

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ применения гомогенных катализаторов В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ **СТОЧНЫХ ВОД**

**Приведена оценка эффективности применения гомогенных катализаторов в процессах очистки сточных вод Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов.**

**Показана высокая эффективность очистки дренажных сточных вод с применением гомогенных катализаторов: железного купороса и хлорида марганца.**

**В роли окислителей использованы кислород и озono-кислородная смесь. В экспериментальной установке в качестве реактора использовался мембранный блок с керамическими мембранами.**



## Введение

**В** настоящее время, когда человечество озабочено поиском наиболее экономичных путей расходования энергии и улучшения использования сырьевых ресурсов, важность применения гомогенных каталитических систем постоянно возрастает, так как для их использования требуются более мягкие условия, чем для гетерогенных систем.

В качестве катализаторов в гомогенном катализе чаще всего используются переходные металлы. Последние отличаются от элементов основной группы тем, что имеют частично незаполненные  $d$ - или  $f$ -уровни. Основная переходная группа, или  $d$ -элементы – это те элементы, у которых частично заполнен  $d$ -уровень, и это именно та группа, с которой, главным образом, работают в гомогенном катализе [1].

Так,  $d$ -элементы могут легко образовывать прочные связи с веществами, содержащими системы  $\pi$ -электронов или имеющими орбитали подходящей симметрии и энергии для образования  $\pi$ -связей. Не менее важной с точки зрения катализа является способность переходных металлов образовывать прочные связи, в основном,  $\sigma$ -типа с некото-

**Р.И. Хангильдин\***,  
кандидат технических наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение» архитектурно-строительного факультета, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

**Г.М. Шарафутдинова**,  
кандидат технических наук, доцент кафедры «Промышленная безопасность и охрана труда» технологического факультета, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

рыми реакционноспособными соединениями [2]. В связи с этим комплексы переходных металлов облегчают получение этих соединений при относительно мягких условиях (часто при комнатной температуре и атмосферном давлении), делают их последующее поведение более спокойным и часто заставляют их реагировать специфичным образом.

В рамках координационной химии переходных элементов лиганд может быть определен как элемент или комбинация элементов, которые образуют химическую связь с переходным элементом. Во многих случаях наиболее предпочтительным лигандом переходного элемента служит он сам, что подтверждается тем фактом, что все  $d$ -элементы являются металлами. Кроме того, переходные элементы легко образуют связи почти со всеми элементами периодической системы и практически со всеми органическими молекулами. Именно это свойство определяет их роль в катализе.

Целью работы являлась оценка эффективности применения гомогенных катализато-

\* Адрес для корреспонденции: [khangildin@mail.ru](mailto:khangildin@mail.ru)

ров в процессах окисления сточных вод в различных условиях проведения этих процессов.

## Материалы и методы исследования

### Выбор водной среды

Исследования проводились на предварительно профильтрованных дренажных сточных водах Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов. Выбор данной водной среды для проведения исследований был обусловлен актуальностью проблемы по очистке дренажных вод полигонов ТБО и тем, что эти сточные воды достаточно трудно окисляемы и требуют поиска путей по интенсификации их окисления. Состав дренажных сточных вод Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов был следующим (табл. 1). Значение рН 6,9.

Таблица 1

Состав дренажных сточных вод Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов

Компоненты сточных вод	Концентрации, мг/дм <sup>3</sup>
ХПК	1930
БПК <sub>п</sub>	793
Взвешенные вещества	3
Фенол	5,9
Нефтепродукты	5,2
ПАВ	0,3
Фосфаты	0,05
Сульфаты	178
Сульфиды	0,5
Хлориды	5200
Нитраты	3,01
Нитриты	2,95
Азот аммонийный	530
Железо	23
Марганец	6,11
Медь	0,31
Цинк	0,9
Свинец	0,2
Кобальт	0,1
Хром	0,6
Кадмий	0,002
Никель	0,04

### Выбор окислителя

В исследованиях в качестве окислителя использовалась озono-кислородная смесь. Выбор этого окислителя из множества других (хлор, пероксиды, гипохлориты) был

### В.А. Мартяшева,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение»

архитектурно-строительного факультета, Уфимский

государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

### А.М. Фаттахова,

ассистент кафедры «Автомобильные дороги и технология строительства» архитектурно-строительного факультета, Уфимский

государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

### А.Г. Кирсанова,

студентка механического факультета, Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ)

обоснован простотой получения озона на месте его использования, безопасностью его применения, а также высокой окислительной активностью озона.

