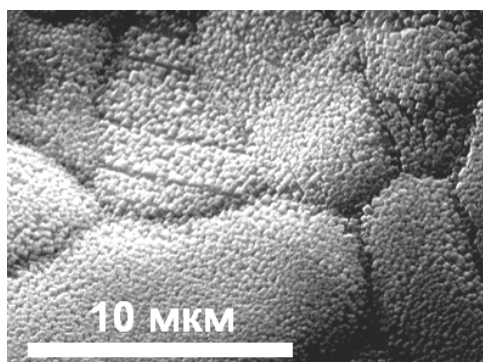
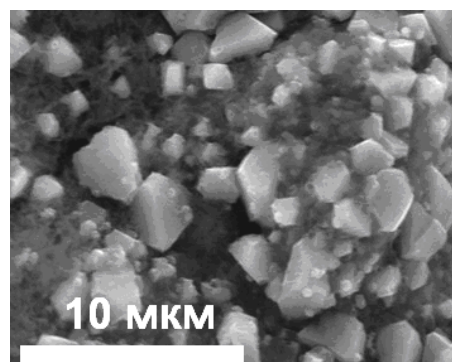
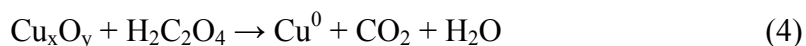


Рис. 7. СЭМ-фото поверхности высокопористой ячеистой меди после ее участия в процессе озонирования: (а) начальная концентрация щавелевой кислоты $1 \cdot 10^{-3}$ М, сушка на воздухе; (б) начальная концентрация щавелевой кислоты $1 \cdot 10^{-2}$ М, сушка на воздухе



Во-вторых, можно предположить, что в процессе озонирования происходит последовательное окисление и восстановление поверхностного слоя.

То есть, механизм каталитического процесса может включать две стадии: окисление поверхностного слоя меди озоном с образованием оксидной пленки и восстановление этого слоя до металлической меди в процессе окисления щавелевой кислоты с образованием CO_2 и H_2O (схематично реакции 3 и 4).



О возможности такого окислительно-восстановительного процесса можно также судить по данным спектроскопии диффузного отражения (рис. 4).

Анализируя эти спектры можно сказать, что после взаимодействия с озоном происходит образование поверхностных оксидов меди, которые и до этого присутствовали в системе, но в меньших количествах (минимум отражения (максимум поглощения) в области 430-450 нм на спектре 2 по сравнению со спектром 1). При этом окраска образцов из медной переходит в коричневую – окраску оксидов меди, образовавшихся на поверхности.

После контакта со щавелевой кислотой (спектр 3, поглощение в области 550-590 нм характерно для чистой металлической меди [17]) наблюдается обратное изменение окраски образцов, обусловленное, как уже отмечалось выше, диспропорционированием ионов меди (I) или восстановлением оксидов меди щавелевой кислотой с образованием металлической меди. То есть, обратимое окисление/восстановление металлической меди на поверхности катализа-

тора может обуславливать разложение щавелевой кислоты в воде в присутствии озона (схема процесса представлена реакциями 3 и 4).

Следует отметить, что окисление/восстановление оксида меди до $\text{Cu}(0)$ и Cu_2O , а также выщелачивание CuO с выходом в раствор ионов меди наблюдалось при проведении фотокалитического процесса получения водорода в системе TiO_2/CuO – водный раствор метанола [18].

Таким образом, окисление органических загрязнителей озоном в присутствии высокопористой ячеистой меди может протекать по окислительно-восстановительному механизму (механизм Марса-Ван-Кревелена [19]) с участием поверхностных оксидов меди (см. схематично реакции 3 и 4).

Заключение

Показано, что в отсутствие постоянного поступления газовой смеси в реактор интенсивность процесса каталитического окисления щавелевой кислоты снижается. Возможно, растворение озона лимитирует скорость процесса или для успешной его реализации необходимо присутствие газообразного озона и/или одновременный его контакт с жидкой и/или твердой фазой. Показано, что степень удаления щавелевой кислоты зависит от pH раствора, а именно, при высоких значениях pH убыль загрязнителя выше. Каталитическая активность высокопористой ячеистой меди не связана с выходом ионов Cu^{2+} в раствор и их последующим взаимодействием с загрязнителем.

Суммируя все представленные выше результаты можно заключить, что разложение органических загрязнителей озоном в присутствии высокопористой ячеистой меди может протекать по окислительно-восстановительному механизму (механизм Марса-Ван-Кревелена) с участием поверхностных оксидов меди, образующихся при взаимодействии озона с поверхностью катализатора.

