



Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания

Валентин Романовский, Дмитрий Куличик, Елена Крышилович, Павел Клебеко

Для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения в основном используется вода подземных источников, которая имеет несколько повышенную минерализацию, повышенное содержание железа и марганца, высокие бактериологические показатели. Повышенное содержание железа в воде, помимо негативного воздействия на организм человека (допустимое содержание ионов железа в питьевой воде по требованиям ВОЗ составляет 0,2 мг/дм³, в некоторых странах эта концентрация регламентируется значением 0,3 мг/дм³), также является причиной отложений в водопроводных сетях и причиной брака в текстильной, бумажной, пищевой и других отраслях промышленности.

В процессе регенерации фильтров обезжелезивания образуются промывные воды с большим содержанием железа, которые сбрасываются в канализацию, на рельеф местности или подвергают очистке, в результате чего образуются железосодержащие осадки. На сегодняшний день известны следующие направления использования осадков обезжелезивания: производство пигментов, вяжущее в бетон, добавка при производстве мастик, шпатлевок, гипсолита, сухой штукатурки, керамики, производство хлорида железа, адсорбентов, коагулянта сульфата железа и др. Однако часто эти отходы нигде не используются, а хранятся на специально отведенных площадках или вывозятся на захоронение.

Состав осадков обезжелезивания характеризуется практически постоянным элементарным составом: Fe, Ca, Mn, Al, Si, C, O. Содержание железа в них может варьироваться в широких пределах, от 35 до 75% в зависимости от состава подземных вод и состояния водозаборных сооружений. В связи с этим в данной работе представлены исследования по получению

В статье представлены результаты синтеза каталитических материалов из отходов станций обезжелезивания методом экзотермического горения из растворов. Определена эффективность полученных материалов в процессах обезжелезивания подземных вод и очистки сточных вод от четырех классов красителей.

Ключевые слова: каталитический материал, водоподготовка, очистка сточных вод, экзотермическое горение из раствора.

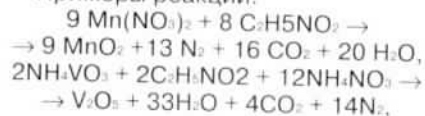
нию каталитических материалов из осадков станций обезжелезивания.

Сегодня существует большое количество методов получения наноразмерных материалов, такие как гидротермальный, сольвотермический, золь-гель, химическое осаждение из паровой фазы, метод экзотермического горения и др. [1-5].

На основании анализа наиболее используемых методов для синтеза был выбран метод экзотермического горения из растворов (Solution Combustion Synthesis - SCS). Данный метод стал широко развиваться в последнее время, хотя известен уже достаточно давно. Метод экзотермического горения из растворов является эффективным методом синтеза наноразмерных материалов и используется в производстве различных порошков для разных областей [6, 7], характеризуется дешевизной, простотой, быстротой, получением нанодисперсных и однородных порошков, низкими энергозатратами.

В синтезе используются такие соли металлов как нитраты, сульфаты и карбонаты металлов, а также в ряде случаев аммонийные соединения. При использовании нитратов они действуют как окислитель для топлива во время реакции горения, если же используются аммонийные соли, то необходимо дополнительно вводить окислители.

Примеры реакций:



Преимуществом данного метода можно отметить также образование не нормируемых к выбросам газов. В процессе реакции разложения нитратов металлов выделяющиеся оксиды азота восстанавливаются до азота.

Этот способ может давать желаемый конечный продукт, хотя в некоторых случаях для содействия формированию требуемой фазы необходима последующая термическая обработка синтезированного порошка. Свойства полученных порошков (кристаллическая структура, аморфная структура, фаза, размер кристаллитов, чистота, удельная площадь поверхности и агломерация частиц) в значительной степени зависят от принятых технологических параметров. К таким параметрам относятся энтальпия и температура пламени, возникающие при горении, которые, в свою очередь, зависят от природы топлива, соотношение окислителя к восстановителю, соотношение объемов прекурсоров и объема реактора, количество реактора, число молей генерируемого газа и некоторые другие [6, 7].

