УДК 541.128:66.067

А.И. ИВАНЕЦ, Е.А. ВОРОНЕЦ

ВЛИЯНИЕ Mn-ОКСИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 15.04.2014)

Введение. Нанесенные катализаторы являются одним из наиболее широко применяемых видов каталитических материалов. Это обусловлено тем, что использование носителей позволяет решить ряд практически важных задач: снизить стоимость катализаторов, формируя каталитически активный слой на поверхности подложки; предотвратить спекание каталитического компонента в процессе термообработки катализатора как при его получении, так и эксплуатации; улучшить механические свойства; придать необходимую форму катализатору для его эффективной эксплуатации и т. д. Важно отметить, что особую роль играет химическое взаимодействие носителя и каталитически активной фазы, что позволяет создавать материалы со свойствами, отличными как от свойств подложки, так и от свойств индивидуальной каталитически активной фазы [1].

В настоящее время Мп-оксидные катализаторы широко используются в процессах водоочистки: обезжелезивания, деманганации, удаления сероводорода, разложения озона [2–6]. Ранее нами показано [7–10], что использование доломита в качестве носителя оксидов марганца (III, IV) позволяет получать эффективные катализаторы окисления двухвалентного железа. Цель настоящей работы – изучение влияния Мп-оксидных прекурсоров (водные растворы Mn(NO₃)₂, MnSO₄ и MnCl₂) на физико-химические свойства нанесенных катализаторов.

Экспериментальная часть. Образцы Mn-оксидных катализаторов получали пропиткой предварительно прокаленного при 800 °C доломита месторождения «Руба» (Витебская область, Республика Беларусь) фракции 0,63-1,0 мм. В качестве Mn-содержащих прекурсоров использовали 0,4 M водные растворы MnCl₂, MnSO₄ и Mn(NO₃)₂. Доломитовый носитель помещали в пропиточный раствор и выдерживали в течение 24 ч. Избыток пропиточного раствора отделяли центрифугированием. Исходя из ранее проведенных исследований по влиянию термообработки на физико-химические свойства Сu- и Mn-содержащих оксидных катализаторов [9, 10], образцы подвергали термической обработке в электрической печи сопротивления СНОЛ 7,2/1300 в воздушной среде при температуре 600 °C в течение 5 ч.

Для идентификации кристаллических фаз полученных образцов использовали дифрактометр ДРОН-3 (СиК α излучение в диапазоне 2 Θ 10–60°, скорость съемки 1 град/мин). ИК-спектры образцов записывали на спектрометре FTIRM 2000 Fourier (Midac) по стандартной методике. Образцы предварительно измельчали и прессовали в таблетки с КВг. Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA-409 фирмы Netzsch (Германия) в открытых корундовых тиглях в динамической атмосфере со скоростью подачи воздуха 50 см³/мин при нагревании от 20 до 800 °C со скоростью 5 град/мин, чувствительность – 2 мкг.

Для изучения механической прочности на истирание нанесенных гранулированных катализаторов нами предложена методика с использованием прибора 029 ОАО Литмашприбор и лабораторной установки для рассеивания сыпучих материалов с набором сит 0,63, 0,315, 0,2 и 0,08 мм. Навеску катализатора массой 300 г помещали на рассеивающую лабораторную установку и выдерживали в течение 60 мин, при этом каждые 5 мин проводили контрольное взвешивание всех фракций, подверженных интенсивному истиранию образца. Каталитическую активность синтезированных материалов оценивали по степени перевода (α) Fe(II) в Fe(III), об их задерживающей способности (χ) судили по эффективности удаления нерастворимых соединений Fe(III), вышеуказанные параметры рассчитывали по следующим формулам:

$$\alpha = \frac{C(Fe^{2^+})_0 - C(Fe^{2^+})}{C(Fe^{2^+})_0} 100\%, \qquad (1)$$

$$\chi = \frac{C(Fe_{\Sigma})_0 - C(Fe_{\Sigma})}{C(Fe_{\Sigma})_0} 100\%, \qquad (2)$$

где α – степень перевода Fe(II) в Fe(III), %; $C(Fe^{2+})_0$ и $C(Fe^{2+})$ – концентрации Fe(II) в растворе до и после прохождения через колонну соответственно, мг/л; χ – степень задерживания Fe(III), %; $C(Fe_{\Sigma})_0$ и $C(Fe_{\Sigma})$ – концентрации Fe(III) в растворе до и после прохождения через колонну соответственно, мг/л.

