

УДК 66.099.5

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

© 2023 г. М. М. Фидченко<sup>а</sup>, \*, М. Б. Алехина<sup>а</sup>, А. Н. Безносюк<sup>а</sup>,  
А. Д. Варнавская<sup>а</sup>, Е. В. Мищенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: fidchenkomm@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 24.01.2023 г.

Разработаны и исследованы образцы углеродно-минерального катализатора на основе природной глины и шинной крошки для реакции окислительного разложения неионогенных поверхностно активных веществ пероксидом водорода в сточных водах. Содержание железа в образцах варьировало в диапазоне 2.3–3.9 мас. %. Изучено влияние температуры пиролиза образцов в интервале 350–800°C на изменение текстурных характеристик, количество и тип кислотных центров на поверхности, а также  $\zeta$  (дзета)-потенциала коллоидных систем на основе приготовленных образцов. При использовании модельных растворов в статических и динамических условиях исследовано влияние температуры пиролиза образцов на каталитические свойства в реакции окислительного разложения  $H_2O_2$  и неионогенного поверхностно активного вещества (НПАВ) неонол АФ<sub>9</sub>-10 пероксидом водорода. Наилучший результат по окислению неонол АФ 9-10 пероксидом водорода был получен в присутствии образца углеродно-минерального катализатора, прокаленного при 650°C.

**Ключевые слова:** природный алюмосиликат, шинная крошка, углеродно-минеральный катализатор, окислительное разложение, очистка сточных вод, пероксид водорода, неонол АФ 9-10

**DOI:** 10.31857/S0453881123030036, **EDN:** FXRRTJ

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разнообразные органические соединения, в том числе синтетические поверхностно активные вещества (ПАВ), представляют наиболее массовые виды загрязнения промышленных сточных вод. Объем мирового производства ПАВ оценивают в 2–3 кг на человека в год [1–5]. Вместе со сточными водами основное количество синтезируемых ПАВ попадает в водоемы. Острота проблемы загрязнений водоемов неионогенными ПАВ (НПАВ) вызвана их низкой величиной ПДК (0.1 мг/л) [6] и, соответственно, требует постоянных поисков их эффективной утилизации.

**Сокращения и обозначения:** ПАВ – поверхностно активные вещества; НПАВ – неионогенное поверхностно активное вещество; ОМС – органоминеральный сорбент; УМК – углеродно-минеральный катализатор; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ТПД – термопрограммированная десорбция.

Для очистки вод, загрязненных органическими примесями, можно применять каталитическое окисление органических веществ до диоксида углерода и воды. Этот метод эффективен и относительно прост в реализации, а использование в качестве окислителя пероксида водорода позволило бы проводить процесс при атмосферном давлении и температуре до 100°C [7, 8]. Пероксид водорода при каталитическом разложении разлагается на воду и кислород, что делает его более экологически чистым окислителем по сравнению с озоном.

Среди реагентов, применяемых для окисления наиболее токсичных и устойчивых загрязнителей, хорошо зарекомендовал себя реактив Фентона – каталитическая система на основе пероксида водорода в сочетании с ионами железа(II) [7]. Однако гомогенные катализаторы селективного окисления, как правило, обладают высокой ак-

тивностью и селективностью, но низкой продуктивностью, что вызвано деградацией каталитического центра в окислительной среде [8]. Кроме того, существуют проблемы, связанные с отделением ионов металла после процесса очистки сточных вод, что требует дополнительных стадий разделения, увеличивающих стоимость процесса в целом [8, 9].

Для практического применения наиболее удобны гетерогенные катализаторы Фентона, представляющие из себя соединения железа, нанесенные на разные носители. Такие катализаторы легко отделяются от реакционной среды и работают в более широком диапазоне pH, чем их гомогенные аналоги [9, 10]. В качестве носителей для катализаторов окисления в водных растворах могут использоваться цеолиты, оксиды алюминия и кремния, активированные угли и глины [11–16].

Соединения железа, марганца, меди, церия, кобальта, серебра проявляют высокую активность в реакциях разложения пероксида водорода на активные ОН-радикалы [12–20].

Глинистые минералы, содержащие в своем составе железо, являются одними из перспективных материалов для их применения в качестве катализаторов окислительного разложения органических примесей пероксидом водорода в сточных водах [21]. Большой интерес для использования в качестве сорбентов и носителей катализаторов окислительного разложения органических веществ пероксидом водорода вызывают гидрофобизированные углеродно-минеральные материалы на основе природных минералов [22–24]. Основные требования к гидрофобизатору: хорошая адгезия к материалу, равномерное распределение на поверхности матрицы, отсутствие вымывания активных компонентов в раствор при эксплуатации. В [22] представлены результаты по гидрофобизации бентонита с помощью продукта пиролиза нефтяного горючего сланца; полученные материалы предлагаются для адсорбции нефтепродуктов из водных сред. В аналитическом обзоре [23] рассмотрены результаты исследований сорбентов на основе глины и природных цеолитов, приготовленных путем модифицирования различными органическими соединениями (ПАВ, полимерными и олигомерными модификаторами). Основными задачами в этой области являются разработка способов модифицирования минералов для придания им гидрофобных свойств и получение органоинеральных сорбентов (ОМС). К способам модифицирования минералов относятся: адсорбция органического модификатора, ионный обмен катионов минерала на органические катионы модификатора, связывание неорганических и органических анионов

(в основном на кристаллических гранях носителя), реакции с кислотами и др. [23]. В качестве модификаторов используют преимущественно катионные ПАВ. Обобщение данных по модифицированию минералов ПАВами различных типов показывает, что степень удерживания модификаторов на минеральной поверхности возрастает в ряду: аПАВ < нПАВ < < кПАВ [23]. В качестве полимерных модификаторов применяют полиолефины, полистирол, полиметилметакрилат, полисахариды и др. Модифицирование полиолефинами проводят путем сплавления при интенсивном перемешивании или полимеризации на минерале, предварительно обработанном кПАВ, обладающем свойствами катализатора полимеризации, либо путем пропитки водным раствором смеси органического полимера и катализатора полимеризации с последующей термообработкой [23]. К недостаткам ОМС относится сравнительно высокая цена, определяемая дороговизной органических модификаторов, а также недостаточный уровень исследований механизмов сорбции на таких ОМС.

