

Invenția se referă la un procedeu de obținere a catalizatorului pentru epurarea apei de compuși organici și poate fi utilizată la sterilizarea și degazarea soluțiilor apoase pentru industria alimentară.

Epurarea apei de compuși organici se realizează prin barbotarea acesteia cu amestec de aer și ozon [1].

Problema care apare la realizarea acestei tehnologii este că ozonul, în comparație cu agentul tradițional – clorul, are o solubilitate în apă de 100 de ori mai redusă. Pentru creșterea solubilității ozonului trebuie să se ridice într-o măsură mare aciditatea apei, ceea ce conduce la creșterea activității corozive a acesteia. În apa acidulată stabilitatea chimică a ozonului rămâne scăzută și acesta se descompune în conformitate cu mecanismul monomolecular, astfel că în decurs de 2...3 h activitatea de oxidare a soluției de apă cu ozon dispare complet. Pentru diminuarea dezavantajului formării și acumulării acidului oxalic, se cere o îmbunătățire a procedeelelor de ozonare în sensul mineralizării compușilor organici.

În acest scop, în procedeul de epurare a apei de compuși organici [2], oxidarea apei cu ozon se realizează în prezența catalizatorului preparat din amestec de sulfizi de cupru, nichel etc. (ozonarea catalizată). Ozonarea catalizată de metale are o performanță mai înaltă decât ozonarea simplă a apei, deoarece are loc o solubilizare mai mare a ozonului în mediul lichid [3], în schimb prezintă dezavantajul contaminării concomitente a apei cu metale. Catalizatorul este adăugat în apa care se tratează sub formă de pulbere insolubilă și pulpa astfel obținută se ozonează, ceea ce conduce la reducerea de 1,5...2 ori a consumului de ozon pentru oxidarea compușilor organici din apă.

Dezavantajele preparării și utilizării catalizatorului cunoscut pentru epurarea apei de compuși organici sunt:

- acidul oxalic, fiind foarte rezistent la acțiunea oxidanților [3,4], se acumulează ca produs final cancerigen în reacția de oxidare a compușilor organici din apă [3,5,6];
- imposibilitatea utilizării catalizatorului preparat pentru epurarea apei potabile din cauza formării unor sulfizi solubili care pot contamina apa;
- impurificarea suplimentară a apei cu ioni metalici și cu produse de interacțiune a grupei sulfidice cu substanțele dizolvate în apă, dat fiind că apele uzate pot conține componente care dizolvă catalizatorul obținut prin metoda cunoscută.

Cea mai apropiată soluție privind procedeul de obținere a catalizatorului pentru epurarea apei de compuși organici este procedeul [7], utilizat la prepararea agentului de coagulare catalitică a laptelui în baza unei argile tip montmorillonit, care include purificarea argilei de cuarț și cristobalit prin sedimentări repetate într-o baie cu ultrasunete și de impurități organice prin calcinare la temperatura de 450°C timp de 3 h în curent de aer, modificarea acesteia în soluție de sare prin schimb ionic cu cationi.

Procedeul cunoscut de obținere a agentului de coagulare catalitică a laptelui, întrunind multe operații și regimuri identice cu procedeul propus, nu permite și obținerea catalizatorului pentru epurarea apei de compuși organici.

Problema pe care o soluționează invenția propusă constă în elaborarea unui procedeu de obținere a catalizatorului pentru epurarea apei de compuși organici care să oxideze complet acești compuși, inclusiv produsul secundar de oxidare – acidul oxalic, până la formarea de dioxid de carbon (combustia compușilor organici la rece) care, dizolvat în apă, nu este nociv și, în caz de necesitate, poate fi eliminat ușor din apă printr-o metodă clasică de degazare.