Тестирование образцов в процессе очистки воды от двухвалентного железа осуществляли в реакторе проточного типа, представляющий собой пластиковую колонку диаметром 45 мм и высотой 250 мм. Объем катализатора во всех тестах был одинаковым и составлял 300 см³. Линейная скорость воды в реакторе – 25±2 м/ч, объемная – 100±5 ч⁻¹.

В качестве источника двухвалентного железа использовали стабилизированный соляной кислотой раствор соли Мора (температура $13,0\pm1,2$ °C). Во всех экспериментах концентрация Fe (II) в воде – $50,0\pm0,5$ мг/л, pH 5,5–6,0. Концентрацию общего и трехвалентного железа определяли в соответствии с ГОСТом 4011-72. Измерения проводили на спектрофотометре Metertech SP880. Концентрацию двухвалентного железа рассчитывали по разности концентраций общего и трехвалентного железа.

Контроль содержания растворенного кислорода в очищаемой воде проводили с использованием кислородомера Hanna Instruments 9146.

Результаты и их обсуждение. Из данных рентгенофазового анализа (далее РФА) (табл. 1) следует, что при обработке доломита раствором $MnCl_2$ (образец 1) с последующим нагреванием при температуре 80 °C происходит взаимодействие подложки с Mn-оксидным прекурсором, в результате чего образуются фазы $Mn_2Cl(OH)_3$, Mn_5O_8 . Дальнейшая термообработка до 200 °C практически не приводит к изменению фазового состава образца. В образце, прокаленном при 400 °C, пре-

Mn-оксидный прекурсор	Фазовый состав			
80 °C				
MnCl ₂	CaCO ₃ , MgO, Mn ₂ Cl(OH) ₃ , Mn ₅ O ₈			
MnSO ₄	$ \begin{array}{c} \hline CaCO_3, MgSO_4 \cdot 7(H_2O), MnO, Ca(SO_4) \cdot 2(H_2O), MnSO_4 \cdot 2H_2O, CaSO_4 \cdot 0, 8(H_2O), \\ MgSO_4 \cdot 6H_2O, MgO \end{array} $			
$Mn(NO_3)_2$	$CaCO_{3}Mg(NO_{3})_{2} \cdot 6H_{2}O, (Mg, Mn^{+2})Mn_{3+4}O_{7} \cdot 3H_{2}O, Mn(NO_{3})_{2} \cdot 6H_{2}O, MgO$			
200 °C				
MnCl ₂	CaCO ₃ , MgO, Mn ₂ Cl(OH) ₃ , Mn ₅ O ₈			
MnSO ₄	CaCO ₃ , CaSO ₄ (H ₂ O) _{0.6} , MgSO ₄ · H ₂ O, MnO ₂ , Mg ₆ MnO ₈			
$Mn(NO_3)_2$	$CaCO_3$, MgO, Mg(NO ₃) ₂ , Mg _{0.29} Mn _{1.42} Mn _{0.58} O ₄ (H ₂ O) _{1.7}			
400 °C				
MnCl ₂	CaCO ₃ , MgO, MnO ₂ , Mn ₅ O ₈ , MgMn ₂ O ₄			
MnSO ₄	CaCO ₃ , CaSO ₄ , Mg ₆ MnO ₈ , MgSO ₄ , MnO ₂			
Mn(NO ₃) ₂	CaCO ₃ MgO, Mg(NO ₃) ₂ MnO ₂			
600 °C				
MnCl ₂	CaCO ₃ , MgO, MnO ₂ , Mn ₅ O ₈ , Ca ₂ Mn ₃ O ₈			
MnSO ₄	CaSO ₄ , CaCO ₃ , Mg ₆ MnO ₈ , MnO ₂ , MgMn ₂ O ₄ , MnSO ₄			
$Mn(NO_3)_2$	$CaCO_{3}$, MgO, $Ca_{2}Mn_{3}O_{8}$, $Mn_{2}O_{3}$, MgM $n_{2}O_{4}$			

