

Изобретение относится к области очистки воды от биологически труднорастворимых токсических соединений, в частности от 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты и может быть использовано на станциях водоочистки баз по хранению пестицидов.

В настоящее время для деструктивного окисления биологически труднорастворимых токсических соединений применяют окислители, в том числе озон. Известно деструктивное окисление 3,5,6-трихлор-4-амино-2-пиридинкарбоновой кислоты (пиклорама) озоном в присутствии катализаторов - сульфатов переходных металлов [1].

Однако, деструктивное окисление только озоном не позволяет интенсивно разрушать токсикант, окисление озоном в присутствии гомогенных катализаторов приводит к повторному загрязнению воды продуктами очистки.

Известно использование озона при деструкции биологически труднорастворимых токсических соединений (анилин, нитробензол) в присутствии гетерогенных катализаторов: оксидов металлов (CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CO_2O_3 , NiO), комбинированных катализаторов на силикагеле ($23,2\% \text{V}_2\text{O}_5$; $0,13\% \text{Fe}_2\text{O}_3$; $35\% \text{CuCr}_2\text{O}_4$).

Однако, в процессе очистки происходит растворение катализаторов. Ввиду загрязнения очищаемой воды катионами металлов и увеличения расхода катализатора при этом процесс озонирования в присутствии названных катализаторов нельзя рекомендовать для практического применения в водоочистке [2].

Известно использование озона в присутствии катализатора для обеззараживания сточных вод, прошедших биологическую очистку, который является наиболее близким к изобретению [3] прототип. Способ представляет собой деструкцию биологически очищенной воды в присутствии гетерогенного катализатора, который представляет собой аморфный алюмосиликат, содержащий цеолит с нанесенным на него оксидом неодима. Изобретение предусматривает использование специально полученной цеолитной матрицы, на которую нанесен оксид неодима. Химический состав указанного катализатора следующий, мас. %

Оксид неодима	2,5 - 4,8
Оксид алюминия	7,1 - 13,4
Оксид кремний	Остальное

Как показали исследования, использование указанного катализатора для деструкции 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты при оптимальных значениях pH, приведенных в авторском свидетельстве №1525120, не обеспечивает полного деструктивного окисления озоном за 60 минут.

Известно использование гетерогенного катализатора - диоксида титана в сочетании с озоном с целью окисления щавелевой кислоты, которая в основном превращается в диоксид углерода и воду [4]. При этом наблюдается неполное разрушение токсиканта.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения ванадий-титано-силикатного катализатора для очистки воды [5] (прототип). Способ состоит в реакции осуществляемой в водной среде при постоянном перемешивании соединений ванадия: растворимых ванадатов или поливанадатов щелочных металлов или аммония, пятиоксида ванадия, ванадиевых кислот либо ванадиевых поликислот, алкоксиванадия, соединений кремния: золя кремневой кислоты, различных форм диоксида кремния, растворимых в условиях реакции либо алкоксикремния, растворимых неорганических солей щелочных металлов, гидроокиси щелочных металлов либо аммония, благоприятно - натрия гидрокарбоната либо сульфата натрия, структурообразователя: гидроксида тетрапропиламмония либо трипропиламина.

Полученную смесь гомогенизируют для образования золя, который помещают в герметичный сосуд и нагревают при 400 - 500K до образования кристаллов. Последние отделяют, промывают и прокалывают в токе воздуха при 773K.

Как показали исследования, использование данных катализаторов не позволяет достаточно быстро и с требуемой интенсивностью разрушать трудноокисляемые примеси в воде.

Так, степень очистки воды, содержащий $2,0 \times 10^{-4}$ моль/дм³ 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты, достигаемая за 35мин., согласно способу [5], при использовании катализатора следующего состава, мас. %: оксид неодима - 4,5; оксид алюминия - 10,0; оксид кремния - 85,5; и при проведении процесса при pH - 6 составляет 34%. При более длительном времени проведения процесса (более 80мин), не достигается полного разрушения кислоты - степень очистки не превышает 85 - 90%.

Таким образом отсутствует эффективная технология, позволяющая достигать высокой степени деструкции биологически труднорастворимых токсических соединений, которая не приводит к повторному загрязнению очищенной воды продуктами процесса очистки.

