

ХИМИЯ
CHEMISTRYУДК 541.183:66.067
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-1-46-51>Поступило в редакцию 12.12.2020
Received 12.12.2020**А. И. Иванец***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь***ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Fe, Mn-ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА***(Представлено академиком Н. П. Крутько)*

Аннотация. Импрегнированием гранул термически активированного доломита водными растворами сульфатов Fe(III) и Mn(II) с последующей термической обработкой получен Fe, Mn-оксидный катализатор. Методами дифференциально-термического анализа, дифракции рентгеновских лучей, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии изучены его физико-химические свойства. Показана высокая эффективность окисления ионов Fe(II) в водных средах в каталитическом реакторе проточного типа, что обуславливает перспективность применения полученного катализатора для обезжелезивания артезианских вод.

Ключевые слова: гетерогенные катализаторы, оксиды железа-марганца, фазовый состав, текстурные характеристики, очистка воды

Для цитирования. Иванец, А. И. Получение и физико-химические свойства Fe, Mn-оксидного катализатора / А. И. Иванец // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 1. – С. 46–51. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-1-46-51>

Andrei I. Ivanets*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***PREPARATION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE Fe, Mn-OXIDE CATALYST***(Communicated by Academician Nikolay P. Krutko)*

Abstract. A Fe, Mn-oxide catalyst was obtained by impregnation of thermally activated dolomite granules with aqueous solutions of Fe(III) and Mn(II) sulfates followed by heat treatment. Its physicochemical properties were studied using differential thermal analysis, X-ray diffraction, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, and scanning electron microscopy. The high efficiency of Fe(II) ion oxidation in aqueous media in a flow-type catalytic reactor was shown, which makes the obtained catalyst promising for the deironization of artesian waters.

Keywords: heterogeneous catalysts, iron-manganese oxides, phase composition, texture characteristics, water treatment

For citation. Ivanets A. I. Preparation and physicochemical properties of the Fe, Mn-oxides catalyst. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 1, pp. 46–51 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-1-46-51>

Введение. Проблема загрязнений подземных и поверхностных источников поллютантами различной природы обуславливает актуальность разработки новых материалов и технологий для водоочистки [1]. Одной из основных проблем в подготовке воды из артезианских источников для хозяйственно-питьевых целей является повышенное содержание железа, преимущественно обусловленное ионами двухвалентного железа [2; 3]. Каталитические методы очистки артезианских вод, основанные на фильтрации воды через слой каталитически активного мелкодисперс-

ного материала, находят широкое применение. Для ускорения процесса окисления двухвалентного железа на фильтрующие материалы, включая кварцевые пески, антрацит, гранит, наносится каталитически активный слой, в качестве которого используются чаще всего оксиды марганца [4; 5].

Ранее показано, что основными факторами, оказывающими влияние на каталитическую активность катализаторов, являются природа металлооксидных прекурсоров, природа подложки, способ получения оксидного покрытия и температура прокаливания полученного носителя с поверхностным слоем осажденного каталитического покрытия [6; 7]. Именно эти факторы во многом определяют фазовый состав, степень кристалличности, параметры пористой структуры и в итоге каталитическую активность в тех или иных реакциях окисления. При этом важно отметить, что использование доломита в качестве носителя сопровождается химическим взаимодействием между металлооксидными прекурсорами и компонентами носителя, что также оказывает влияние на химический состав и свойства оксидных покрытий [8].

Известно, что высокоэффективными катализаторами окисления являются оксиды железа и смешанные оксиды железа и некоторых переходных металлов со структурой шпинели $M^{2+}M_2^{3+}O_4$, в том числе ферриты и аналогичные им по составу сложные оксиды. Как правило, каталитические системы на основе смешанных оксидов существенно превосходят по своей активности катализаторы на основе индивидуальных оксидов [9]. При этом существенное влияние на свойства нанесенных катализаторов может оказывать также природа аниона прекурсора, при этом особый интерес вызывают сульфатные растворы, так как доломит вступает в активное взаимодействие с сульфат-ионами, образуя сульфат кальция – гипс, что приводит к упрочнению гранул доломита с нанесенным катализатором и повышению их гидролитической устойчивости [8].