Быстрая генерация большого объема газов во время сгорания рассеивает теплоту процесса и ограничивает повышение температуры, снижая возможность преждевременного спекания между первичными частицами. Газы разрушают большие кластеры и создают поры между частицами. Фактически кластеры дезинтегрируются в условиях большого количества газообразных продуктов

Романовский Валентин Иванович, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры промышленной экологии, Белорусский государственный технологический университет. E-mail: V.Romanovski@yandex.ru Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а.

Куличик Дмитрий Михайлович, технолог, ООО «Химвей», Республика Беларусь, 220033, г. Минск, ул. Серафимовича, д. 11. E-mail: dima.kulichik@gmail.com

Крышилович Елена Владимировна, кандидат химических наук, ассистент кафедры общей и неорганической химии, Белорусский государственный технологический университет. E-mail: helb@yandex.ru

Клебеко Павел Альбинович, аспирант, Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов. Республика Беларусь, 220086, г. Минск, ул. Славинского, 1/2. E-mail: mail@cricuwr.by



сгорания, и в этих условиях больше тепла выделяется из системы, препятствуя росту частиц.

Во время реакции синтеза горения выделяют четыре важные температуры, которые могут влиять на процесс реакции и свойства конечного продукта:

- начальная температура (T_0) представляет собой среднюю температуру раствора реагента до того, как реакция воспламеняется;

- температура воспламенения ($T_{\text{в}}$) представляет собой точку, в которой реакция горения динамически активируется без дополнительной подачи внешнего тепла;

- адиабатическая температура пламени ($T_{\text{ад}}$) - максимальная температура горения, достигнутая в адиабатических условиях;

- максимальная температура пламени ($T_{\text{м}}$) - это максимальная температура, достигнутая в реальной конфигурации, то есть в условиях, которые не являются адиабатическими.

В настоящее время публикуется большой объем работ, посвященных синтезу различных материалов данным методом и изучению свойств полученных продуктов. Однако практически отсутствуют исследования, посвященные изучению влияния именно различных условий синтеза на свойства продуктов.

Работа включала три этапа: выщелачивание железа из осадков азотной кислотой, синтез каталитических материалов и анализ каталитической эффективности синтезированных материалов.

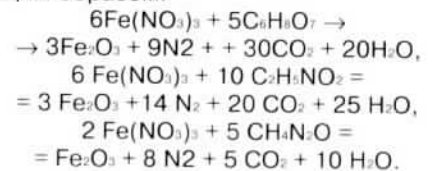
Основными факторами, которые оказывают влияние на выщелачивание железа из осадков, являются концентрация выщелачивающего агента, время проведения процесса, температура.

Выщелачивание проводили для осадков с различным содержанием железа в них (от 35 до 68%).