Задачей изобретения является создание способа очистки воды, в котором использование нового катализатора, действующего в заявляемых условиях, позволит ускорить процесс разрушения биологически трудноокисляемых токсических соединений и повысить степень очистки воды за счет их полного разрушения, а также отсутствия вторичного загрязнения воды продуктами озонирования.

Поставленная задача решается предложенным способом очистки воды от биологически трудноокисляемых токсических соединений, включающем деструкцию последних озоном в присутствии катализатора, в котором в качестве катализатора используют ванадий-титано-силикатный катализатор с размером кристаллов (длиной) 4 - 250 микрометров и процесс осуществляют при pH среды 3,5 - 5.

Задачей изобретения является также получение ванадий-титано-силикатного катализатора, в котором формирование нового золя

$a \text{V}_2\text{O}_5 : b \text{TiO}_2 : c \text{SiO}_2 : d \text{MeX} : e \text{R} : f \text{H}_2\text{O}$

при процентном соотношении компонентов и определенных условиях позволит, как отмечено выше, при использовании катализатора в заявляемом способе очистки воды ускорить процесс разрушения биологически трудноокисляемого токсического соединения 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты, и повысить степень очистки воды за счет полного разрушения кислоты, а также отсутствия вторичного загрязнения воды продуктами озонирования.

Поставленная задача решается предложенным способом получения ванадий-титано-силикатного катализатора, включающем смешивание в водной среде соединений кремния, ванадия, неорганических растворимых солей или гидроокисей щелочных металлов или аммония, структурообразователя, получение реакционного золя, гомогенизацию последнего, термообработку без доступа воздуха, промывку полученного продукта, сушку и прокалывание в окислительной среде, в котором в смесь дополнительно вводят изопропилат титана и гомогенизируют золь при следующем мольном соотношении компонентов в пересчете соединений ванадия, кремния и титана на оксиды элементов:

$a \text{V}_2\text{O}_5 : b \text{TiO}_2 : c \text{SiO}_2 : d \text{MeX} : e \text{R} : f \text{H}_2\text{O}$,

где $a = 1$

$b < 5$, преимущественно 2;

$c > 5$, преимущественно 15 - 20;

$d > 0,2$, преимущественно 0,5 - 5,0;

$e > 0,2$, преимущественно 1 - 5;

$f > 100$, преимущественно 200 - 2000;

MeX - неорганические соли или гидроксиды щелочных металлов;

R - структурообразователь,

а прокалывание продукта осуществляют в окислительной среде в две стадии, причем на второй - в атмосфере кислорода.

Способ реализуется следующим образом.

Озонирование проводили при комнатной температуре в реакторе барботажного типа с впаянным пористым фильтром диаметром 30мм при скорости подачи озонозоо-воздушной смеси 0,3дм³/мин, и концентрации озона 15 - 20мг/дм³. В качестве биологически трудноокисляемого токсического соединения использовали 3,6-дихлор-2-пиридинкарбоновую кислоту концентрации 2 - 2,5·10⁻⁴моль/дм³. Объем озонируемого раствора 1дм³, pH процесса 3,5 - 5,0. В качестве катализатора использовали ванадий-титано-силикатный катализатор в виде кристаллов. При этом выделяли фракции по их размерам: 4 - 7, 40 - 45, 200 - 250 микрометров.

Ход реакции контролировали спектрофотометрическим определением концентрации 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты в реакционной смеси и измерением количества поглощенного озона иодометрическим методом. Электронные спектры поглощения 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты измеряли на спектрофотометре "Specord UV-vis". Продукты реакции, как и количество 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты определяли методом ионной хроматографии.

Способ получения катализатора был реализован следующим образом.