### Выбор гомогенных катализаторов

Одним из свойств соединения, предполагаемого на роль гомогенного катализатора процессов окисления сточных вод полигона твердых промышленных и бытовых отходов, является его способность неизбирательно воздействовать на разнообразные окисляемые составляющие сточных вод. Анализ литературных данных показал, что такими свойствами обладают простейшие соединения марганца и железа. Поэтому для исследований гомогенного окислительного катализа были выбраны две соли:  
– сульфат железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  
– хлорид марганца  $\text{MnCl}_2$ .

### Описание экспериментальной установки

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки, которая была использована для исследования процесса очистки сточных вод с помощью окислительного гомогенного катализа.

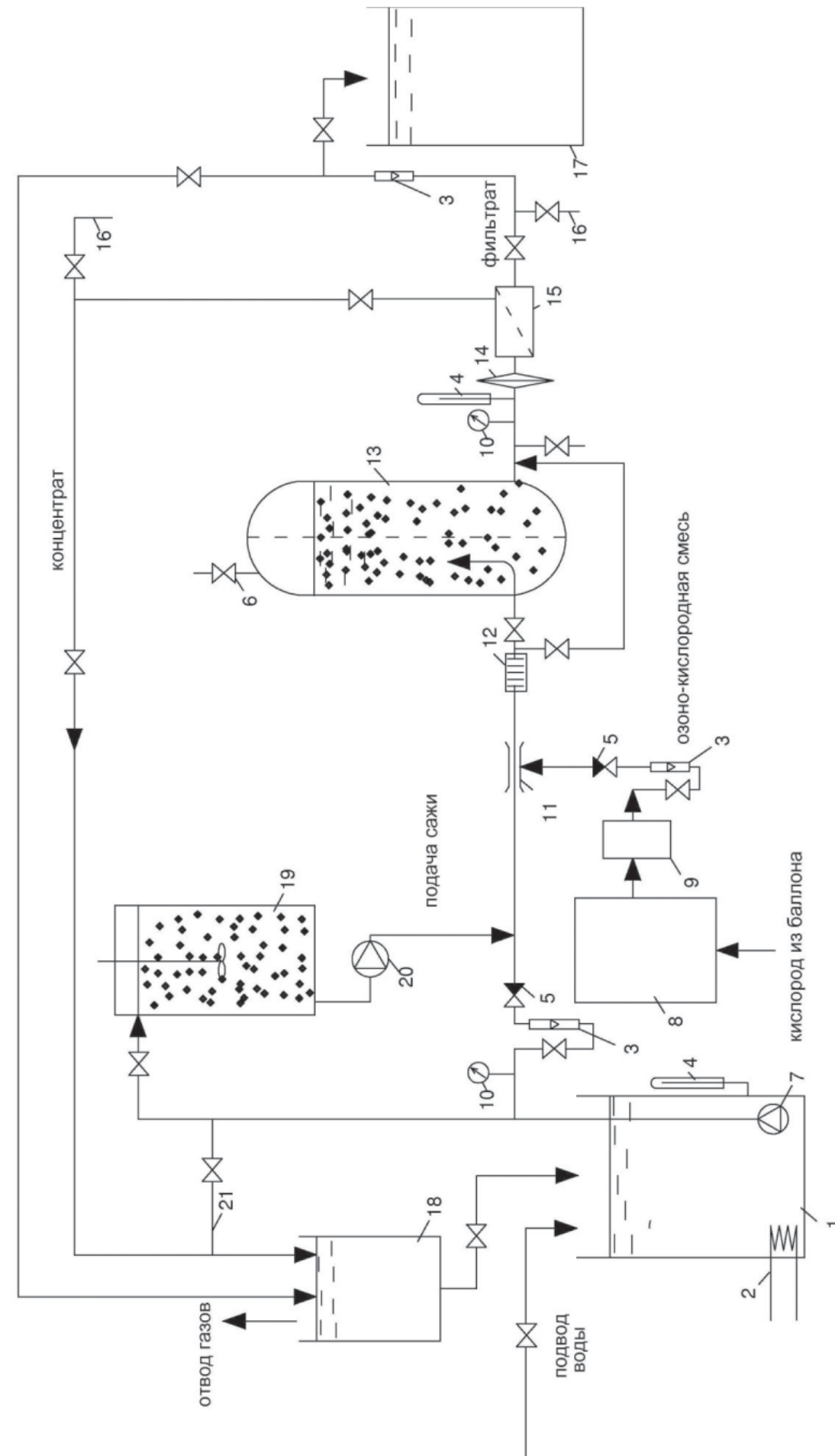
Экспериментальная установка состоит из следующих элементов: циркуляционной емкости; ТЭНа; насоса с частотным регулированием MPI GRUNDFOS; эжектора; шайбового смесителя; сатуратора; сетчатого фильтра; реактора. В качестве реактора использовался мембранный блок с керамическими мембранами. Озono-кислородная смесь готовилась с помощью генератора озона из кислорода. Концентрация озона в озono-кислородной смеси контролировалась газоанализатором.