Цель работы – получение нанесенного на доломитовую подложку Fe, Mn-оксидного катализатора, исследование его физико-химических свойств и каталитической активности в процессе окисления ионов Fe(II) в водных растворах.

Экспериментальная часть. Металлооксидный катализатор получали методом импрегнирования. В качестве подложки использовали предварительно термически обработанный при 800 °С природный гранулированный доломит фракции 0,63–1,0 мм месторождения «Руба» (Республика Беларусь) [6; 7]. В качестве металлосодержащих прекурсоров использовали водный раствор 0,2 М сульфата Fe(III) и 0,2 М сульфата Mn(II) (молярное соотношение Fe / Mn = 2 / 1). Избыток пропиточного раствора отделяли центрифугированием при 2000 об/мин, а образцы подвергали термической сушке в электрической печи сопротивления СНОЛ 7,2/1300 в воздушной среде при температуре 200 °С, скорость нагрева 5 °С/мин, время выдержки составляло 5 ч.

Дифференциально-термический анализ проводили в диапазоне температур от 20 до 800 °С (скорость нагрева 10°/мин) с использованием дериватографа NETZSCH STA 409 PC/PG (масса образца ~50 мг). Рентгенофазовый анализ катализатора проводили на дифрактометре Advanced D8 (Bruker, Germany) в CuK_{α} -монохроматизированном излучении в углах отражения 2θ от 20 до 80°. Фазовую идентификацию смеси кристаллических соединений осуществляли с использованием базы рентгенографических порошковых стандартов «JCPDS PDF2» (Version 1.21, May-1999). Адсорбционные и текстурные свойства полученных образцов оценивали объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) из изотерм низкотемпературной (77 К) физической адсорбции-десорбции азота. Морфологию поверхности катализатора исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, JEOL (Япония).

Каталитическую активность оценивали в реакции окисления ионов Fe(II) на лабораторном реакторе проточного типа, представляющем 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 составляла 15 м/ч, исходная концентрация Fe(II) – 50,0 мг/л. Степень перевода (α) Fe(II) в Fe(III) и задерживающую способность Fe(III) (χ) рассчитывали по следующим формулам, соответственно:

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

$$\chi = \frac{C(\text{Fe}_{\Sigma})_0 - C(\text{Fe}_{\Sigma})}{C(\text{Fe}_{\Sigma})_0} 100 \%,$$

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

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлена дериватограмма образца Fe, Mn-оксидного катализатора, полученного импрегнированием гранул термически активированного при 800 °C доломита раствором сульфатов Fe(III) и Mn(II). Выбор прекурсора с молярным соотношением Fe / Mn = 2 / 1 обусловлен возможностью формирования сложного оксида феррита марганца со структурой шпинели, который обладает высокой каталитической активностью в процессах жидкофазного окисления [10].