В качестве гидрофобизатора можно использовать дешевые материалы и отходы, такие как шинная крошка. Экологическая проблема утилизации изношенных автомобильных шин остро стоит в большинстве стран мира. В настоящее время изношенные автомобильные покрышки перерабатываются в больших количествах в резиновую крошку или резиновую пыль. Однако именно конечная стадия применения полученной крошки является камнем преткновения экономически эффективного решения вопроса рециклинга резиновых отходов. В работе [24] показана возможность использования резиновой крошки в качестве сорбента для очистки воды от нефтепродуктов.

Шинная крошка имеет в своем составе около 90 мас. % углерода, что делает ее потенциальным сырьем для модифицирования углеродом поверхности катализаторов минеральной природы.

Целью настоящей работы являлось получение железосодержащих углеродно-минеральных катализаторов на базе природной глины и шинной крошки и исследование их свойств в реакции окисления пероксидом водорода органических примесей, содержащихся в водных растворах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для синтеза катализатора была использована желтая монтмориллонитовая глина Боршевского месторождения Калужской области. Она представляла собой измельченный порошок фракцией 0.5–0.25 мм. По данным

ФГУП “ЦНИИГеолнеруд” [25] минеральный состав глины характеризуется содержанием (мас. %): монтмориллонита до 65%, палыгорскита до 61%, каолинита до 50%, гидрослюда до 14%. Содержание акцессорных минералов: кварц до 53% (от общего количества минералов), кальцит до 46%, полевые шпаты до 3%, гетит до 46%, в единичных пробах: доломит – 8% и лепидокрокит – 10%.

Для гидрофобизации глины применяли шинную крошку – продукт переработки автомобильной резины, торговая марка РД-0.5, изготовитель ОАО “ЧРЗ” (Московская область, г. Чехов).

Общая схема приготовления гранулированных углеродно-минеральных катализаторов (УМК) предусматривала тонкое измельчение глины (размер частиц < 0.25 мм после сушки при 105°C до постоянной массы), смешение глины и шинной крошки (размер частиц – 0.5–1 мм) в соотношении 75 : 25, формование смеси с помощью экструдера с добавлением необходимого количества дистиллированной воды, получение цилиндрических гранул размером 0.5/1 см (диаметр/высота), сушку гранул при 105°C до постоянной массы для придания материалу прочности. После просушки гранулы нарезали на частицы длиной 0.5 см. Далее формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу. Пиролиз гранул осуществляли в кварцевом реакторе, снабженном электрической спиралью и теплоизоляцией. Навеску материала помещали в реактор на перфорированную перегородку в зону устойчивой температуры, контролируемой хромель-алюмелевой термопарой. Конденсат собирали в приемник жидких продуктов. Образующиеся в процессе пиролиза парогазовые продукты отводили из реакционного объема в систему конденсации, состоящую из водяного холодильника, склянки Дрекселя с дистиллированной водой и газометра.

После пиролиза определяли механическую прочность гранул на раздавливание с помощью лабораторного пресса ТТ-03 (“Minipress”, Китай). Она в среднем составляла  $150 \pm 3$  кг/см<sup>2</sup>.

Для изучения влияния температуры пиролиза на каталитические свойства материала было синтезировано 10 образцов УМК с разным значением температуры пиролиза в диапазоне 350–800°C с шагом 50°C; продолжительность нагревания – 1 ч, продолжительность выдержки при заданной температуре – 1 ч.

Элементный анализ исходной глины, шинной крошки и образцов УМК на их основе был выполнен в Центре коллективного пользования (ЦКП) имени Д.И. Менделеева на сканирующем электронном микроскопе JEOL1610LV (“JEOL”, Япония) с энергодисперсионным спектрометром

для электронно-зондового микроанализа SSDX-Max Inca Energy. Результирующее значение было получено путем усреднения результатов, снятых с трех точек на поверхности материала.

Эксперименты по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота при 77 К на исходной глине и образцах УМК проводили на объемно-метрической установке ASAP 2020 MP (“Micromeritics Instrument Corp.”, США) в ЦКП им. Д.И. Менделеева. Перед измерением изотерм осуществляли дегазацию образцов в два этапа: первый этап – при температуре 100°C в течение 30 мин при остаточном давлении не более 0.5 мм рт. ст., второй этап – при температуре 300°C и остаточном давлении < 0.5 мм рт. ст. в течение 12 ч. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ. Суммарный объем микро- и мезопор ( $V_{\Sigma}$ ) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления  $P/P_0 = 0.995$ . Объем микропор ( $V_{\text{микро}}$ ) был определен по уравнению Дубинина–Астахова. Объем мезопор ( $V_{\text{мезо}}$ ) был определен как разность суммарного объема мезо- и микропор ( $V_{\Sigma}$ ) и объема микропор ( $V_{\text{микро}}$ ).

Кислотные свойства поверхности исходной глины и пиролизованных образцов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) предварительно адсорбированного аммиака. Анализы выполнены в Ивановском ГХТУ на хемосорбционном анализаторе Хемосорб (“НЕОСИБ”, Новосибирск, Россия). Образцы после взвешивания предварительно подготавливали: предварительную продувку осуществляли при 100–150°C, а насыщение аммиаком – при комнатной температуре. Газ-носитель – He, температура – 20–800°C, скорость нагрева – 10 град/мин.

Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах находили по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков [26, 27], точность его определения газохроматографическим методом составляет  $\pm 5\%$ . Количество кислотных центров  $N_i$  (единица активных центров/м<sup>2</sup>), распределенных по соответствующим максимумам термодесорбционных пиков  $T_j$ , рассчитывали из значений площади под десорбционными кривыми по формуле (1):

$$N_i = \frac{6.02 \times 10^{23} S(T_j) V}{22400 S_{уд} \Sigma S(T_j) m}, \quad (1)$$

где  $6.02 \times 10^{23}$  – число Авогадро;  $S(T_j)$  – площадь под соответствующим максимумом на термодесорбционной кривой, мм<sup>2</sup>;  $S_{уд}$  – удельная поверхность образцов (вычисленная по уравнению БЭТ по изотермам адсорбции азота при 77 К для каж-

дого образца),  $m^2/g$ ;  $\Sigma S(T_j)$  – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой,  $mm^2$ ;  $m$  – масса навески исследуемого образца, г. Количество молей десорбированного аммиака вычисляли как  $V/22400$ , где  $V$  – десорбированный объем аммиака (мл, НТД);

Определение значений  $\zeta$ -потенциала коллоидных систем УМК проводили с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano ZS (“Malvern Instruments Ltd.”, Великобритания) при температуре  $25^\circ C$ . Перед анализом гранулы образцов измельчали в ступке и отсеивали фракции с размером частиц  $0.1–0.05$  мм и менее  $0.05$  мм. Затем готовили суспензии с концентрацией УМК  $1$  г/л. Перед началом измерения суспензии выдерживали в течение суток для установления фазового равновесия. Измерения проводили 3–6 раз до получения сходящихся результатов. Ошибка опыта составила  $2.2\%$ .

В качестве объекта окисления было выбрано НПАВ торговой марки Неонол АФ 9-10. НПАВ представляет собой оксиэтилированный нонил-фенол [28] и имеет структурную формулу, представленную на схеме 1.

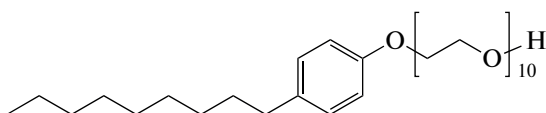


Схема 1. Структурная формула Неонол АФ 9-10.

В экспериментах использовали образцы глины и УМК с размером частиц  $0.5–1$  мм.

Модельный раствор для динамических экспериментов готовили следующим образом: навеску неонол  $100 \pm 0.002$  мг помещали в стеклянный стакан, приливали  $1.8$  л дистиллированной воды с

pH 10.1; pH дистиллированной воды доводили до значения 10.1 раствором NaOH с нормальностью 0.1. Добавляли  $6.7$  мл  $3$  мас. % пероксида водорода и доводили объем раствора до  $2$  л дистиллированной водой с pH 10.1. Таким образом, концентрация неонла в модельном растворе составляла  $50$  мг/л, концентрация пероксида водорода –  $100$  мг/л.

В динамическом режиме модельный раствор с помощью насоса пропускали через слой катализатора, находящийся в реакторе, с расходом  $W = 0.42 \pm 0.01$  л/ч в течение  $3$  ч. При этом каждые  $30$  мин в мерную колбу отбирали пробу объемом  $100$  мл и охлаждали ее под струей холодной воды до  $20^\circ C$ . Охлажденную пробу перемещали в коническую колбу объемом  $250$  мл и находили содержание пероксида водорода по методике йодометрического титрования [29]. Ошибка определения остаточной концентрации  $H_2O_2$  составляла  $3\%$ . Концентрацию  $C_{остH_2O_2}$  (мг/л) рассчитывали по формуле:

$$C_{остH_2O_2} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} N_{Na_2S_2O_3} f_{H_2O_2} \times 1000}{V_{пробы}}, \quad (2)$$

где  $V_{пробы}$  – объем пробы раствора, содержащего пероксид водорода, мл;  $V_{Na_2S_2O_3}$  – объем раствора тиосульфата натрия, ушедший на титрование, мл;  $N_{Na_2S_2O_3}$  – нормальность раствора тиосульфата натрия, моль-экв/л;  $f_{H_2O_2}$  – фактор эквивалентности пероксида водорода, который равен  $17$ .

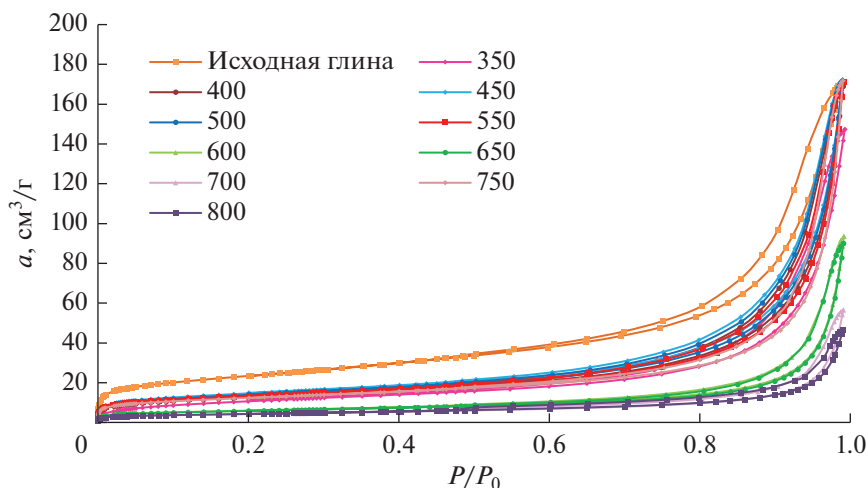
Степень разложения  $H_2O_2$  рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{исхH_2O_2} - C_{остH_2O_2}}{C_{исхH_2O_2}} \times 100\%, \quad (3)$$