Выводы

1. Палладий и олово, вводимые в состав высокопористой ячеистой меди на стадии синтеза, не определяют ее каталитическую активность. Кислород в отсутствие озона в условиях эксперимента не принимает участия в процессе каталитического окисления щавелевой кислоты.
2. Для наиболее эффективной реализации процесса окисления щавелевой кислоты озоном в присутствии катализатора необходимо обеспечить максимальную площадь контакта газовой фазы с жидкой и, возможно, твердой, фазой. Основной механизм действия медного катализатора не связан с выходом в раствор ионов меди(II) и их последующим взаимодействием с загрязнителем.
3. Поверхность катализатора участвует в процессе окисления щавелевой кислоты; предполагается, что процесс протекает по окислительно-восстановительному механизму (механизм Марса-Ван-Кревелена) с участием поверхностных оксидов меди, образующихся при взаимодействии озона с поверхностью катализатора.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность Химико-аналитическому и Томскому материаловедческому центру коллективного пользования Томского государственного университета за предоставленную возможность использования современного научного оборудования. Работа выполняется при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК №П157 от 2.04.2010).

Литература

- [1] Васенин И.М., Глазунов А.А., Шрагер Э.Р., Нариманов Р.К., Кулюкин В.М. Математическая модель озонирования воды. *Известия высших учебных заведений: физика*. **2004**. №10. 19с.
- [2] Wu J., Wu Ch., Ma H., Chang Ch. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere*. **2004**. Vol.54. 998p.
- [3] Kasprzyk-Hordern B., Ziolek M., Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2003**. Vol. 46. P.639-669. Jacek Nawrocki, Barbara Kasprzyk-Hordern The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2010**. Vol.99. P.27-42.
- [4] Анциферов В.Н., Камелин В.В. Научные и технологические основы получения высокопористых ячеистых металлов и сплавов. *Пермь: Изд-во ПГТУ*. **1997**. С.6-23.
- [5] Изаак Т.И., Мокроусов Г.М., Шабалина А.В. Способ очистки воды от органических загрязнителей озоном в присутствии катализатора. *Патент RU 2394777 C1 по заявке № 2009110635 от 23.03.2009, зарегистр. 20 июля 2010*.
- [6] Wu Qin, Xin Li, Jingyao Qi Experimental and Theoretical Investigation of the Catalytic Ozonation on the Surface of NiO-CuO Nanoparticles. *Langmuir*. **2009**. Vol.25 (14). P.8001-8011.
- [7] Zhao L., Zhizhong S., Jun M. Enhancement Mechanism of Heterogeneous Catalytic Ozonation by Cordierite-Supported Copper for the Degradation of Nitrobenzene in Aqueous Solution. *Environ. Sci. Technol.* **2009**. Vol.43. P.2047-2053.
- [8] Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. *Л.: Химия*. **1977**. С.51-70.
- [9] Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R. A TiO₂/Al₂O₃ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2004**. Vol.47. P.101-109.
- [10] Beltrán F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2002**. Vol.39. P.221-231.
- [11] Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2010**. Vol.99. P.27-42.
- [12] Bhargava S.K., Tardio J., Prasad J., Folger K., Akolekar D.B., Grocott S.C. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**. Vol.45. P.1221-1258.
- [13] Lefevre G., Walcarius A., Ehrhardt J.-J., Bessiere J. Sorption of Iodide on Cuprite (Cu₂O). *Langmuir*. **2000**. Vol.16. P.4519-4527.
- [14] Majima H., Awakura Y., Enami K., Ueshima K., Hirato T. Kinetic Study of the Dissolution of Cuprite in Oxyacid Solutions. *Metallurgical transactions B*. **1989**. Vol.20. P.573-580.
- [15] Korshunov A., Heyrovsk M. Electrochemical behavior of copper metal core/oxide shell ultra-fine particles on mercury electrodes in aqueous dispersions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2009**. Vol.629. P.23-29.
- [16] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. *М.: Химия*. **1989**. 453с.
- [17] Surovoi E.P., Borisova N.V., Govorina S.P., Bugarer L.N. Corrosion of Nanosize Copper Films in the Ammonia Atmosphere. *Tomsk: Materials of 10th International conference on modification of materials with particle beams and plasma flows*. **2010**. 296p.
- [18] Shiping Xu, Darren Delai Sun. Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO. *International journal of hydrogen energy*. **2009**. Vol.34. P.6096-6104.
- [19] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. *М: Академкнига*. **2004**. С.352-354.