В емкость объемом 0,5дм³ с магнитным перемешиванием последовательно, при перемешивании вводят 38 - 90г золя кремниевой кислоты с содержанием 30% весовых SiO₂; 1,37 - 4,88г, соединений ванадия; 1,07 - 2,27г соединений титана; 0,685 - 6,85г гидроокиси щелочного металла; 4,86 - 22,84г 40% водного раствора структурообразователя и добавляют воду до 100г. Перемешивание осуществляют в инертной атмосфере. Полученный золь при следующем мольном, соотношении соединений ванадия, кремния, титана в пересчете на оксиды металлов $a \text{ V}_2\text{O}_5 : b \text{ TiO}_2 : c \text{ SiO}_2 : b \text{ MeX} : e \text{ R} : f \text{ H}_2\text{O}$ переносят в герметичный сосуд и выдерживают при 400 - 500К в течение 9 - 14 суток до образования кристаллов. Полученные кристаллы промывают деионизированной водой, помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре 378 - 393К в течение 24 часов. Затем их помещают в кварцевый реактор и прокалывают при температуре 773 - 823К сначала в токе воздуха, а затем в токе кислорода в течение 2 - 3 суток. Полученные кристаллы имеют продолговатую форму длиной от 4 до 250 микрометров. Выход продукта составляет 99 - 100%. Структуру полученного ванадий-титано-силикатного катализатора определяли методами рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра ДРОН-2.

Пример 1. В реактор барботажного типа с пористым фильтром помещают 1дм³ воды загрязненной 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислотой с концентрацией 2,0 × 10⁻⁴моль/дм³ и pH = 5 и подвергают барботированию озono-воздушной смесью с концентрацией озона 15мг/дм³ и скоростью пропускания 0,3дм³/мин. Затем в реактор вносят 0,3г катализатора с длиной кристаллов 4 - 7 микрометра. Процесс проводят при комнатной температуре в течение 35мин. В результате получают воду, не содержащую 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновую кислоту при хроматографическом методе обнаружения чувствительности на эту кислоту 0,5 × 10моль/дм³. Также установлено, что очищенная таким образом вода не содержит следовых количеств соединений ванадия и титана.

Пример 2. В реактор барботажного типа с пористым фильтром помещают в дм³ воды загрязненной 3,6-дихлорпиридинкарбоновой кислотой с концентрацией 2,0 × 10⁻⁴моль/дм³ и pH = 3,6 и подвергают барботированию озono-воздушной смесью с концентрацией озона 15мг/дм³ и скоростью пропускания 0,3дм³/мин. Затем в реактор вносят 0,3г катализатора с длиной кристаллов 4 - 7 микрометра. Процесс проводят при комнатной температуре в течение 35мин. В результате получают воду с остаточным содержанием 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты в следовых количествах. Степень очистки составляет около 95%. Также установлено, что очищенная таким образом вода не содержит следовых количеств соединений ванадия и титана.

Пример 3. В реактор барботажного типа с пористым фильтром помещают 1дм³ воды загрязненной 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислотой с концентрацией 2,0 × 10⁻⁴моль/дм³ и pH = 5 и подвергают барботированию озono-воздушной смесью с концентрацией озона 15мг/дм³ и скоростью пропускания 0,3дм³/мин. Затем в реактор вносят 0,3г катализатора с длиной кристаллов около 47 микрометра. Процесс проводят при комнатной температуре в течение 35мин. В результате получают воду с остаточным содержанием 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты в количестве 7 × 10⁻⁵моль/дм³. Степень очистки составляет 65%. Также установлено, что очищенная таким образом вода не содержит следовых количеств соединений ванадия и титана.

Пример 4. В реактор барботажного типа с пористым фильтром помещают 1дм³ воды загрязненной 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислотой с концентрацией 2,0 × 10⁻⁴моль/дм³ и pH = 5 и подвергают барботированию озono-воздушной смесью с концентрацией озона 15мг/дм³ и скоростью пропускания 0,3дм³/мин. Затем в реактор вносят 0,3г катализатора с длиной кристаллов около 250 микрометров. Процесс проводят при комнатной температуре в течение 35мин. В результате получают воду с остаточным содержанием 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты в количестве около 1 × 10⁻⁴моль/дм³. Степень очистки составляет 50%. Также установлено, что очищенная таким образом вода не содержит следовых количеств соединений ванадия и титана.