Таблица 1. Фазовый состав образцов катализаторов, полученных пропиткой растворами MnCl₂, MnSO₄, Mn(NO₃)₂

обладают оксидные фазы MnO_2 и $MgMn_2O_8$, образование смешанного оксида магния – марганца свидетельствует о химическом взаимодействии носителя и Mn-оксидного прекурсора. При 600 °C наблюдается увеличение содержания фазы MnO_2 , отсутствие фазы $MgMn_2O_8$ (вероятно происходит разложение смешанного оксида на простые оксиды магния и марганца) и появление оксида марганца – Mn_2O_3 и смешанного оксида состава $2CaO \cdot 3MnO_2$, что также свидетельствует о химическом взаимодействии носителя с Mn-оксидным прекурсором.

При использовании пропиточного раствора $MnSO_4$ (образец 2), после сушки при 80 °C образуется MnO. При температуре 200 °C образуются кислородсодержащие соединения марганца – MnO_2 и $6MgO \cdot MnO_2$. Последнее соединение, как и в случае «хлоридного» прекурсора, образуется вследствие близких ионных радиусов марганца и магния, что позволяет им с легкостью образовывать твердые растворы замещения. Нагрев образца до 400 °C приводит к дальнейшей кристаллизации кислородсодержащих соединений марганца. При 600 °C в составе катализатора преобладает MnO_2 как в виде отдельной фазы, так и в составе двойного оксида с MgO, обнаруживается Mn_2O_3 . Особо следует отметить образование $CaSO_4$, при этом его содержание становится больше чем $CaCO_3$. Таким образом, данные РФА подтверждают химическое взаимодействие доломитового носителя с Mn-оксидным прекурсором, в результате которого происходит существенное изменение химического состава доломитового носителя. Как будет показано ниже, это в первую очередь оказывает существенное влияние на механическую прочность гранул на истирание – один из параметров, обусловливающий срок эксплуатации каталитических материалов.

При пропитке доломита раствором $Mn(NO_3)_2$ (образец 3), после сушки при 80 °C образуется смешанный оксид состава $3MnO_2 \cdot MgO \cdot H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, последний образуется вследствие взаимодействия аниона прекурсора с оксидом магния, входящим в состав подложки. При 200 °C наблюдается образование MnO_2 с примесью MgO, кристаллогидрат нитрата магния при данной температуре теряет воду и переходит в $Mg(NO_3)_2$. Повышение температуры прокаливания до 600 °C сопровождается образованием Mn_2O_3 , Mn_2O_3 с примесью MgO и MnO_2 с примесью CaO, а также разложением $Mg(NO_3)_2$. Как и в предыдущих двух образцах, полученных с использование «хлоридного» и «сульфатного» прекурсоров, наблюдается образование сложных оксидных фаз в результате химического взаимодействия доломитового носителя с Mn-оксидным прекурсором (табл. 1).

С целью выявления более тонких особенностей и различий в физико-химических процессах, протекающих при пропитке и термообработке синтезированных материалов, были записаны ИК-спектры образцов (рис. 1).