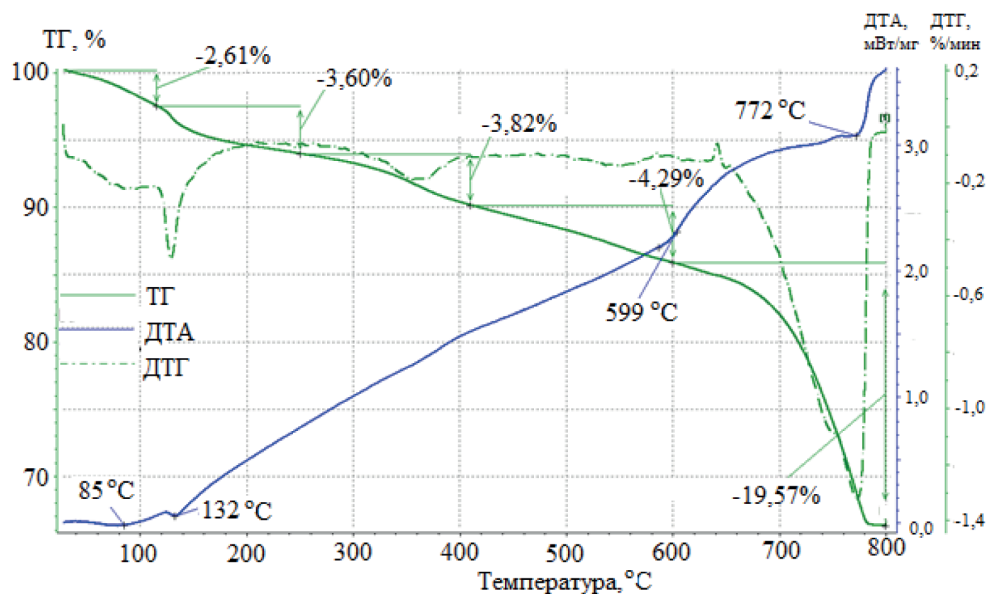


Рис. 1. Дериватограмма образца Fe, Mn-оксидного катализатора

Fig. 1. Derivatogram of the Fe, Mn-oxide catalyst sample

Данные ДТА-ТГ анализа свидетельствуют о химическом взаимодействии прекурсора с носителем. На ТГ кривой в интервале 80–600 °C присутствуют четыре ступени потери массы образца от 2,6 до 4,3 мас. %. Наблюдаемые эффекты обусловлены удалением физически и химически связанной воды (до 250 °C), а также разложением продуктов взаимодействия доломитовой подложки с раствором сульфатов железа и марганца (300–600 °C). Продуктами взаимодействия являются малорастворимые аморфные гидроксиды железа и марганца, сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (таблица). Эндотермические эффекты на ДТГ кривой наблюдаются при 132 и 360 °C. Наличие пика при 360 °C, который не может быть отнесен ни к одному из предполагаемых продуктов взаимодействия подложки и прекурсора, может свидетельствовать о протекании химического взаимодействия имеющих в системе компонентов. Это подтверждается образованием ферритов MgMn_2O_4 и $\text{Mn}_{1,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$, которые при 600 °C кристаллизуются и обнаруживаются на рентгенограммах катализатора (таблица).

Адсорбционные и текстурные характеристики являются важными свойствами гетерогенных катализаторов. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота имеет петлю гистерезиса и в соответствии со своей формой относится по классификации IUPAC [11] к изотермам IV типа. Петля гистерезиса относится к типу H3, характерному при формировании структуры из пластинчатых частиц различного размера (рис. 2, а). Образец катализатора имеет полимодальное распределение пор по размерам с двумя и более максимумами при значении диаметра пор

Фазовый состав, адсорбционные и каталитические свойства образца Fe, Mn-оксидного катализатора
Phase composition, adsorption and catalytic properties of the Fe, Mn-oxide catalyst sample

| Удельная поверхность, м ² /г Specific surface, m ² /g | | Объем пор, см ³ /г Volume of pores, cm ³ /g | | Средний диаметр пор, нм Average diameter of pores, nm | | Степень перевода Fe(II), α, % Transfer degree of Fe(II), α, % | Степень задерживания Fe(III), χ, % Inhibition degree of Fe(III), χ, % |
|--|-----------|--|--------------|---|-----------|--|--|
| A_{sp} | A_{BET} | $V_{sp ads}$ | $V_{sp des}$ | D_{ads} | D_{des} | 99 ± 0,5 | 97 ± 0,8 |
| 17,5 | 21,7 | 0,085 | 0,081 | 19,4 | 18,4 | | |
| Температура обработки 200 °С | | | | Температура обработки 600 °С | | | |
| CaCO ₃ – 41,3 %; MgO – 45,0 %; CaSO ₄ ·0,5H ₂ O – 2,2 %; CaSO ₄ – 9,4 %; CaMg(CO ₃) ₂ – 2,1 % | | | | CaCO ₃ – 40,3 %; MgO – 46,9 %; CaSO ₄ – 9,9 %; MgMn ₂ O ₄ – 2,7 %; Mn _{1,03} Fe _{1,97} O ₄ – 0,2 % | | | |