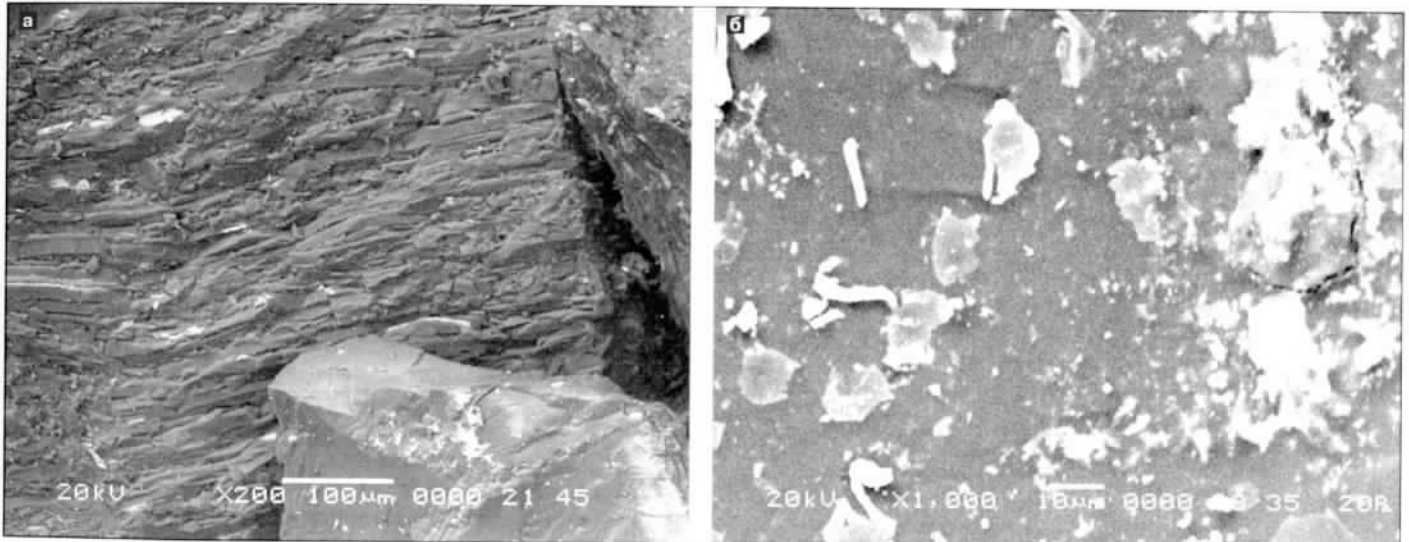
Согласно полученным данным, наилучшими условиями для выщела-

чивания являются: 20% HNO_3 , время выщелачивания - 120 минут, температура - 45°C. Установлено, что характер полученных зависимостей совпадает для каждого из выбранных осадков.

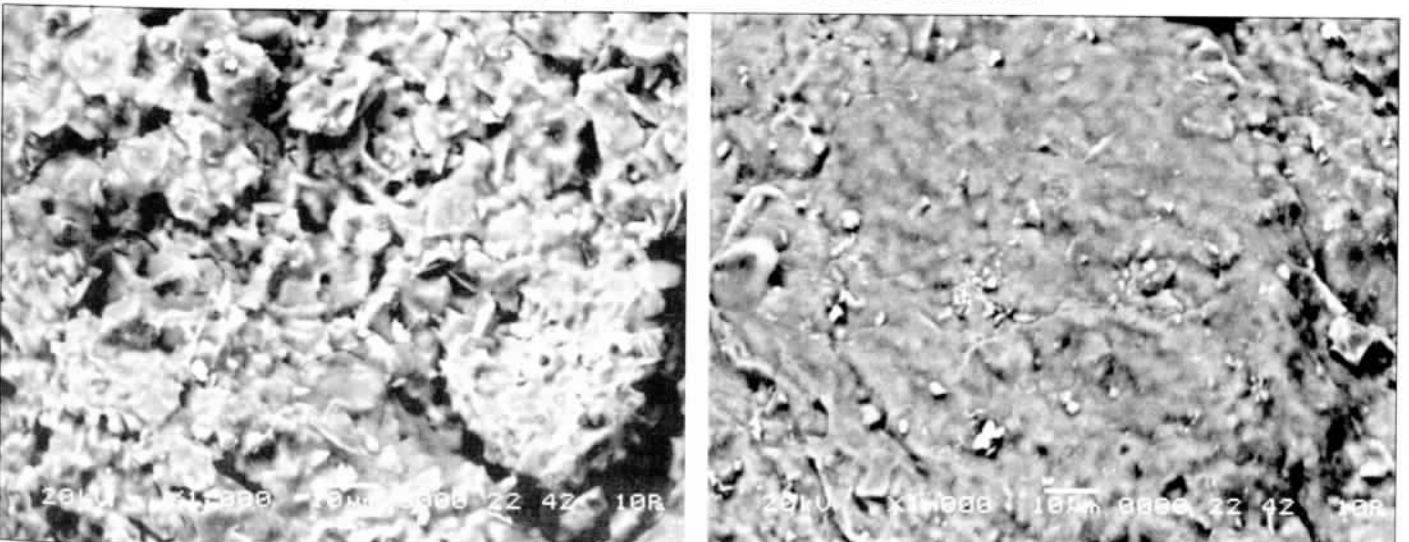
Синтез каталитических материалов из осадков обезжелезивания проводился в муфельной печи при 600°C. В тигель помещался железосодержащий раствор выщелачивания, в который добавлялся раствор топлива (лимонная кислота, карбид, глицин) в различном стехиометрическом соотношении (0,8-5). Затем раствор перемешивался, упаривался и помещался в разогретую муфельную печь. Суммарные реакции синтеза можно представить следующим образом:



■ Рис. 1. Микрофотографии поверхности антрацитов: а - исходного; б - покрытого оксидами железа

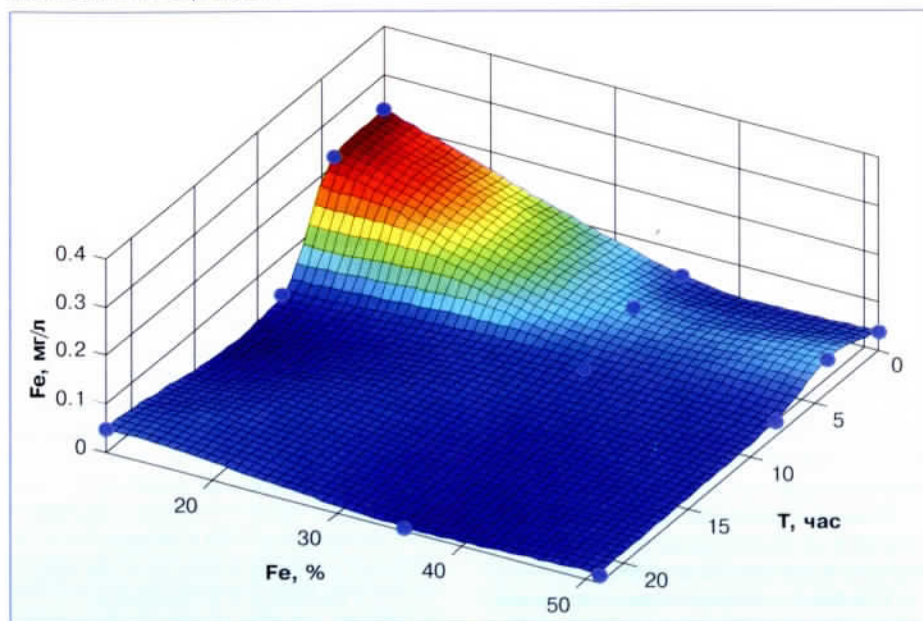


■ Рис. 2. Микрофотографии поверхности модифицированного оксидом железа шамота

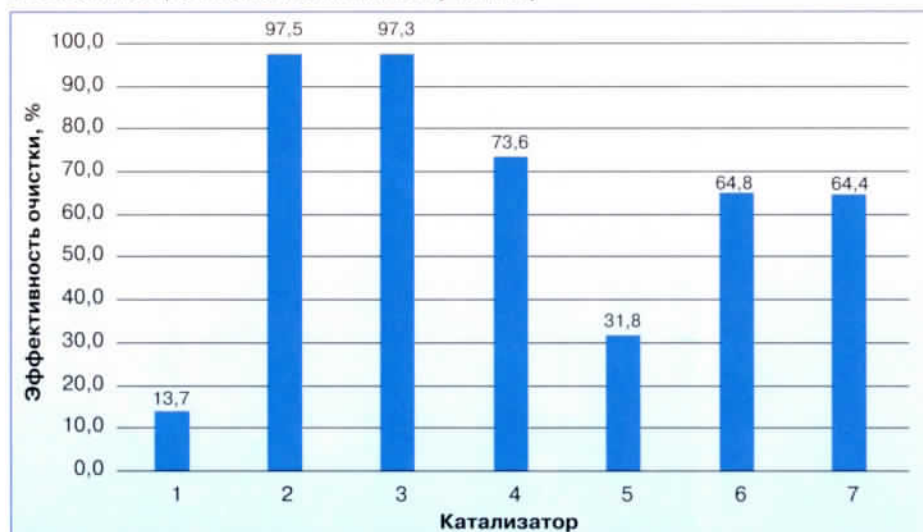




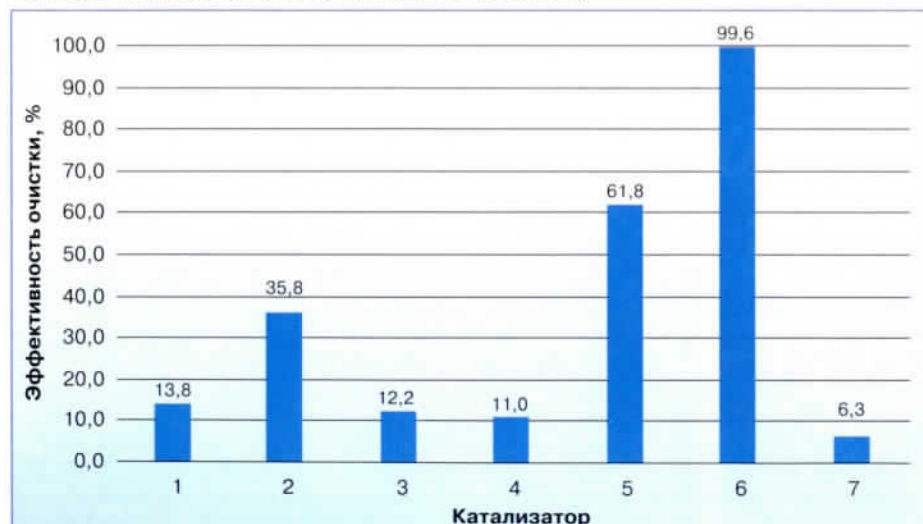
■ **Рис. 3.** Остаточная концентрация железа в воде при фильтровании через загрузки модифицированных атрацитов с различным содержанием оксидов железа на поверхности



■ **Рис. 4.** Сравнительный анализ каталитической активности синтезированных веществ по красителю метиленовому синему



■ **Рис. 5.** Сравнительный анализ каталитической активности синтезированных веществ по красителю телону кислотному синему



В процессе эксперимента были получены порошкообразные каталитические материалы, а также осажденные на разные носители (антрацит, шамот). Также были синтезированы материалы с добавлением цинк- и молибденсодержащих прекурсоров, $Zn(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2MoO_4$ соответственно.

На рис. 1-2 представлены микрофотографии модифицированных поверхностей антрацита и шамота при соотношении топливо-окислитель, равном 1,5.

Содержание железа на поверхности модифицированных материалов составило до 65% мас.

Модифицированный оксидом железа антрацит и шамот был опробован для процесса обезжелезивания на модельной установке, представляющей собой колонки диаметром 20 мм и высотой 1,7 м. Высота загрузки составляла: 0,5 м - верхний каталитический слой (исследуемые образцы) и 1 м - нижний фильтрующий слой (кварцевый песок).

На основании полученных на модельной установке экспериментальных данных была построена графическая зависимость (рис. 3).

Полученные результаты испытаний свидетельствуют о том, что:

- при использовании образцов антрацитов, покрытых оксидами железа, остаточная концентрация $Fe_{общ}$ в первых порциях фильтрата в 3,4 раза меньше, чем при использовании исходного антрацита;

- зарядка поверхности исходного антрацита происходит через 6 часов после включения фильтра в работу, в то время как модифицированные антрациты обеспечивают высокую эффективность в первых порциях воды.