Во всех образцах присутствует физически адсорбированная вода, о чем свидетельствуют широкая полоса поглощения с максимумом при $3425-3430 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний v(OH) и полоса деформационных колебаний δ (HOH) при 1630 см⁻¹. В ИК-спектрах образцов, полученных с использованием разных прекурсоров, регистрируются линии в области колебаний связей



Рис. 1. ИК-спектры образцов, полученных пропиткой доломита растворами MnCl₂ (*a*), MnSO₄ (*b*), Mn(NO₃)₂ (*b*), прокалённых при температурах 80, 200, 400 и 600 °С – кривые *1*, *2*, *3* и *4* соответственно

карбонатно-карбоксилатных групп (700–1480 см⁻¹), по справочным данным [11] относящиеся к (–CO₃)-группам доломита: $v_2 = 880 \text{ см}^{-1}$, $v_3 = 1460 \text{ см}^{-1}$, $v_4 = 727 \text{ см}^{-1}$. При этом наибольшая интенсивность данных линий наблюдается в спектре образца, полученного с использованием Mn(NO₃)₂. Слабое влияние Mn(NO₃)₂ на состояние доломита по сравнению с сильным влиянием сульфата и хлорида можно объяснить низкой температурой разложения первого (около 170 °C), что обусловливает формирование оксидных фаз марганца при низких температурах, это способствует сохранению структуры доломита в неизменном состоянии.

В ИК-спектрах образцов, полученных с использованием растворов $MnCl_2$ и $MnSO_4$ (рис. 1, *a*, *б*), наблюдаются интенсивные полосы поглощения с максимумом при 1035 см⁻¹. В этой области находится колебание связи в SO_4^{2-} -группе. По данным РФА в «сульфатном» образце присутствует фаза CaSO₄. Однако эта полоса поглощения большой интенсивности присутствует и в спектре образца, полученного нанесением $MnCl_2$, в котором нет сульфат-ионов. В спектре «нитратного» образца (рис. 1, *в*) линия в этой области имеет малую интенсивность. Следовательно, должна быть другая причина появления интенсивной полосы поглощения при 1035 см⁻¹ в спектрах «хлоридных» и «сульфатных» образцов. Известно, что при 1050–1095 см⁻¹ находится симметричное валентное колебание v_1 в карбонатной группе, которое неактивно в ИК-спектре, но проявляется в спектрах комбинационного рассеяния (КР) [12]. Вместе с тем появление такой полосы в ИК-спектре может быть вызвано понижением симметрии в карбонатной группе доломита, вызванное структурными перестройками и образованием новых фаз при взаимодействии с нанесенными солями марганца – $MnCl_2$ и $MnSO_4$.

ИК-спектры «хлоридных» и «сульфатных» образцов по сравнению с «нитратными» значительно различаются по форме и количеству разрешенных линий в области валентных колебаний связей Mn - O (400–600 см⁻¹). В первом случае хорошо разрешаются две достаточно узкие и интенсивные линии при 605 и 565 см⁻¹. Как следует из данных РФА (табл. 1), в образцах преобладает фаза MnO_2 . Однако такое четкое разрешение только двух линий не характерно для ИК-спектра индивидуальной фазы MnO_2 и, вероятно, относится к Mn_2O_3 . В ИК-спектре «нитратного» образца в области колебаний связей Mn - O наблюдается уширенная полоса с максимумом поглощения 595 см⁻¹. После прогрева при 600 °C появляется дополнительно полоса поглощения при 510 см⁻¹. Положение максимумов поглощения в этом спектре не соответствует положению линий колебаний связей Mn - O ни в одной из форм оксидов марганца. Эти полосы поглощения можно объяснить сохранением MnO(OH) в структуре образующегося диоксида марганца. Таким образом, оксид Mn_2O_3 образуется при термического разложении MnO(OH), который, по-видимому, является промежуточным продуктом термического разложения осажденного гидроксида марганца.

На кривой ДТА образца, полученного с использованием хлоридного Мп-оксидного прекурсора (рис. 2, *a*), наблюдаются четыре эндотермических пика. Первый в диапазоне 130–183 °C сопровождается значительными потерями массы (около 15 %) и связан с удалением физически и химически связанной воды. Эндотермический пик сложной формы в диапазоне 300–450 °C свидетельствует о разложении фазы $Mn_2Cl(OH)_3$, которая по данным РФА присутствует при 200 °C и отсутствует при 400 °C (табл. 1), потеря массы составляет 10,4 %. Эндотермические пики при температурах 601 и 682 °C, сопровождающиеся потерями массы в 2,7 и 7,9 % соответственно, связаны с разложением доломитового носителя.