Мембранный блок в экспериментальной установке снабжен каналами для ввода исходного потока, вывода пермеата (фильтрата), ретентата (концентрата) и мембранами. Конструкция мембранного блока позволяет менять мембраны.

Технологическая схема экспериментальной установки обеспечивает возможность менять скорость движения жидкости вдоль поверхности мембраны в мембранном блоке при постоянстве давления перед мембраной. Для этого предусмотрена обводная линия с регулировочным краном.

В процессе разделения на мембране исходный поток делился на две части:

- фильтрат – поток воды, глубоко очищенной от растворенных веществ, поступающий в емкость очищенной воды;
- концентрат – поток, обогащенный примесями, возвращаемый в циркуляционную емкость через газоотделитель или сбрасыва-



1- циркуляционная емкость; 2 -ТЭН; 3 - ротамеры; 4 - термометры; 5 - обратные клапаны; 6 - воздухоотводчик; 7 - насос; 8 - генератор озона; 9 - газоанализатор; 10 - манометры; 11 - эжектор; 12 - шайбовый смеситель; 13 - реактор; 14 - сегчатый фильтр; 15 - мембранный блок; 16 - проботборники; 17 - емкость фильтрата; 18 - газоотделитель; 19 - газотделитель; 20 - насос-дозатор; 21 - обводная линия (байпас)

**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследований окислительных процессов в водной среде

емый в бак-накопитель отходов через пробоотборник.

Керамические мембраны из-за достаточно больших размеров пор (более 50 нм) могут быть проницаемыми для гомогенных катализаторов. В связи с этим для отделения катализатора от продуктов реакции возникает необходимость в модификации процесса мембранного разделения на керамических мембранах, повышающей его селективность. С этой целью технологической схемой экспериментальной установки предусмотрена возможность нанесения динамического слоя сажи на мембрану, а с помощью озона возможность уменьшить его гидрофобность. Для этого применялись дополнительная емкость с мешалкой и насос-дозатор.

#### *Методика исследований*

Сначала циркуляционная емкость 1 заполнялась исследуемой сточной водой, которая нагревалась в ней до необходимой температуры. В емкость заливалось определенное количество раствора испытуемого катализатора. Для предотвращения гидролиза катализаторов в сточной воде с помощью серной кислоты снижалась рН до 3. Затем с помощью насоса 7 жидкость с необходимым расходом и напором через сатуратор 13 подавалась в мембранный блок 15. Для создания оптимальных условий работы насоса имелась возможность подавать часть перекачиваемой жидкости по обводной байпасной линии 21. В начале каждого эксперимента линия фильтрата была закрыта. В напорный трубопровод через эжектор подавалось определенное количество озono-кислородной смеси или кислорода. В сатураторе происходило насыщение жидкости газом. Газожидкостная смесь по линии концентрата возвращалась в циркуляционную емкость 1. После

#### **Ключевые слова:**

гомогенные катализаторы, окисление, сточные воды

выхода установки на необходимый гидравлический режим открывалась линия фильтрата, производились замеры расходов воды, газа, давлений, температуры и отбирались пробы фильтрата и концентрата. Фильтрат при этом мог сбрасываться в емкость очищенной воды 17 или после газоотделителя 18 возвращаться в циркуляционную емкость. Эффективность окисления сточных вод оценивалась по известному интегральному показателю ХПК (химическое потребление кислорода).

После окончания каждого эксперимента проводилась промывка мембранного модуля моющими растворами, в качестве которых использовались растворы синтетических моющих средств и раствор лимонной кислоты.

Для уменьшения проницаемости мембран на них намывался динамический слой. В емкость 19 засыпалась сажа и при перемешивании заливалась водой. Далее суспензия сажи с помощью насоса-дозатора 20 подавалась в напорную линию перед шайбовым смесителем и затем в мембранный модуль с керамической мембраной. Подачу суспензии сажи производили до тех пор, пока производительность мембраны не падала до уровня производительности обратноосмотической мембраны, т.е. производительность уменьшалась в 20 раз.