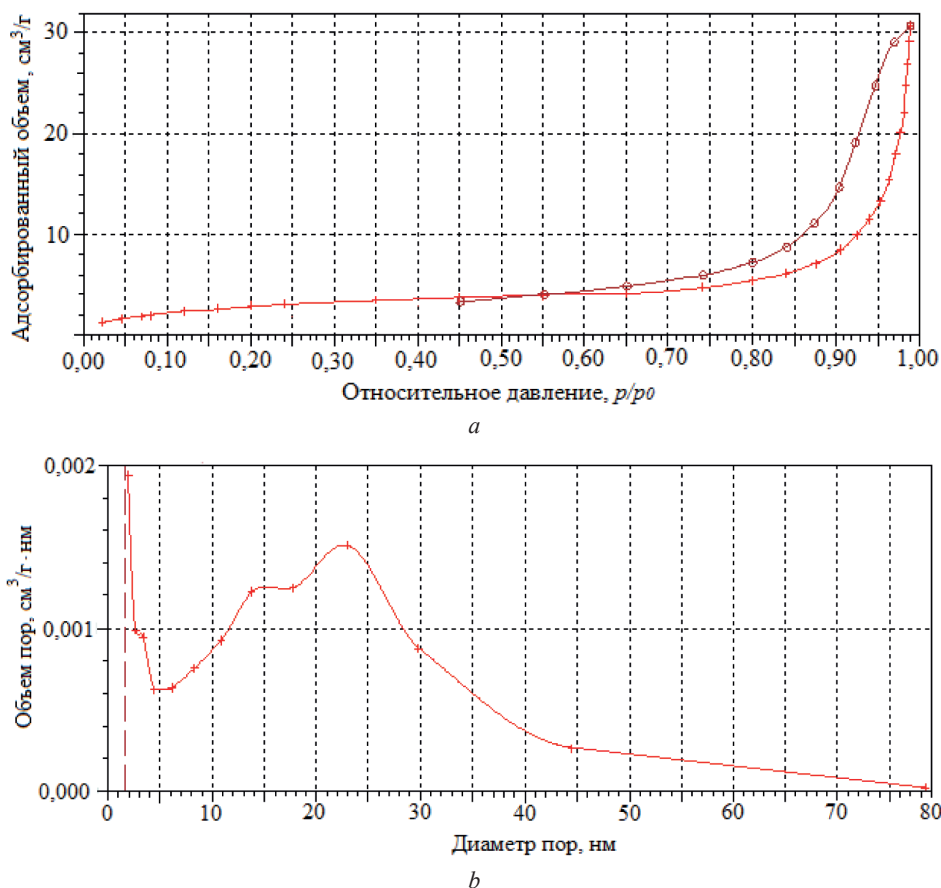


Рис. 2. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (а) и ВЛН распределение пор по размеру (b) образца Fe, Mn-оксидного катализатора

Fig. 2. Isotherm of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen (a) and the VLD pore size distribution (b) of the Fe, Mn-oxide catalyst sample

$D_1 \leq 3$; D_2 около 15 и $D_3 = 22$ нм (рис. 2, b). Рассчитанные из данных низкотемпературной адсорбции-десорбции текстурные характеристики приведены в таблице. Так, удельная поверхность Fe, Mn-оксидного катализатора составляет 17,5 (A_{sp}) и 21,7 (A_{BET}), м²/г, рассчитанные одно- и многоточечным методом БЭТ. Объем пор образца, рассчитанный по адсорбционной и по десорбционной ветвям изотермы, составляет 0,081 и 0,085 см³/г соответственно. Средний диаметр пор катализатора ~19 нм ($D_{ads} = 19,4$ и $D_{des} = 18,4$ нм).

Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что поверхность катализатора покрыта частицами неправильной формы, среди которых преобладают частицы субмикронного размера и более крупные частицы стержневидной формы длиной до 10 мкм и шириной – 1–2 мкм. Поверхность доломитовой подложки полностью покрыта частицами оксидов металлов (рис. 3).