Esența invenției constă în aceea că procedeul de obținere a catalizatorului pentru epurarea apei de compuși organici include utilizarea argilei de tip montmorillonit, purificarea ei de cuarț și cristobalit prin sedimentare repetată într-o baie cu ultrasunet și de impurități organice prin calcinare la temperatura de 450°C timp de 3 ore în curent de aer, cu modificarea acesteia în soluție de sare prin schimb ionic cu cationi, totodată se utilizează argilă cu capacitate de schimb cationic de 1,10...1,15 mg-equiv./g, iar modificarea se efectuează prin impregnarea argilei purificate cu o soluție de 1M de sare de Na⁺ sau a unuia din metalele de tranziție, și anume de Fe⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², în raport respectiv de 1 : 25, prin agitare timp de 4...5 ore, cu dializă repetată în apă deionizată la temperatura camerei, apoi argila se centrifughează și se usucă la 60°C timp de 10...12 ore. Pentru epurarea apei de compuși organici se folosesc diferite procedee.

Rezultatul obținut la realizarea prezentei invenții constă în:

- oxidarea completă a compușilor organici din apă și a acidului oxalic format în reacțiile de oxidare până la dioxid de carbon (combustia rece);
- obținerea unui catalizator natural, ecologic pur, care nu contaminează apa cu ioni de metal;
- creșterea de 2 ori a consumului chimic de oxigen (CCO în comparație cu ozonarea apei în prezența catalizatorilor metalici, ceea ce înseamnă o creștere similară a eficienței procesului de epurare;
- creșterea rapidă a eficienței catalizatorilor obținuți măsurată în CCO odată cu creșterea acidității argilei până la o valoare critică, la care valoarea CCO este maximă;
- reducerea rapidă a necesarului chimic de oxigen NCO (chemical oxygen demand) odată cu creșterea CCO, stimulată de creșterea acidității de suprafață a argilei până la valoarea critică (peste valoarea critică CCO descrește ușor odată cu aciditatea excesivă de suprafață).

Utilizarea în calitate de materie primă pentru obținerea catalizatorilor propuși a argilei smectitice cu capacitate de schimb cationic de 1,10...1,15 mq-equiv./g, care conține montmorillonit în proporție de peste 85%, permite nu numai o activare eficientă a activității catalitice a catalizatorilor argiloși pentru obținerea rezultatului menționat, ci și folosirea acesteia în formă brută cu efect mult mai ridicat decât la utilizarea catalizatorilor metalici cu reducerea costurilor de investiție în tehnologia propusă.

Modificarea argilei după purificarea prin procedeul cunoscut cu o specie de cationi aleasă din seria metalelor tranziționale și de sodiu, realizată prin impregnarea argilei uscate cu soluție proaspătă 1M de sare de metal în proporție de 40 g argilă uscată la 1 l de soluție, prin agitare puternică timp de 4...5 h, dializarea repetată în apă deionizată la

temperatura camerei, centrifugarea, urmată de uscarea probei rezultate la 60°C timp de 10...12 h, reprezintă condițiile optime de activare a argilei pentru obținerea rezultatului menționat.

S-a demonstrat că zeoliții schimbați ionic cu metale tranziționale și sodiu sunt catalizatori eficienți în peroxidarea fenolului [8], dar activitatea lor este controlată de dimensiunea porilor care limitează suprafața specifică accesibilă. În tehnologia propusă dezavantajul zeoliților este evitat prin utilizarea catalizatorilor pe bază de argile, care conduc la obținerea de radicali superoxizi, aceștia fiind foarte eficienți la descompunerea compușilor organici.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției propuse în legătură cu materialele grafice, care reprezintă:

- fig. 1, dependența consumului chimic de oxigen de procedeul de ozonare a apei;

- fig. 2, evoluția în timp a raportului molar [ozon/CCO] la epurarea apei de compuși organici.

Compoziția chimică a argilelor de zăcământ folosite în procedeul propus de obținere a catalizatorului pentru epurarea apei de compuși organici este următoarea, %:

SiO ₂	63,98...71,86
Al ₂ O ₃	10,18...18,62
Fe ₂ O ₃	1,82...2,46
MgO ₂	74...3,46
CaO	1,03...1,41
Na ₂ O	1,85...2,38
K ₂ O	0,42...0,84
TiO ₂	0,11...0,34
PAF	6,18...10,06.