Полученные железо-цинк и железо-молибден, содержащие порошки, были опробованы в процессе деструкции красителей.

Для анализа каталитической активности окисления органических веществ использовались водные растворы красителей разных классов: кислотный, основный, активный, прямой с концентрацией 10 мг/л. Доза синтезированного катализатора составляла 500 мг/л. Время обработки ультрафиолетом - 45 минут. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-400, излучающая в диапазоне 240-320 нм и мощностью лучистой энергии 36 Вт.

Результаты деструкции красителей представлены на рис. 4-7. В процессе эксперимента использовались следующие виды обработки: 1 - УФ без катализатора; 2 - УФ с добавлением $Fe_3O_4 \cdot MoO_3$, топливо глицин; 3 -



Рис. 6. Сравнительный анализ каталитической активности синтезированных веществ по красителю цибакрону суперчерному

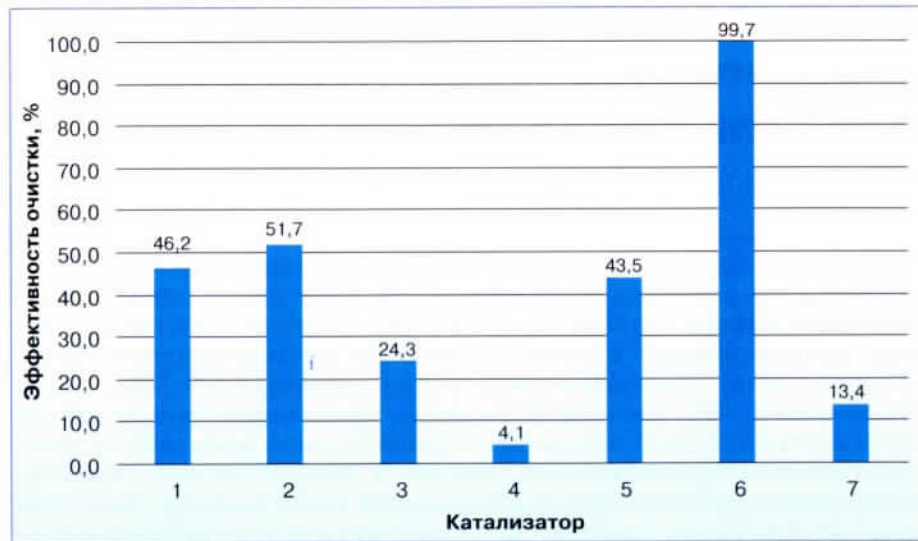
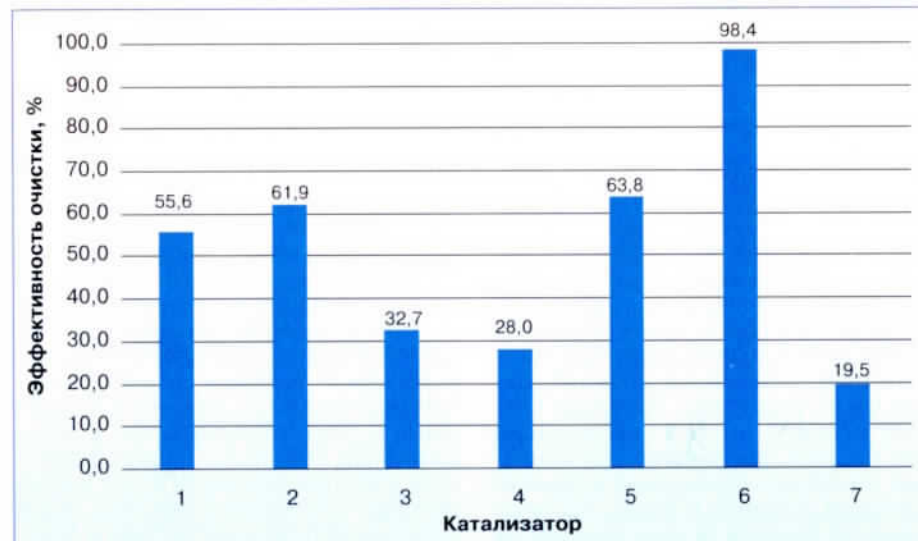