Дериватограмма «сульфатного» образца (рис. 2, б) имеет два ярко выраженных и один незначительный эндотермических пика. В диапазоне 100–200 °С происходит дегидратация образца, потеря массы составляет 7,3 %. Практически незаметный эндотермический пик при 300–400 °С, сопровождающийся потерями массы около 4,1 %, обусловлен процессами дегидратации кристаллогидрата сульфата кальция, а также разложением кристаллогидрата сульфата магния до оксида магния. Эндотермический пик с максимумом при 797 °С обусловлен разложением карбоната кальция.

На ДТА кривой «нитратного» образца (рис. 2, в) размытый эндотермический пик в диапазоне 90–160 °С, сопровождающийся суммарными потерями массы 7,1 %, обусловлен потерями воды. Размытый эндотермический пик в диапазоне 300–550 °С (потери массы 15,2 %) связан с удалением химически связанной воды и разложением нитрата магния. На ДТА кривой «нитратного» образца так же, как и в случае «хлоридного» и «сульфатного» образцов, присутствует пик разложения карбоната кальция с максимумом при 767 °С.



Рис. 2. Дифференциально-термогравиметрический анализ образцов катализаторов, полученных из «хлоридного» (а), «сульфатного» (б) и «нитратного» (в) прекурсоров

Учитывая, что полученные нанесенные катализаторы используются для очистки водных сред от соединений железа и марганца, а их регенерация осуществляется промывкой обратным током воды, безусловный интерес представляло изучение влияние природы Mn-оксидных прекурсоров на их прочность на истирание. Для этого осуществляли контроль за накоплением более мелких фракций катализатора по сравнению с исходной (0,63–1,0 мм) в процессе его активного перемешивания на рассеивающем приборе.

Исходя из данных, представленных на рис. 3, можно сделать вывод, что основное разрушение гранул катализатора идет в течение первых 5–10 мин, а дальнейшее испытание на прочность не оказывает заметного влияния на разрушение гранул. Из представленных графиков видно, что основное накопление материала происходит на ситах 0,315 и 0,2 мм – до 30 и 17 мас.% соответственно. Образование пылевидной фракции менее 0,08 мм не превышает 1 мас.% для всех образцов. Это говорит о том, что разрушение частиц катализаторов происходит вследствие их дробления, а не истирания поверхностного слоя. Из представленных данных следует, что образец, полученный с использованием «сульфатного» прекурсора, характеризуется наиболее высокой стойкостью к истиранию как по отношению к другим образцам катализатора, так и к доломиту. По-видимому, это обусловлено превращением карбоната кальция в сульфат кальция, который, как известно, является хорошим связующим материалом. В целом «хлоридные» и «нитратные» образцы ведут себя схоже с исходными гранулами носителя – доломита и не оказывают существенного влияния на прочность гранул.

В табл. 2 приведены данные по каталитической активности и задерживающей способности малорастворимых соединений трехвалентного железа образцов катализаторов в процессе обезжелезивания воды. В условиях эксперимента все образцы обеспечивают степень перевода Fe (II) в Juanasone 62–68 %. Наиболее высокую каталитическую активность из исследованных катализаторов показал образец, полученный с использованием «нитратного» прекурсора – степень



Таблица 2. Параметры эффективности образцов катализаторов в процессе обезжелезивания воды

Прекурсор/свойства	0,4 M MnCl ₂	0,4 M MnSO ₄	0,4 M Mn(NO ₃) ₂
Степень перевода Fe(II) в Fe(III) а, %	62	64	68
χ – степень задерживания Fe(III), %	96	99	99

перевода Fe(II) в Fe(III) равна 68 %. Вместе с тем следует отметить, что столь невысокие различия в степени перевода Fe (II) в Fe (III) в условиях лабораторного теста говорят о несущественном влиянии Mn-оксидного прекурсора на каталитическую активность образцов. Задерживающая способность Fe(III) для всех образцов выше 95 % и практически не отличается между собой. Это вполне закономерно, так как данный параметр главным образом зависит от гранулометрического состава катализатора, который является одинаковым для всех исследуемых образцов.