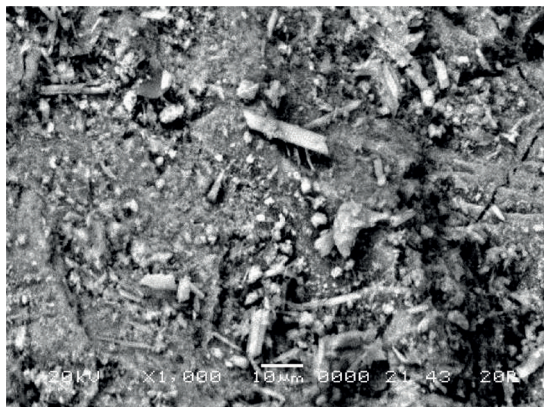


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности образца Fe, Mn-оксидного катализатора ($\times 1000$)

Fig. 3. SEM photograph of the surface of the Fe, Mn-oxide catalyst sample ($\times 1000$)

Закключение. В работе осуществлен синтез гетерогенного Fe, Mn-оксидного катализатора. Установлено, что каталитический материал представляет оксидно-карбонатную подложку (MgO и CaCO_3) с аморфными оксидами металлов субмикронного размера и частицами стержневидной формы размером 1–10 мкм, которые при 600 °С кристаллизуются в сложные оксиды MgMn_2O_4 и $\text{Mn}_{1,03}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$. Катализатор характеризуется мезопористой структурой с удельной поверхностью $A_{\text{ВЕТ}}$ 21,7 м²/г, объемом пор $V_{\text{sp des}}$ 0,085 см³/г, средним диаметром пор D_{des} 18,4 нм. Полученный Fe, Mn-оксидный катализатор характеризуется высокой каталитической активностью в реакции окисления двухвалентного железа и представляет интерес для практического использования при очистке артезианских вод.

Благодарности. Автор выражает благодарность вед. науч. сотруднику И. Л. Шашковой и науч. сотруднику В. Г. Прозоровичу лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов ИОНХ НАН Беларуси за помощь в получении металлооксидного катализатора и изучении его свойств.

Каталитическую активность образца Fe, Mn-оксидного катализатора оценивали по степени превращения Fe(II) в Fe(III) и степени задерживания Fe(III) после прохождения модельного раствора через колонку с каталитически активным фильтрующим материалом (таблица). Каталитический тест проводили в максимально близких к реальным условиям при очистке артезианских вод от соединений железа (рН, солесодержание, температура) за исключением содержания двухвалентного железа, концентрация которого более чем в 10 раз превышает природные условия. Эффективность полученного Fe, Mn-оксидного катализатора ($\alpha = 99 \pm 0,5 \%$, $\chi = 97 \pm 0,8 \%$) превосходит не только активность ранее полученных индивидуальных Mn-, Cu-оксидных и смешанных Cu, Mn-оксидных катализаторов, а также зарубежных аналогов Greensand, Birm, Pyrolox (Prince Minerals, США) [6–8].

Acknowledgements. The author is grateful to leader researcher I. L. Shashkova and researcher V. G. Prozorovich of the Laboratory of adsorbents and adsorption processes of IGIC NAS Belarus for their assistance in obtaining metal oxides catalyst and studying its properties.