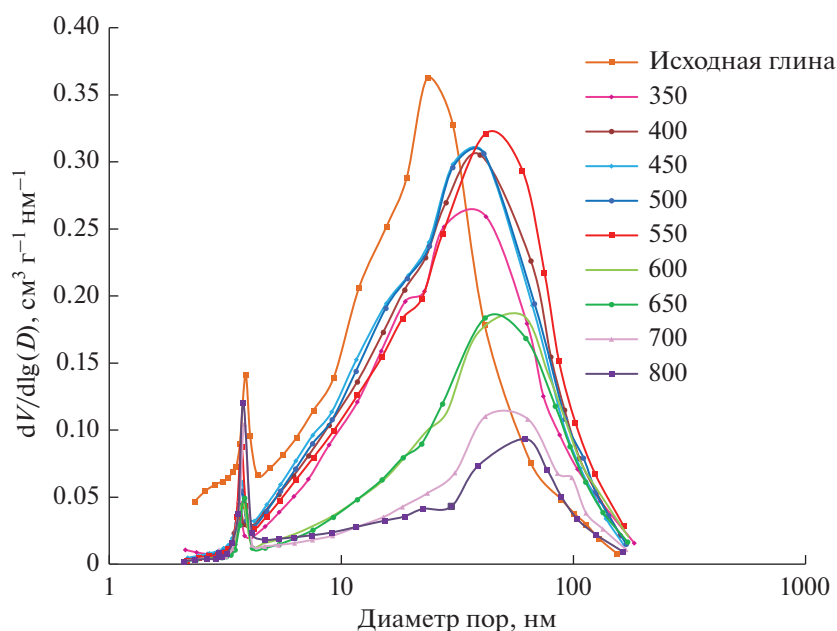
Таблица 1. Элементный состав образцов УМК

| Элементный состав, мас. % | Температура пиролиза образца, $^\circ C$ |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           | 350                                      | 400   | 450   | 500   | 550   | 600   | 650   | 700   | 750   | 800   |
| C                         | 30.59                                    | 24.94 | 33.79 | 17.54 | 28.43 | 31.34 | 43.80 | 29.62 | 33.50 | 47.77 |
| O                         | 44.80                                    | 44.99 | 41.28 | 48.55 | 42.47 | 42.07 | 35.84 | 42.16 | 40.02 | 32.51 |
| Mg                        | 2.03                                     | 2.37  | 2.02  | 3.34  | 2.38  | 2.12  | 1.42  | 2.31  | 2.05  | 1.60  |
| Al                        | 3.56                                     | 4.34  | 3.45  | 4.82  | 3.91  | 3.46  | 2.71  | 3.82  | 3.66  | 2.55  |
| Si                        | 13.46                                    | 16.65 | 13.43 | 18.40 | 15.51 | 13.01 | 10.54 | 15.21 | 13.63 | 9.71  |
| S                         | 0.37                                     | 0.28  | 0.48  | 0.20  | 0.39  | 0.46  | 0.37  | 0.17  | 0.42  | 0.39  |
| K                         | 0.93                                     | 1.00  | 0.85  | 1.13  | 0.99  | 0.83  | 0.60  | 0.93  | 1.04  | 0.65  |
| Ca                        | 0.80                                     | 1.29  | 0.95  | 1.72  | 1.49  | 3.23  | 1.56  | 2.22  | 2.06  | 2.36  |
| Fe                        | 2.77                                     | 3.38  | 2.76  | 3.91  | 3.81  | 3.09  | 2.54  | 2.99  | 3.07  | 2.35  |
| Zn                        | 0.69                                     | 0.78  | 1.00  | 0.40  | 0.62  | 0.38  | 0.62  | 0.34  | 0.54  | 0.12  |
| Na                        | —                                        | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 0.23  | —     | —     |

Прочерки означают, что соответствующий элемент в составе образцов не обнаружен.



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции–десорбции азота при  $-196^{\circ}\text{C}$  для исходной глины и образцов УМК, пиролизованных при различных значениях температуры.



**Рис. 2.** Дифференциальные кривые распределения объемов пор по их диаметрам для исходной глины и образцов УМК.

где  $C_{\text{исхH}_2\text{O}_2}$  и  $C_{\text{остH}_2\text{O}_2}$  — начальная и остаточная концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе.

Остаточное содержание НПАВ Неонол АФ 9-10 в водном растворе находили с помощью спектрофотометра Specord M40 (“Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH”, Германия) в кюветках с длиной оптического пути 1 см при длине волны  $\lambda = 272$  нм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Ошибка определения составляла 15%. Перед измерением остаточного содержания неонولا АФ 9-10 после

его окисления пероксидом водорода проводили йодометрический анализ на содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты элементного анализа, в состав исходной монтмориллонитовой глины входили (мас. %): 10.28 С; 51.56 О; 2.94 Mg; 5.32 Al; 18.67 Si; 1.44 К; 1.80 Са и 7.82 Fe. Шинная крошка содержала (мас. %): 89.44 С; 6.97 О; 0.10 Al; 10.31 Si; 1.22 S и 2.00 Zn. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа полученных

**Таблица 2.** Текстуальные характеристики исходной глины и образцов УМК, пиролизированных при различных значениях температуры

| Образец        | $S_{уд}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | $V_{\Sigma}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $V_{мезо}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $V_{микро}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г |
|----------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Исходная глина | 83.7                            | 0.24                                 | 0.21                               | 0.03                                |
| УМК-350        | 39.9                            | 0.21                                 | 0.19                               | 0.02                                |
| УМК-400        | 45.3                            | 0.24                                 | 0.22                               | 0.02                                |
| УМК-450        | 52.2                            | 0.24                                 | 0.22                               | 0.02                                |
| УМК-500        | 49.6                            | 0.24                                 | 0.22                               | 0.02                                |
| УМК-550        | 47.3                            | 0.24                                 | 0.22                               | 0.02                                |
| УМК-600        | 21.2                            | 0.13                                 | 0.12                               | 0.01                                |
| УМК-650        | 20.6                            | 0.13                                 | 0.12                               | 0.01                                |
| УМК-700        | 14.8                            | 0.08                                 | 0.07                               | 0.01                                |
| УМК-750        | 44.0                            | 0.24                                 | 0.22                               | 0.02                                |
| УМК-800        | 15.2                            | 0.06                                 | 0.05                               | 0.01                                |

образцов УМК, отличающихся значениями температуры пиролиза.

Далее по тексту образцы были маркированы как УМК-350, УМК-400 и т.д.