Prepararea catalizatorului pentru epurarea apei de compuși organici se realizează în felul următor.

Argila de zăcământ prin sedimentări repetate într-o baie cu ultrasunete se purifică de cuarț și cristobalit, iar prin calcinare la 450°C timp de 3 h în curent de aer se elimină impuritățile organice. Această procedură este comună pentru prepararea tuturor formelor acide ale argilei folosite.

Înainte de obținerea formelor acide ale argilei purificate, acestea se modifică prin schimb ionic cu cationi de sodiu (Na⁺), cupru (Cu²⁺), cobalt (Co²⁺), nichel (Ni²⁺), fier (Fe²⁺) sau alți cationi Me_{tr}^{m+} din seria metalelor tranziționale în soluție de sare:



conform reacțiilor chimice:



În acest scop schimbul ionic cu cationi de sodiu (Na⁺), cupru (Cu²⁺), cobalt (Co²⁺), nichel (Ni²⁺), fier (Fe²⁺) sau alți cationi Me_{tr}^{m+} din seria metalelor tranziționale se efectuează prin impregnarea argilei uscate cu soluție proaspătă 1 M de sare de metal în proporție de 40 g argilă uscată la 1 l de soluție, prin agitare puternică timp de 4...5 h, dializare repetată în apă deionizată la temperatura camerei, centrifugare, urmată de uscarea probei rezultate la 60°C timp de 10...12 h, obținându-se variantele propuse de catalizatori activați.

Exemplu

Pentru elucidare, acidul oxalic a fost luat drept indice pentru simularea proceselor de ozonare care au loc în apele uzate cu conținut de poluanți organici. Necesarul chimic de oxigen (NCO) pentru procesul simulat a fost investigat comparativ pentru trei procedee: ozonare pură, ozonare catalitică în prezența cationilor metalici, ozonare catalitică în prezența catalizatorilor argiloși.

Drept suport catalitic a fost utilizată o argilă smectitică (bentonită algeriană) care conține siliciu (51%), aluminiu (32%), magneziu (4%), Fe₂O₃ (2,5%), Na₂O (1,5%) și cantități mici (<1%) de K₂O, CaO și MnO. După purificarea argilei prin procedura optimizată [7], conținutul montmorillonitului a crescut de la 86 la 95%. Materialul purificat, care nu conține cenușă, cuarț, cristobalit sau alte impurități, a fost schimbat ionic prin impregnarea a cca 40 g argilă uscată cu 1 l de soluție proaspătă de sare 1M (Na⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ sau Cu²⁺), în condiții de agitare puternică, timp de 4...5 h. Probele rezultate, NaMt, FeMt, CoMt, NiMt și CuMt, au fost ulterior dializate în mod repetat în apă deionizată, la temperatura camerei, și în final centrifugate și uscate (peste noapte) la 60°C.

Caracterizarea prin difracție cu raze X s-a realizat cu un aparat Philips PW 1710 (CuKα, λ=1,54051 Å), iar rezultatele indică picuri d₀₀₁ ascuțite în comparație cu cele caracteristice pentru Mt brut. Aceasta este o caracteristică specifică unui schimb ionic uniform și unei aranjări perfect paralele a straturilor de argilă și este o dovadă a purității apreciabile a structurii smectitice. Capacitatea de schimb cationic (CSC), estimată prin măsurarea cantității de Na⁺ eliberată, a fost determinată prin spectrofotometrie de absorbție atomică, respectiv 1,10...1,15 mq-equiv./g produs la un pH neutru.

Aciditatea totală s-a determinat prin titrare în solvent aprotic (TSA) conform literaturii de specialitate [9]. Astfel, probele de argilă uscate și mojarate au fost impregnate timp de 24 ore cu n-butilamină (Bu-BH₂), soluție 0,1 M în benzen anhidru, sub agitare continuă. Amina neabsorbită a fost titrată anterior cu o soluție standard de acid percloric 0,05 M. Aciditatea totală s-a exprimat în mmoli Bu-BH₂ / g argilă uscată, și exprimă caracterul acid al suprafeței catalizatorului, respectiv cantitatea de butilamină absorbită chimic și fizic.