Рис. 7. Сравнительный анализ каталитической активности выбранных веществ по красителю прямому ярко-синему СВ



УФ с добавлением $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3$, топливо карбамид; 4 - УФ с добавлением $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3$, топливо лимонная кислота; 5 - УФ с добавлением $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, топливо глицин; 6 - УФ с добавлением $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, топливо карбамид; 7 -

УФ с добавлением $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, топливо лимонная кислота.

Из полученных данных видно, что все исследуемые каталитические материалы, синтезированные из осадков станций обезжелезивания,

проявили каталитические свойства по деструкции красителя метиленового синего. Наибольшую эффективность проявили материалы с добавлением молибдена (образец 2-4). При деструкции остальных трех типов красителей наилучшие результаты показал материал с добавкой цинка и с использованием в качестве топлива карбамида (образец 6), а наихудшие результаты - образцы 3, 4, 7, что объясняется различным фазовым составом полученных материалов при различных видах вводимого топлива.

Таким образом, полученные каталитические материалы из осадков станций обезжелезивания показали высокую каталитическую активность в процессах обезжелезивания подземных вод и деструкции органических красителей.

Литература:

1. Шапоров А.С., Иванов В.К., Гиль Д.О., Ванцев А.С., Третьяков Ю.Д. Сольвотермический синтез коллоидных растворов оксидов переходных элементов (Fe, Co Mn) // Доклады Академии наук, 2010, том 433, № 6, с. 770-772.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. (Под ред. Ю.Д. Третьякова). М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
3. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications. N. J., 1992. 235 p.
4. A. Gekanken. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // Ultrasonics Sonochemistry, 2004, vol. 11, 47.
5. Михайлов М. Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М. Д. Михайлов. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 259 с.
6. Chemistry of nanocrystalline oxide materials combustion synthesis, properties and applications / K.C. Patil, M.S. Hedge, Tanu Rattan. Co Pte Ltd, Singapore, 2008. 345 p.
7. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials / Arvind Varma, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev, Khachatur V. Manukyan. Chem. Rev., 2016, 116 (23), pp 14493-14586.

Preparation of catalytic materials for water and wastewater treatment from wastes of deironing stations

The results of synthesis of catalytic materials from wastes of deironing stations by the method of exothermic combustion from solutions are presented in the article. The effectiveness of the obtained materials in the processes of deironing of groundwater and wastewater treatment from four classes of dyes was determined.

Keywords: Catalytic material, water treatment, wastewater treatment, solution combustion synthesis.

Romanovsky Valentin Ivanovich, Ph.D. (Engineering), senior lecturer of the Department of industrial ecology, Belarusian state technological University. E-mail: V.Romanovski@yandex.ru Republic of Belarus, 220006, Minsk, Sverdlov St. 13A.

Kulichik Dmitry Mikhailovich, technologist, LLC "Himway", Republic of Belarus, 220033, Minsk, Serafimovicha str., 11. E-mail: dima.kulichik@gmail.com

Kryszalowicz Elena Vladimirovna, Ph.D. (Engineering), assistant Professor, Department of General and inorganic chemistry, Belarusian state technological University. E-mail: helb@yandex.ru

Klebeko Pavel Albinovich, graduate student, Central research Institute for complex use of water resources. The Republic of Belarus 220086, Minsk, slavinskogo str., 1/2. E-mail: mail@cricuwr.by