Из представленных данных следует, что в состав исходной глины входило 7.82 мас. % Fe, тогда как пиролизированные образцы включали железо в количестве 2.35–3.91 мас. %. Разброс данных по содержанию углерода в образцах УМК объясняется, по-видимому, тем, что углерод распределялся по поверхности глины неравномерно.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота при –196°С на образцах исходной

глины и УМК, пиролизированных при различных значениях температуры.

На рис. 2 показаны дифференциальные кривые распределения объемов пор по диаметрам.

Текстуальные характеристики глины и образцов УМК, рассчитанные на основании изотерм адсорбции, представлены в табл. 2.

Данные, приведенные на рис. 1 и 2 и табл. 2, свидетельствуют об уменьшении удельной поверхности материалов и объема пор с повышением температуры пиролиза образцов по сравнению с исходной глиной. Объем микропор как у исходной глины, так и у образцов УМК незначителен. Таким образом, объекты исследования имеют мезопористую структуру, причем диаметры сорбирующих пор у глины и у УМК составляют 3–4 нм (узкие пики на рис. 2) и 10–100 нм (широкие пики на рис. 2). Существенные отличия в значениях объема мезопор проявляются после пиролиза гранул при температурах >600°С (исключением был образец УМК-750). Причиной снижения объема мезопор, очевидно, является отложение пироуглерода в мезопорах.

Общую поверхностную кислотность исходной глины и образцов УМК определяли по адсорбции NH<sub>3</sub>. На рис. 3 приведены термосорбционные профили NH<sub>3</sub> для исходной глины и образцов УМК, снятые при скорости нагрева материала 10 град/мин. Площади пиков на термодесорбграммах пропорциональны концентрации десорбируемого NH<sub>3</sub>. Принимая, что на одном центре сорбируется одна молекула аммиака, оценивали общую концентрацию кислотных центров и их распределение [26, 27, 30–33]. Установлено, что в

**Таблица 3.** Кислотные свойства образцов исходной глины и УМК

| Образец        | Количество десорбированного NH <sub>3</sub> , единиц/м <sup>2</sup> |                                                                 |                                                          |                                        |
|----------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|
|                | слабые кислотные центры<br>( $T_1$ , $T_2$ , 100–200°С)             | кислотные центры умеренной силы<br>( $T_3$ – $T_6$ , 200–375°С) | сильные кислотные центры<br>( $T_7$ – $T_{10}$ , >400°С) | суммарное количество кислотных центров |
| Исходная глина | $23.5 \times 10^{16}$                                               | $4.01 \times 10^{16}$                                           | $2.32 \times 10^{18}$                                    | $2.70 \times 10^{18}$                  |
| УМК-450        | $4.14 \times 10^{16}$                                               | $8.0 \times 10^{16}$                                            | $6.70 \times 10^{18}$                                    | $6.82 \times 10^{18}$                  |
| УМК-500        | $4.07 \times 10^{16}$                                               | $5.20 \times 10^{16}$                                           | $1.88 \times 10^{18}$                                    | $1.97 \times 10^{18}$                  |
| УМК-550        | $3.61 \times 10^{16}$                                               | $5.2 \times 10^{16}$                                            | $1.55 \times 10^{18}$                                    | $1.65 \times 10^{18}$                  |
| УМК-600        | $0.99 \times 10^{16}$                                               | $12.77 \times 10^{16}$                                          | $3.03 \times 10^{18}$                                    | $3.16 \times 10^{18}$                  |
| УМК-650        | $6.35 \times 10^{16}$                                               | $7.30 \times 10^{16}$                                           | $2.43 \times 10^{18}$                                    | $2.57 \times 10^{18}$                  |
| УМК-700        | $0.93 \times 10^{16}$                                               | $20.03 \times 10^{16}$                                          | $2.41 \times 10^{18}$                                    | $2.63 \times 10^{18}$                  |
| УМК-750        | $2.94 \times 10^{16}$                                               | $6.75 \times 10^{16}$                                           | $3.81 \times 10^{18}$                                    | $3.90 \times 10^{18}$                  |
| УМК-800        | $0.19 \times 10^{16}$                                               | $23.07 \times 10^{16}$                                          | $1.05 \times 10^{18}$                                    | $1.29 \times 10^{18}$                  |

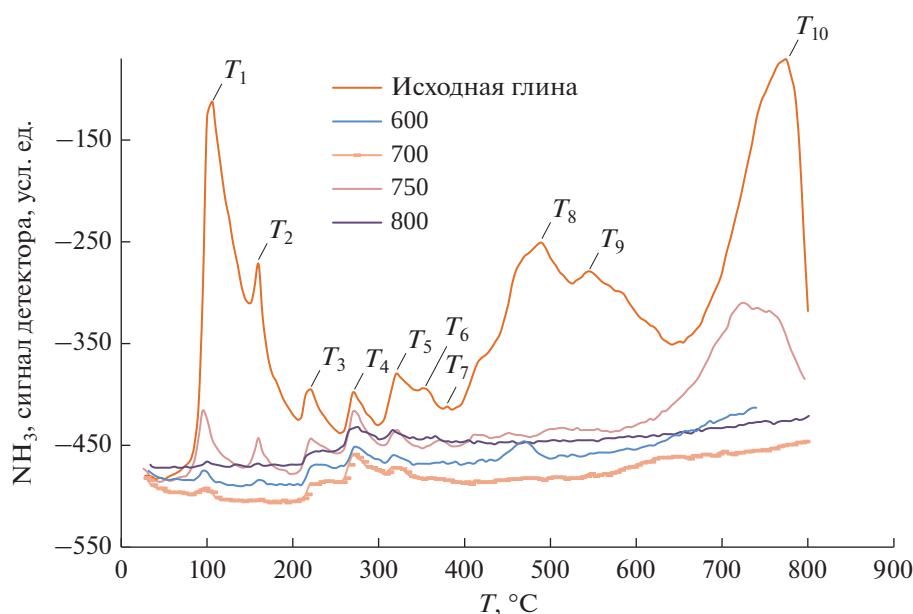


Рис. 3. Термосорбционные профили  $\text{NH}_3$  для исходной глины и образцов УМК.