Список использованных источников

- Han, D. Deep challenges for China's war on water pollution / D. Han, M. J. Currell, G. Cao // *Environmental Pollution*. – 2016. – Vol. 218. – P. 1222–1233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.078>
- Patel, A. Sustainable solution for lake water purification in rural and urban areas / A. Patel, A. Shah // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 32. – P. 740–745. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.473>
- Sorptivity characteristics of high strength self-consolidating concrete produced by marble waste powder, fly ash, and micro silica / R. Choudhary [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 32. – P. 531–535. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.287>
- Patil, D. S. A review of technologies for manganese removal from wastewaters / D. S. Patil, S. M. Chavan, J. U. Kennedy Oubagaranadin // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 4, N 1. – P. 468–487. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.028>
- Outram, J. G. Comparative analysis of the physical, chemical and structural characteristics and performance of manganese greensands / J. G. Outram, S. G. Couperthwaite, G. J. Millar // *Journal of Water Process Engineering*. – 2016. – Vol. 13. – P. 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.006>
- Rat'ko, A. I. Copper-Magnesium Oxide Catalyst Based on Modified Dolomite / A. I. Rat'ko, A. I. Ivanets, E. A. Voronets // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2012. – Vol. 85, N 6. – P. 856–861. <https://doi.org/10.1134/s1070427212060031>
- Effect of Heat Treatment on the Physicochemical Properties of Cu- and Mn-Containing Oxide Catalysts / A. I. Ivanets [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2012. – Vol. 48, N 9. – P. 908–913. <https://doi.org/10.1134/s0020168512090075>
- Ivanets, A. I. Chapter 6: Manganese and Copper Oxide Catalysts Deposited on Dolomite Substrate For Groundwater Purification / A. I. Ivanets, T. F. Kuznetsova, E. A. Voronets // *Dolomite: Formation, Characteristics and Environmental Impact*. – New York, 2017. – P. 159–186.

9. Amiri, M. Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application / M. Amiri, K. Eskandari, M. Salavati-Niasari // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2019. – Vol. 271. – Art. 101982. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.07.003>
10. Elmaci, G. Liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol by using manganese ferrite supported-manganese oxide nanocomposite catalyst / G. Elmaci, D. Ozer, B. Zumreoglu-Karan // *Catalysis Communications*. – 2017. – Vol. 89. – P. 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.10.027>
11. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, N 9–10. – P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

References

1. Han D., Currell M. J., Cao G. Deep challenges for China's war on water pollution. *Environmental Pollution*, 2016, vol. 218, pp. 1222–1233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.078>
2. Patel A., Shah A. Sustainable solution for lake water purification in rural and urban areas. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 32, pp. 740–745. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.473>
3. Choudhary R., Gupta R., Nagar R., Jain A. Sorptivity characteristics of high strength self-consolidating concrete produced by marble waste powder, fly ash, and micro silica. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 32, pp. 531–535. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.287>
4. Patil D. S., Chavan S. M., Kennedy Oubagaranadin J. U. A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, vol. 4, no. 1, pp. 468–487. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.028>
5. Outram J. G., Couperthwaite S. G., Millar G. J. Comparative analysis of the physical, chemical and structural characteristics and performance of manganese greensands. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, vol. 13, pp. 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.006>
6. Rat'ko A. I., Ivanets A. I., Voronets E. A. Copper-Magnesium Oxide Catalyst Based on Modified Dolomite. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 6, pp. 856–861. <https://doi.org/10.1134/s1070427212060031>
7. Ivanets A. I., Rat'ko A. I., Kuznetsova T. F., Voronets E. A. Effect of Heat Treatment on the Physicochemical Properties of Cu- and Mn-Containing Oxide Catalysts. *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, no. 9, pp. 908–913. <https://doi.org/10.1134/s0020168512090075>
8. Ivanets A. I., Kuznetsova T. F., Voronets E. A. Chapter 6: Manganese and Copper Oxide Catalysts Deposited on Dolomite Substrate For Groundwater Purification. *Dolomite: Formation, Characteristics and Environmental Impact*. New York, 2017, pp. 159–186.
9. Amiri M., Eskandari K., Salavati-Niasari M. Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, vol. 271, art. 101982. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.07.003>
10. Elmaci G., Ozer D., Zumreoglu-Karan B. Liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol by using manganese ferrite supported-manganese oxide nanocomposite catalyst. *Catalysis Communications*, 2017, vol. 89, pp. 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.10.027>
11. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquero J., Sing K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Информация об авторе

Иванец Андрей Иванович – д-р хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiiivanets@yandex.ru.

Information about the author

Ivanets Andrei I. – D. Sc. (Chemistry), Associate professor, Leading researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiiivanets@yandex.ru.