Заключение. В результате выполненной работы с использованием Mn-оксидных прекурсоров – $MnCl_2$, $MnSO_4$ и $Mn(NO_3)_2$ – получены нанесенные катализаторы, характеризующиеся высокой эффективностью в процессе обезжелезивания воды – степень перевода Fe(II) в Fe(III) 62– 68 %, степень задерживания малорастворимых соединений трехвалентного железа более 95 %.

Методами РФА, ИКС и ДТА установлено химическое взаимодействие носителя с Mn-оксидными прекурсорами, вследствие которого в «хлоридном» образце преобладает фаза MnO_2 , в меньшем количестве присутствуют Mn_5O_8 и двойной оксид $2CaO \cdot 3MnO_2$; в «сульфатном» преобладают MnO_2 , $MgMn_2O_4$, также установлено превращение большей части $CaCO_3$ в $CaSO_4$; в «нитратном» образце Mn_2O_3 является основной фазой, также присутствуют фазы двойных оксидов Mn_2O_3 с примесью MgO и MnO₂ с примесью CaO.

Выявлено, что использование в качестве прекурсора MnSO₄ повышает прочность нанесенного катализатора, что, вероятно, объясняется образованием CaSO₄, обладающего высокими связующими свойствами, тем самым приводя к упрочнению гранул материала.

Литература

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991.

2. Николадзе Г.И. Сомов М.А. Водоснабжение. М.: Стройиздат, 1995.

3. Оуатам Li Wei, Ted S. // J. Am. Chem. Soc. Vol. 120. 1998. Р. 9047-9052.

4. Завадский А. В., Киреев С. Г., Мухин В. М. и др. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 12. С. 2278–2279.

5. Buamah R. Adsorptive removal of manganese, arsenic and iron from groundwater. UK: Taylor&Francis, 2009. P. 198.

6. Буравлев В. О., Кондратюк Е. В., Комарова Л. Ф. // Химия и технология воды. Т. 35. № 3. 2013. С. 203–211.

7. *Ратько А. И., Иванец А. И., Кулак А. И., Морозов Е. А., Сахар И. О. //* Неорганические материалы. Т. 47. № 12. 2011. С. 1502–1508.

8. Ivanets A. I., Kuznetsova T. F., Azarova T. A., and Voronets E. A. // Glass Physics and Chemistry. 2013. Vol. 39. N 6. P. 654–658.

9. Иванец А. И., Кузнецова Т. Ф., Воронец Е. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Под ред. О. А. Ивашкевича [и др.]. Минск: БГУ, 2012. Вып. 8. С. 30–36.

10. Иванец А.И., Ратько А.И., Кузнецова Т.Ф., Воронец Е.А. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №9. С. 1028–1033.

11. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1976.

12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.

A. I. IVANETS, E. A. VORONETS

THE EFFECT OF Mn-OXIDE PRECURSORS ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF APPLIED CATALYSTS

Summary

For the first time, the effect of Mn-oxide precursors (aqueous solutions of $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$ and $MnCl_2$) on the physicochemical properties of supported catalysts has been studied. It has been established that there are substantial differences in the nature of the precursor salt solutions' interaction contributing to the formation of catalysts with different physico-chemical and performance properties. It has been shown that the sample obtained by using an aqueous impregnating solution of $Mn(NO_3)_2$ has the best catalytic activity in the oxidation of divalent iron, while one prepared from $MnCl_2$ – the lowest one. The catalyst sample prepared using $MnSO_4$ aqueous solution for impregnation, has the highest abrasion resistance.