ТПД-профилях аммиака, десорбированного с поверхности исходной глины и образцов УМК, присутствуют 10 десорбционных температурных максимумов ( $T_1$ – $T_{10}$ ). Условно их можно ранжировать как соответствующие слабым кислотным ( $T_1$ ,  $T_2$ ), умеренно кислотным ( $T_3$ – $T_6$ ) и сильным кислотным центрам ( $T_7$ – $T_{10}$ ). При этом для исходной глины и всех исследованных образцов десорбция газа полностью завершалась при достижении температуры в реакторе  $800^\circ\text{C}$ .

В табл. 3 приведены результаты исследования кислотных свойств исходной глины и образцов УМК. Видно, что образец УМК-450, пиролизированный при  $450^\circ\text{C}$ , обладает наибольшим суммарным количеством кислотных центров, тогда как у УМК-500, УМК-550 и УМК-650 оно несколько ниже, чем у исходной глины. Наименьшее суммарное количество кислотных центров у образца УМК-800. Концентрации сильных кислотных центров у исходной глины и пиролизированных образцов отличаются незначительно за исключением УМК-450. Образцы УМК, пироли-

зованные при  $600$ – $750^\circ\text{C}$ , содержат большее количество сильных кислотных центров по сравнению с исходной глиной. Содержание слабых кислотных центров у образцов УМК на порядок ниже, чем у исходной глины, а умеренно кислотных центров – в 1.5–5 раз выше.

Результаты измерения  $\zeta$ -потенциала коллоидных систем на основе УМК приведены в табл. 4. Видно, что влияние размера фракции на значение  $\zeta$ -потенциала исследуемой системы незначительно. Для образца, пиролизированного при  $650^\circ\text{C}$ , наблюдается резкий скачок значений  $\zeta$ -потенциала. Как следует из полученных данных, исследуемый УМК-650 образует стабильный коллоидный раствор, частицы которого обладают высокозаряженной поверхностью. Отрицательный заряд может свидетельствовать о наличии на поверхности УМК карбоксильных групп [34, 35]. Коллоидные системы, образованные другими образцами, неустойчивы.

В табл. 5 представлены результаты экспериментов по разложению пероксида водорода в

Таблица 4. Значение  $\zeta$ -потенциала коллоидных систем УМК

| Фракция<br>УМК, мм | Значение $\zeta$ -потенциала, мВ       |       |       |       |        |        |        |       |       |        |
|--------------------|----------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
|                    | температура пиролиза, $^\circ\text{C}$ |       |       |       |        |        |        |       |       |        |
|                    | 350                                    | 400   | 450   | 500   | 550    | 600    | 650    | 700   | 750   | 800    |
| 0.1–0.05           | –11.33                                 | –8.65 | –6.55 | –6.43 | –16.90 | –24.60 | –33.97 | –3.68 | –6.79 | –8.05  |
| < 0.05             | –9.51                                  | –8.17 | –8.20 | –6.85 | –13.20 | –21.80 | –29.23 | –4.93 | –8.63 | –11.02 |

**Таблица 5.** Результаты опытов по разложению пероксида водорода на УМК и образцах глины, отожженных при 650–750°C\*

| Образец        | Температура пиролиза, °C | Объем раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мл | Остаточное количество H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мг/л | Степень разложения H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , % |
|----------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Исходная глина | 650                      | 7.5                                                               | 127.5                                                      | 15                                                   |
| Исходная глина | 700                      | 7.4                                                               | 125.8                                                      | 16                                                   |
| Исходная глина | 750                      | 7.0                                                               | 119.0                                                      | 21                                                   |
| УМК            | 650                      | 4.8                                                               | 81.6                                                       | 45                                                   |
| УМК            | 700                      | 2.8                                                               | 47.6                                                       | 68                                                   |
| УМК            | 750                      | 2.6                                                               | 44.2                                                       | 70                                                   |

\* Условия процесса:  $C_{\text{исхH}_2\text{O}_2} = 150$  мг/л, pH 10; N p-ра Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.05 г-экв/л,  $V_{\text{пробы}} = 50$  мл,  $m_{\text{образца}} = 0.1$  г, 1 ч, 70°C.

**Таблица 6.** Остаточная концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> после окислительного разложения модельного раствора НПАВ на образцах УМК в динамическом режиме\*

| Температура<br>пиролиза образцов<br>УМК, °С | Концентрация Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> после окислительного разложения НПАВ, мг/л |      |      |      | Степень<br>разложения Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub><br>за 30 мин<br>контакта, % |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|---------------------------------------------------------------------------------|
|                                             | периодичность отбора пробы после начала эксперимента, мин                             |      |      |      |                                                                                 |
|                                             | 0                                                                                     | 30   | 60   | 90   |                                                                                 |
| 350                                         | 100                                                                                   | 39.8 | 33.4 | 34.5 | 60                                                                              |
| 400                                         | 100                                                                                   | 39.8 | 33.4 | 33.4 | 60                                                                              |
| 450                                         | 100                                                                                   | 39.8 | 33.4 | 34.1 | 60                                                                              |
| 500                                         | 100                                                                                   | 39.8 | 39.8 | 40.3 | 60                                                                              |
| 550                                         | 100                                                                                   | 31.3 | 32.9 | 34.5 | 69                                                                              |
| 600                                         | 100                                                                                   | 30.1 | 31.4 | 33.4 | 70                                                                              |
| 650                                         | 100                                                                                   | 22.3 | 38.2 | 36.1 | 78                                                                              |
| 700                                         | 100                                                                                   | 45.1 | 51.0 | 57.3 | 55                                                                              |
| 750                                         | 100                                                                                   | 36.1 | 43.6 | 48.1 | 64                                                                              |
| 800                                         | 100                                                                                   | 59.7 | 72.7 | 67.4 | 40                                                                              |

Условия процесса:  $C_{\text{исхH}_2\text{O}_2} = 100$  мг/л, pH 10,  $C_{\text{ПАВ}} = 50$  мг/л,  $W = 0.42$  л/ч.