Было проведено несколько серий экспериментов.

В первой серии оценивалась степень очистки сточных вод по ХПК, когда установка работала с кислородом без катализатора и в мембранном модуле вместо мембраны стояла обычная сетка из нержавеющей стали с размером ячеек 2 мм. Поддерживалось значение рН, равное 3.

В следующих сериях экспериментов условия менялись:



**Таблица 2**

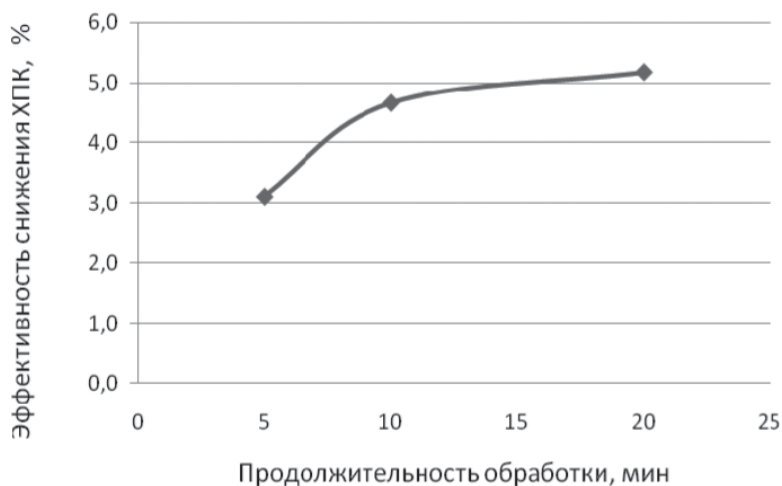
Эффективность снижения ХПК сточных вод в зависимости от условий проведения процесса обработки сточных вод

Условия ведения процесса обработки сточных вод				ХПК исходное, мг/дм <sup>3</sup>	ХПК после обработки мг/дм <sup>3</sup>	Эффект очистки, %
Окислитель	Катализатор	Время нахождения в реакционном объеме, мин.	Применение мембранной сепарации			
кислород	-	5	-	1930	1870	3,1
кислород	-	10	-	1930	1840	4,7
кислород	-	20	-	1930	1830	5,2
кислород	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	-	1930	1670	13,5
кислород	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O 60 мг/дм <sup>3</sup>	10	-	1930	1660	14,0
кислород	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O 60 мг/дм <sup>3</sup>	20	-	1930	1610	16,6
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	-	1930	1615	16,3
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	10	-	1930	1520	21,2
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	20	-	1930	1510	21,8
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	+	1930	1430	25,9
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	10	+	1930	1360	29,5
кислород	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	20	+	1930	1310	32,1
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	-	5	-	1930	1210	37,3
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	-	5	+	1930	1100	43,0
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	+	1930	830	57,0
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	MnCl <sub>2</sub> 60 мг/дм <sup>3</sup>	5	мембрана с динамическим слоем	1930	790	59,1
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	MnCl <sub>2</sub> 120 мг/дм <sup>3</sup>	5	мембрана с динамическим слоем	1930	720	62,7
озоно-кислородная смесь 20 мгО <sub>3</sub> /дм <sup>3</sup>	MnCl <sub>2</sub> 180 мг/дм <sup>3</sup>	5	мембрана с динамическим слоем	1930	710	63,2

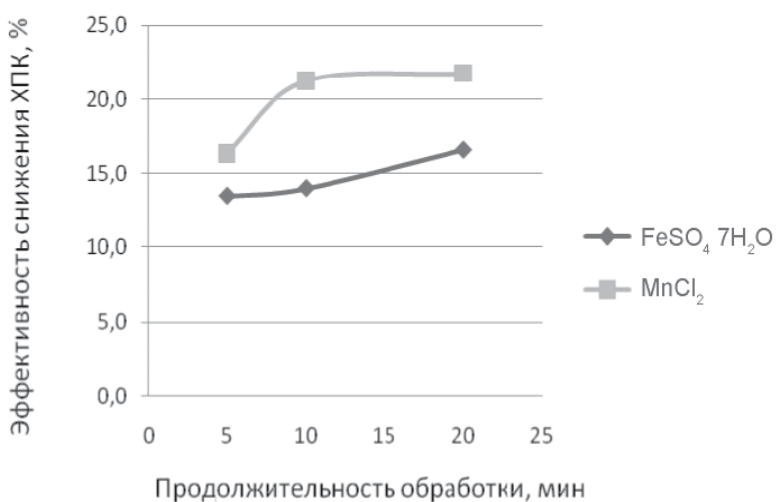
**Таблица 3**

Влияние гидродинамических условий в мембранном реакторе на эффективность снижения ХПК сточных вод