Ozonarea s-a realizat într-un reactor cilindric, 5 cm x 35 cm, din sticlă, la temperatura camerei timp de 3 h. Amestecul de reacție conține 0,5 l soluție apoasă de acid oxalic 5 x 10⁻⁴ M și o cantitate de argilă umedă corespunzătoare 1 g de montmorillonit schimbat ionic, anterior gonflată în apă distilată și apoi centrifugată. Ozonul a fost generat din aerul uscat printr-un aparat Orec O₃. V5 prevăzut cu descărcare electrică la tensiune ridicată. În timpul reacției, ozonul a fost barbotat continuu în amestecul de reacție cu un debit de 5 mg/min, printr-un difuzor cu dimensiunea porilor de 60 μm.

Concentrația de ozon la intrarea și la ieșirea din reactor a fost măsurată alternativ cu un analizor de ozon (model AFX H1-X, fabricat în SUA). Periodic, din 30 în 30 de minute, au fost recoltate probe, cantitatea de acid oxalic fiind determinată prin măsurarea consumului chimic de oxigen (CCO) conform metodei standard 5220-C cu bicromat de potasiu [10].

Efectul prezenței cationilor metalici

Experimentele discontinue, cu o durată de 180 minute au arătat faptul că, în cazul în care este utilizat doar ozonul, acesta are efecte nesemnificative în comparație cu ozonarea catalizată, iar CCO nu a depășit 25% nici după 3...5 h (fig. 1). Pentru eliminarea completă a acidului oxalic sunt necesare doze mari de ozon, corespunzătoare unei barbotări de ozon în exces de 4...5 h.

Se observă că în prezența în mediul lichid a cationilor de Fe(II), Co(II), Ni(II) sau Cu(II) în cantități mici (sub 50 ppm), are loc amplificarea ozonării acidului oxalic și creșterea valorii CCO până la 35...40%. O explicație posibilă a acestui fenomen constă în formarea, ca produși intermediari, a radicalilor hidroxil în urma reacției dintre metale (II) și ozon, precum și în creșterea solubilității ozonului în mediul lichid. Prezența cationilor induce o scădere a pH-ului, respectiv o accelerare a CCO, în conformitate cu rezultatele similare în cazul ozonării în prezența catalizatorului de cobalt (II) și de fier (III).

În anumite cazuri, prezența cationilor Fe (II) și a unui pH foarte ridicat al mediului de reacție are efecte negative. În opinia noastră, pentru fiecare sistem substrat-catalizator există o valoare critică a pH-ului, determinată de două elemente esențiale:

- 1) îmbunătățirea solubilității ozonului prin crearea unei anumite acidități a soluției;
- 2) furnizarea unui număr suficient de ioni –OH pentru reacție (respectiv bazicitatea).

Prin combinarea ozonului cu argile montmorillonitice schimbate ionic se obține un CCO de 70...83%. Valori apropiate ale CCO au fost obținute în cazul argilelor brute (aproximativ 69%) și în cazul NaMt (aproximativ 70%). Faptul că argilele brute dezvoltă o activitate catalitică apreciabilă prezintă un interes deosebit, deoarece purificarea argilelor ar putea fi evitată. Deși există o mare varietate de cationi care se pot regăsi în structura argilei, inclusiv Fe (II) sau Mn (II), valorile CCO au fost anormal de mici. O posibilă explicație a acestui fenomen constă în suprafața specifică redusă a argilei brute, precum și în prezența unor impurități inactive, cum ar fi cristobalitul, cuarțul etc.

Efectul dozei de ozon

O bună înțelegere a evoluției în timp a raportului molar [ozon:CCO] permite furnizarea dovezilor care atestă faptul că în timpul ozonizării din mediul apos este nevoie în mod continuu de ozon, iar în cazul prezenței de suspensie de catalizatori argiloși consumul de ozon este mai mic datorită fenomenelor de absorbție de la nivelul suprafeței catalizatorului solid.