\* Степень разложения  $\text{H}_2\text{O}_2 = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$ .

присутствии УМК (соотношение глина/ШК = 75/25), пиролизованных при 650–750°C, и образцов исходной глины, отожженных в этом же температурном диапазоне, в статических условиях. Как видно из данных табл. 5, несмотря на то что в состав исходной глины входит 7.82 мас. % Fe, тогда как пиролизованные образцы содержат железо в количестве 2.35–3.91 мас. %, реакция разложения пероксида водорода на исходной глине протекает с меньшей эффективностью. За счет гидрофобизации природной глины углеродом из шинной крошки степень разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> увеличивается в 3 раза.

В табл. 6 приведены результаты определения остаточной концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> после окислитель-

ного разложения модельного раствора НПАВ на образцах УМК (температура пиролиза 350–800°C) в динамическом режиме ( $C_{\text{исхH}_2\text{O}_2} = 100$  мг/л, pH 10,  $C_{\text{ПАВ}} = 50$  мг/л,  $W = 0.42 \pm 0.01$  л/ч). Из данных табл. 6 следует, что каталитическое разложение пероксида водорода активно протекает в течение 30–60 мин после начала процесса. После 60 мин эксперимента концентрация пероксида водорода меняется незначительно. Лучшие показатели получены для УМК-600 и 650, худший – для УМК-800.

Результаты исследования окислительного разложения НПАВ неонол АФ 9-10 на УМК в динамическом режиме представлены в табл. 7. Видно, что наиболее эффективными в окислении НПАВ оказались образцы УМК, синтезированные при



Таблица 7. Концентрация НПАВ после его окислительного разложения на образцах УМК\*

| Температура<br>пиролиза<br>образцов<br>УМК, °С | Остаточная концентрация НПАВ, мг/л                        |       |       |       | Степень очистки<br>от НПАВ**, % |    |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------|----|
|                                                | периодичность отбора пробы после начала эксперимента, мин |       |       |       | время контакта, мин             |    |
|                                                | 0                                                         | 30    | 60    | 90    | 30                              | 60 |
| 350                                            | 50                                                        | 16.55 | 16.85 | 20.04 | 67                              | 66 |
| 400                                            | 50                                                        | 15.98 | 16.86 | 17.53 | 68                              | 66 |
| 450                                            | 50                                                        | 14.53 | 15.88 | 16.84 | 71                              | 68 |
| 500                                            | 50                                                        | 12.73 | 13.27 | 13.43 | 74                              | 73 |
| 550                                            | 50                                                        | 10.97 | 11.50 | 11.83 | 78                              | 77 |
| 600                                            | 50                                                        | 8.82  | 9.93  | 11.65 | 82                              | 80 |
| 650                                            | 50                                                        | 6.19  | 9.52  | 12.25 | 88                              | 81 |
| 700                                            | 50                                                        | 9.64  | 10.28 | 12.34 | 81                              | 79 |
| 750                                            | 50                                                        | 6.80  | 10.20 | 12.10 | 86                              | 80 |
| 800                                            | 50                                                        | 18.23 | 18.20 | 18.23 | 63                              | 64 |

\* Условия процесса: pH 10,  $C_{\text{исхH}_2\text{O}_2} = 100$  мг/л,  $C_{\text{ПАВ}} = 50$  мг/л,  $W = 0.42$  л/ч.

\*\* Степень очистки от НПАВ  $= \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$ .

650–750°C, степень разложения неонола АФ 9-10 за 30 мин составляет ~85%. Повышение остаточной концентрации неонола после 30 мин процесса окисления, вероятно, связано с накоплением на поверхности УМК адсорбированных продуктов его разложения, которые блокируют активные центры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе природной глины и шинной крошки синтезированы УМК, обладающие каталитической активностью в реакции окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода (на примере неонола АФ 9-10). Содержание углерода в пиролизированных образцах составило 30–40 мас. %, железа – 2.5–3.0 мас. %. Образцы характеризуются высоким суммарным содержанием кислотных центров, определенных методом ТПД аммиака.

Согласно результатам изучения текстурных характеристик глины и образцов УМК объекты исследования имели мезопористую структуру. Удельная поверхность глины – 84 м<sup>2</sup>/г, образцов УМК – 15–52 м<sup>2</sup>/г. Размер мезопор обеспечивал доступ к активным центрам катализатора как молекул окислителя, так и органического субстрата.

Результаты измерения ζ-потенциала коллоидных систем на основе УМК показали резкий скачок значений ζ-потенциала для образца, пиролизованного при 650°C. Этот образец также характеризуется высоким содержанием углерода на поверхности (44 мас. %), большим количеством сильных кислотных центров, чем у исходной глины, и лучшими каталитическими свойствами в разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и неонола АФ 9-10 в динамических условиях.

Рассматривая в совокупности все данные о свойствах образцов УМК в зависимости от температуры пиролиза, можно сделать заключение, что оптимальная температура пиролиза для получения УМК – 650°C.

Несмотря на то, что исходная глина содержала 7.82 мас. % Fe, тогда как пиролизированные образцы – 2.35–3.91 мас. % Fe, реакция разложения пероксида водорода на исходной глине протекала с меньшей эффективностью. За счет гидрофобизации природной глины углеродом из шинной крошки степень разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> увеличилась в 3 раза.