Пример 5. По технологии описанной выше готовят золь, для чего последовательно смешивают 38,30г золя кремневой кислоты с содержанием 30% весовых SiO₂, 2,08г ванадия натрия, 1,00г изопропилата титана, 2,14г гидрокарбоната натрия, 4,86г 40% водного раствора тетрапропиламмоний гидроксида и 50,70г воды. Образованный таким образом реакционный золь 1 V₂O₅ : 0,4 TiO₂ : 22,5 SiO₂ : 1 Na₂O : 3 NaHCO₃ : 1,12(C₃H₇)₄ NOH : 525 H₂O и при pH = 9,5 помещают в герметичную емкость и подвергают кристаллизации при температуре 463К в течение 12 дней. Образовавшиеся кристаллы серо-зеленого цвета после отделения от маточного раствора промывают деионизированной водой, сушат при температуре 393К в течение 24 часов, а затем прокалывают вначале в токе воздуха, а затем кислорода при температуре 773К в течение 3 суток. Выход продукта в виде кристаллов составляет 100% длиной 40 - 45 микрометров.

Пример 6. Золь готовят следующим образом: последовательно добавляют 90,00г золя кремневой кислоты с содержанием 30% весовых SiO₂, 4,88г ванадата натрия, 2,27г изопропилата титана, 3,36г гидрокарбоната натрия, 22,84г 40% водного раствора тетрапропиламмоний гидроксида и 13,30г воды. Образованный таким образом

реакционный золь 1 V_2O_5 : 0,4 TiO_2 : 22,5 SiO_2 : 1 Na_2O : 2 NaHCO_3 : 2,25 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$: 250 H_2O и при $\text{pH}=10$ помещают в герметичную емкость и подвергают кристаллизации при температуре 456K в течение 14 дней. Образовавшиеся кристаллы зелено бежевого цвета после отделения от маточного раствора промывают деионизированной водой, сушат при температуре 383K в течение 24 часов, а затем прокаливают вначале в токе воздуха, а затем кислорода при температуре 773K в течение 2 суток. Выход продукта в виде кристаллов составляет 100% длиной около 4 - 7 микрометров.

Пример 7. Золь готовят следующим образом: последовательно добавляют 45,00г золя кремневой кислоты с содержанием 30% весовых SiO_2 , 1,37г пятиокси ванадия, 1,07г изопропилата титана, 5,04 гидрокарбоната натрия, 11,42г 40% водного раствора тетрапропиламмоний гидроксида и 56,15г воды. Реакцию проводят при комнатной температуре в течение 1 часа. Образованный таким образом реакционный золь 1 V_2O_5 : 0,5 TiO_2 : 30 SiO_2 : 8 NaHCO_3 : 3 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$: 700 H_2O и при $\text{pH} = 10$ помещают в герметичную емкость и подвергают кристаллизации при температуре 456K в течение 9 дней. Образовавшиеся кристаллы серо-зеленого цвета после отделения от маточного раствора промывают деионизированной водой, сушат при температуре 383K в течение 24 часов, а затем прокаливают вначале в токе воздуха, а затем кислорода при температуре 773K в течение 4 суток. Выход продукта в виде кристаллов составляет 100% длиной около 250 микрометров.

Граничные значения заявляемых параметров выбраны из следующих условий:

1. Размер кристаллов катализатора.

Минимальное граничное значение 4 - 7 микрометров выбрано из условия, что при использовании фракции 2 - 3 микрометров происходит самопроизвольный унос кристаллов озono-воздушной смесью. За время опыта теряется до 50% массы катализатора, что приводит к резкому снижению эффективности очистки.

Максимальное граничное значение 200 - 250 микрометров выбрано из условия, что при использовании фракции 40 - 47 микрометров происходит уменьшение эффективности очистки воды, которое ухудшается с ростом длины кристаллов.

2. pH среды.

Минимальное граничное значение $\text{pH} = 3,5$ выбрано из условия, что как показало настоящее исследование понижение pH менее 3,5 известными методами приводит к заземлению процесса деструкции.

Максимальное граничное значение $\text{pH} = 5$ выбрано из условия, что повышение pH более 5 приводит к переходу 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты в ее солевую форму, разрушение которой является новым предметом и не рассматривается в данном изобретении.

Преимуществом способа очистки воды, согласно изобретению, является, по крайней мере, двукратное ускорение деструкции 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты, а также ее полное разрушение. Кроме того, отсутствует вторичное загрязнение воды продуктами озонирования.