În cazul în care nu s-a utilizat catalizator, raportul molar [ozon:CCO] crește aproape liniar de la 0 la aproximativ 18, după 180 minute, indicând faptul că solubilizarea ozonului rămâne o etapă importantă în cinetica mediului lichid omogen. Totuși, această creștere este atenuată dramatic de prezența catalizatorilor argiloși (fig. 2). Într-adevăr, în ceea ce privește compararea CCO, prezența suspensiei de argilă reduce necesarul chimic de oxigen, probabil datorită fenomenelor de absorbție de la suprafața argilei. Aceasta este o caracteristică a probelor de argilă schimbate ionic. Diferențele între performanțele catalitice ale catalizatorilor investigați rezultă în principal datorită efectului de polarizare și gradului de hidratare a fiecărui cation și, în consecință, datorită caracterului acid al suprafețelor catalizatorilor.

Efectul acidității de suprafață

În tabel este dată corelația dintre caracterul acid și CCO al probelor de argile în cazul ozonării acidului oxalic. Aceste rezultate indică faptul că procentul de CCO crește de la 70% la aproximativ 80...95% atunci când caracterul acid de suprafață al catalizatorului crește de la 0,71 (în cazul NaMt) la 1,90...2,25 mmoli butilamină/g argilă (în cazul argilelor schimbate ionic cu cationi ai metalelor tranziționale. Aceasta confirmă încă o dată faptul că aciditatea de suprafață indusă de schimbul ionic este o cerință esențială pentru o ozonare eficientă. În același timp, se observă că, în mod surprinzător, aciditatea de suprafață foarte mare în cazul NiMt și CuMt (2,15 și 2,25) conferă un CCO mic în comparație cu proba schimbată ionic cu Fe (II).

Aciditatea totală de suprafață și CCO pentru diferiți catalizatori

Catalizatorul pe bază de argilă	Aciditatea totală de suprafață [mmoli Bu-BH ₂ adsorbit/g argilă uscată]	% CCO după 180 min
Mt brut	2,10	68,7
NaMt	0,71	70,4
FeMt	1,90	95,2
CoMt	2,05	80,1
NiMt	2,15	83,1
CuMt	2,25	78,6

O posibilă explicație constă în faptul că caracterul acid foarte ridicat favorizează adsorbția reactanților cu caracter bazic, cel mai probabil a speciilor OH, și o împiedică pe cea a acidului oxalic. Dacă se consideră valabil faptul că creșterea acidității de suprafață a argilei induce probabil o descreștere a caracterului bazic al atomilor de oxigen care înconjoară cationul schimbabil, atunci trebuie să ne așteptăm ca adsorbția speciilor acide precum acidul oxalic să se diminueze. Din acest motiv, catalizatorul moderat acid de FeMt (1,90 mmoli butilamină/g de argilă) dă cea mai mare valoare a

CCO (95,2%), în concordanță cu rezultatele anterioare. În acest caz, adsorbția sau concentrația reactanților și/sau intermediarilor suprafeței argilei va juca un rol semnificativ în procesul de ozonare.

Prin urmare, catalizatorii pe bază de argile schimbate ionic cu metale tranziționale dezvoltă o activitate catalitică ridicată în cazul ozonării acidului oxalic în apă, obținându-se diferite acidități, în funcție de cationul de schimb. Rezultatele obținute furnizează dovada efectului sinergetic al sistemului argilă-ozon în cazul degradării poluanților organici și pot fi utilizate pentru operarea procesului de ozonare. S-a constatat că eficiența măsurată în CCO crește rapid odată cu creșterea acidității argilei până la un nivel critic. Ozonarea în condițiile investigate nu numai că este o interfață de reacție dintre ozonul barbotat și acidul oxalic dizolvat, ci și o reacție între moleculele de acid oxalic adsorbite pe suprafața argilei. Și argila brută prezintă activitate catalitică apreciabilă prin prisma CCO. Un asemenea rezultat prezintă un mare interes, deoarece poate fi evitată purificarea argilei, reducându-se astfel investițiile pentru realizarea tehnologiei propuse.