В процессе окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода в присутствии УМК, синтезированного при 650°C, степень раз-

ложения неонола составила ~90%, что может свидетельствовать о пригодности УМК для окислительного разложения органических примесей.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность профессору А.А. Ильину и профессору Н.Е. Гординой (ИГХТУ) за помощь, оказанную при анализе кислотных свойств образцов методом термопрограммированной десорбции аммиака и расшифровке полученных результатов.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. *Knepper T.P.* // *Compr. Anal. Chem.* 2003. V. 40. P. 966.
2. *Berge A., Cladiere M., Gasperi J., Coursimault A., Tassin B., Moilleron R.* // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2012. V. 19. № 9. P. 3798.
3. *Chena M., Tanga R., Fuc G.* // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 250–251. P. 115.
4. *Oswaldo J.P., Carbone S.* // *Toxicology.* 2013. V. 311. № 1–2. P. 41.
5. *Чанышев М.Д., Пустыльник В.О.* // *Биомедицинская химия.* 2012. Т. 59. № 3. С. 310.
6. СанПиН № 4630–88.
7. *Васильева И.А., Густылева Л.К., Самченко Н.А., Уколов А.И., Савельева Е.И.* // *Химическая безопасность.* 2019. Т. 3. № 2. С. 183.
8. *Холдеева О.А.* // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 5. С. 460.
9. *Zazo J.A.* // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 9295.
10. *Navalon S., Alvaro M., Garcia H.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2010. V. 99. P. 1.
11. *Phu N.H., Hoa T.T.K., Tan N.V., Thang H.V., Ha Ph.L.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2001. V. 34. № 4. P. 267.
12. *Liu Y., Sun D.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 143. P. 448.
13. *Liu T., You H., Chen Q.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162. P. 860.
14. *Quintanilla P.A., Fraile A.F., Casas J.A.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 146. P. 582.
15. *Tekbas M., Yatmaz H.C., Bektas N.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 115. № 3. P. 594.
16. *Katrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M.* // *Water Research.* 2003. V. 37. № 5. P. 1154.
17. *Costa R., Lelis M., Oliveira L., Fabris J.* // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 129. P. 171.
18. *Чумаков А.А., Котельников О.А., Слижов Ю.Г., Минова Т.С.* // *Вестник Южно-Уральского государственного университета.* 2018. Т. 10. № 4. С. 44.
19. *Рязанцев А.А.* // *Вестник Бурятского государственного университета.* 2016. С. 219.
20. *Пугачевский М.А., Мамонтов В.А., Кузьменко А.П.* // *Известия Юго-Западного государственного университета.* 2021. Т. 11. № 1. С. 61.
21. *Шадрин О.А.* / Сб. материалов XVI Международной студенческой научно-практической конференции. 2017. С. 152.
22. *Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Щипанова М.В.* // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.* 2014. Т. 14. № 2. С. 39.
23. *Морозов Г.С., Савин А.В., Бондырев М.Л., Неклюдов С.А., Бреус В.А., Бреус И.П.* // *Технология нефти и газа.* 2012. № 1. С. 3.
24. *Шыхалиев К.С.* // *Евразийский Союз Ученых.* 2018. № 1–2. С. 71.
25. Отчет по Государственному контракту № 43/09-к от 29.06.2009 ФГУП “ЦНИИгеолнеруд” по теме: “Разведка карбонатных и глинистых пород Борщевского комплексного месторождения для производства цемента в Ферзиковском районе Калужской области”. 2010.
26. *Зульфугарова С.М., Аскеров А.Г., Гасангулиева Н.М., Шакурова Н.В., Алескерова З.Ф., Литвишков Ю.Н., Талышинский Р.М.* // *НефтеГазоХимия.* 2017. Т. 58. № 1. С. 54.
27. *Gordina N.E., Borisova T.N., Klyagina K.S., Astrakhanseva I.A., Ilyin A.A., Rumyantsev R.N.* // *Membranes.* 2022. V. 12. P. 147.
28. *Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
29. ГОСТ Р 56991-2016.
30. *Niwa M., Katada N.* // *The Chemical Record.* 2013. V. 13. № 5. P. 432.
31. *Куватова Р.З., Травкина О.С., Кутепов Б.И.* // *Катализ в промышленности.* 2020. Т. 20. № 5. С. 328.
32. *Katada N., Tamagawa H., Niwa M.* // *Catal. Today.* 2014. V. 226. P. 37.
33. *Martins R.C., Rezende M.J.C., Nascimento M.A.C., Nascimento R.S.V., Ribeiro S.P.S.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 2781.
34. *Шабиев Р.О., Смолин А.С.* Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учебное пособие. Санкт-Петербург: СПб ГТУРП, 2012. 80 с.
35. *Беленький Д.И.* // *Альманах современной метрологии.* 2016. № 6. С. 27.
36. *Левченко Л.М., Головизин В.С.* // *Журнал структурной химии.* 2010. Т. 51. № 7. С. 92.

## Development and Investigation of Carbon-Mineral Catalyst Based on Natural Clay and Tire Crumb for Oxidative Decomposition of Nonionic Surfactants by Hydrogen Peroxide in Wastewater

M. M. Fidchenko<sup>1,\*</sup>, M. B. Alekhina<sup>1</sup>, A. N. Beznosyuk<sup>1</sup>, A. D. Varnavskaya<sup>1</sup>, and E. V. Mishchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>FSFEI HE Mendeleeev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya, 9, Moscow, 125047 Russia

\*e-mail: fidchenkomm@mail.ru

Samples of a carbon-mineral catalyst based on natural clay and tire crumb for the reaction of oxidative decomposition of nonionic surfactants by hydrogen peroxide in wastewater have been developed and studied. The iron content in the samples varied in the range of 2.3–3.9 wt %. The effect of sample pyrolysis temperature in the range of 350–800°C on characteristics, the number and type of acid sites on the surface, and the  $\zeta$  (zeta) potential of colloidal systems based on prepared samples was studied. Using model solutions under static and dynamic conditions, the effect of sample pyrolysis temperature on catalytic properties in the reaction of oxidative decomposition of  $H_2O_2$  and nonionic surfactant (NS) nonoxynols N-9 by hydrogen peroxide was studied. The best result in the oxidation of nonoxynols N-9 with hydrogen peroxide was obtained in the presence of a carbon-mineral catalyst sample calcined at 650°C.

**Keywords:** natural aluminosilicate, tire crumb, carbon-mineral catalyst, oxidative decomposition, wastewater treatment, hydrogen peroxide, nonoxynols N-9