

УДК 544.72: 544.77:546.72

К. М. Лебедева, У. Л. Мостовая, Д. О. Лемешев, О. В. Яровая\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: oyarovaya@muctr.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОСКИХ МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Получены плоские мембранные контакторы, представляющие собой керамические дисковые микрофильтрационные мембраны с нанесенным слоем на основе оксидов железа. Показано, что мембранные контакторы пригодны для проведения жидкофазного каталитического окисления фенола в мягких условиях.

**Ключевые слова:** мембранный контактор, каталитическое жидкофазное окисление, наночастицы.

Глубокая очистка промышленных и бытовых сточных вод различных объектов является одной из главных экологических задач современного общества. С каждым годом требования к нормам по предельным концентрациям веществ в очищенной сточной воде ужесточаются, при этом антропогенная и техногенная нагрузка на гидросферу непрерывно возрастает. Промышленным сточным водам свойственно разнообразие химического состава компонентов, которое напрямую зависит от производственного процесса. Наиболее опасными являются сточные воды, содержащие органические вещества с повышенными показателями токсичности. Такой состав сточных вод характерен для предприятий нефтеперерабатывающей, нефтехимической и текстильной промышленности, в составе стоков которых преобладают поверхностно-активные вещества, фенолы, альдегиды, нефтепродукты и т.д. В свою очередь значения предельно-допустимых концентраций указанных веществ в воде составляют сотые и тысячные миллиграммов, для достижения таких показателей необходим высокоэффективный подход к методам очистки.

На настоящий момент для очистки сточных вод от органических соединений разработан целый ряд методов и технологий, наиболее перспективными из которых, являются деструктивные методы, в частности, каталитическое жидкофазное окисление. Трудности реализации подобного процесса обусловлены использованием дорогостоящего оборудования, работающего под высоким давлением, и катализаторов на основе благородных металлов. Однако, применение керамических мембранных контакторов с каталитически активным слоем на основе переходных металлов позволит существенно сократить затратность данного метода очистки.

Мембранные контакторы позволяют интенсифицировать процессы, происходящие на границе раздела фаз, обеспечивая эффективное взаимодействие между катализатором, нанесенным на мембрану, кислородом воздуха, выступающим в роле окислителя, и загрязняющим органическим соединением. В литературных данных встречаются

работы, в которых в качестве мембранных контакторов использовали трубчатые ультрафильтрационные мембраны с нанесенной платиной в качестве окислителя [1]. Соединения переходных металлов, в частности, кислородсодержащие соединения железа, могут выступать в качестве замены катализаторам на основе дорогих благородных металлов.

Целью данной работы являлось получение плоских мембранных контакторов с нанесенным микрофильтрационным слоем на основе соединений железа золь-гель методом.

На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева была разработана методика синтеза агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц (золей) кислородсодержащих соединений железа в присутствии диоксида кремния. Инертный диоксид кремния использовали в качестве связующего, введение его добавок на стадии получения зелей позволит получать равномерные слои наночастиц на поверхности мембранных контакторов на последующих стадиях синтеза.

Золи кислородсодержащих соединений железа получали методом конденсации. При непрерывном перемешивании в золь диоксида кремния (рН 8.0-8.1) вводили раствор хлорида железа (III) и проводили гидролиз в присутствии водного раствора аммиака при комнатной температуре. Результатом синтеза являлись агрегативно устойчивые коричневые опалесцирующие золи с концентрацией дисперсной фазы в пересчете на  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$  до 1% масс. и величиной рН 8.0-8.5 (далее для краткости будет обозначаться как золь  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ).

В качестве носителя для мембранных контакторов использовали керамические микрофильтрационные мембраны диаметром 60 и толщиной 3 мм, полученные по технологии, разработанной на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров. Мембраны имели пористость около 45%, наивероятнейший радиус пор 0.8-0.9 мкм, максимальный радиус пор 2 мкм (в подложках имелись единичные дефекты радиусом до 3.5 мкм).

В ходе работы получали как нанесенные катализаторы, формируя слой из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на гранулах дробленой мембраны (носителя), так и мембранные контакторы, когда слой наносили непосредственно на одну из сторон дисковой мембраны.

Одним из вариантов нанесения является приведение носителя в контакт с золей. Предварительные эксперименты показали, что длительная выдержка носителя в золе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  приводит к формированию нанесенного слоя с очень малой концентрацией (<0.01 % масс.), было принято решение проводить нанесение в динамическом режиме. Формирование нанесенного слоя происходило при непрерывном пропускании фиксированного объема золя  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  через слой носителя при постоянной скорости [2]. Было установлено, что для формирования равномерного слоя  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  как на поверхности дробленого носителя (содержание нанесенного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляет 0.4 % масс.), так и на поверхности мембраны следует заполнить поры жидкостью. Нанесение на сухой носитель приводит к нанесению неравномерного слоя, но это позволяет повысить содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на 20 % за счет заполнения пор золей.

Для получения слоя на поверхности мембран их приводили в контакт с рассчитанным объемом золя, сушку влажного слоя проводили на воздухе при комнатной температуре, термообработку проводили в течение 1 часа при 500 °С, скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин. Для получения равномерного слоя поры мембраны предварительно заполняли дистиллированной водой. Для нанесения были использованы композиции с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1% масс., и различным содержанием  $\text{SiO}_2$  (от 0.1 до 1.2 % масс.).

Экспериментально было установлено, что при нанесении одинакового количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получение равномерного слоя на поверхности мембраны происходит при содержании  $\text{SiO}_2$  в композиции 0.10-0.15 % масс. Уменьшение содержания  $\text{SiO}_2$  в композиции приводит к растрескиванию нанесенного слоя, а увеличение – к плохой адгезии слоя к поверхности мембраны. Предварительные эксперименты показали, что данные контакторы проявляют каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления фенола, проводимой в мягких условиях.

*Лебедева Ксения Михайловна, студентка 4 курса факультета инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Мостовая Ульяна Леонидовна, к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Лемешев Дмитрий Олегович, к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Яровая Оксана Викторовна к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

## Литература

1. Iojoiu E.E. Wet air oxidation in a catalytic membrane reactor: Model and industrial wastewaters in single tubes and multichannel contactors // E.E. Iojoiu, S. Miachon, E. Landrivon, J.C. Walmsley, H. Raeder, J.-A. Dalmon // Applied Catalysis B: Environmental. 2007. Vol. 69. P. 196-206.
2. Яровая О.В. Получение нанесенных катализаторов  $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с использованием наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  // О.В. Яровая, У.Л. Мостовая, В.В. Назаров // Химическая промышленность сегодня. 2014. №7. С. 11-19.

*Lebedeva Kseniya Mixaylovna, Mostovaya Uliana Leonidovna, Lemeshev Dmitriy Olegovich, Yarovaya Oxana Victorovna\**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: oyarovaya@muctr.ru

## OBTAINING OF THE IRON OXIDE-BASED FLAT MEMBRANE CONTACTORS FOR WASTEWATER TREATMENT

### Abstract

In this work flat membrane contactors were obtained. They are represented as ceramic disc-shaped microfilter membranes with a layer that consists of ferrous oxides. It is shown that membrane contactors can be used for catalytic wet air oxidation of phenol in mild conditions.

**Key words:** membrane contactor, catalytic wet air oxidation, nanoparticles.