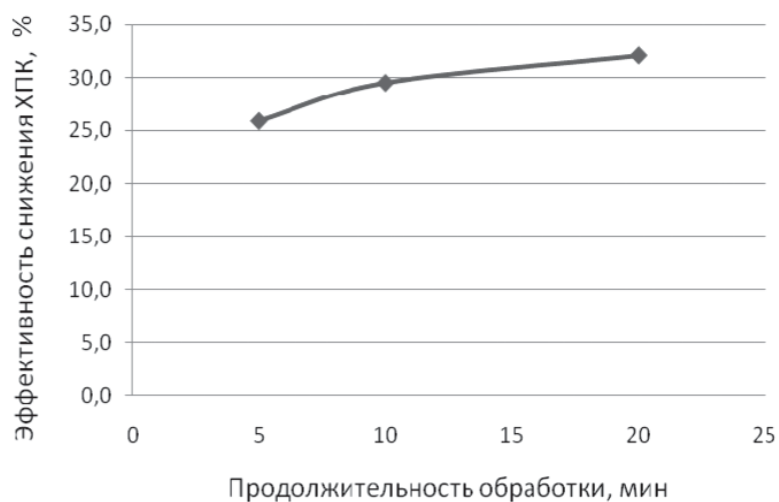
Скорость жидкости над мембраной, м/с	ХПК исходное, мг/дм <sup>3</sup>	ХПК после обработки мг/дм <sup>3</sup>	Степень очистки, %
0	1930	960	50,3
0,1	1930	830	57,0
0,2	1930	820	57,5
0,4	1930	830	57,0
0,8	1930	980	49,2
1,6	1930	1070	44,6
2,5	1930	1210	37,3
5	1930	1200	37,8



**Рис. 2.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их кислородом.



**Рис. 3.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их кислородом с добавлением FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O или MnCl<sub>2</sub>.



**Рис. 4.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их кислородом с добавлением MnCl<sub>2</sub> и применением мембранной сепарации.

- в исследуемый процесс вводился раствор железного купороса;
- производилась замена железного купороса на хлористый марганец MnCl<sub>2</sub>;
- окисление производилось озono-кислородной смесью;
- в мембранном модуле вместо сетки устанавливалась керамическая мембрана;
- изменялась скорость движения жидкости в мембранном модуле;
- на мембрану намывался динамический слой из сажи;
- менялась концентрации катализатора.

## Результаты и их обсуждение

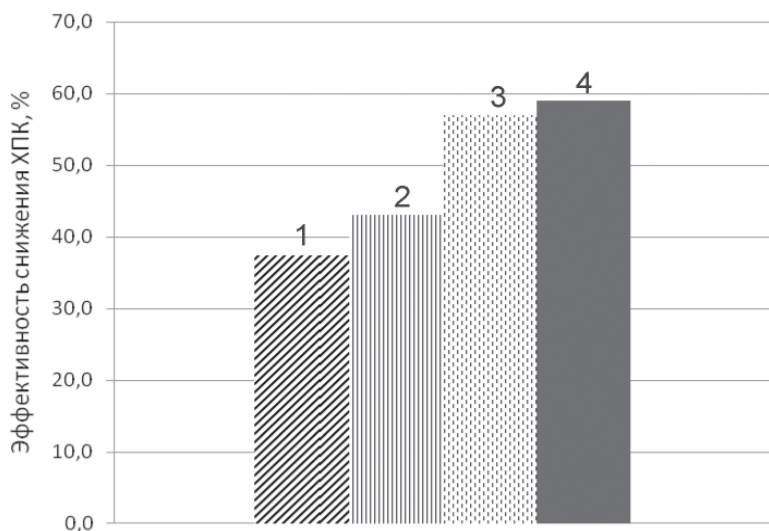
Результаты исследований по оценке эффективности применения мембранных реакторов для интенсификации процессов каталитического окисления сточных вод Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов приведены в табл. 2, 3 и на рис. 2–7.

Исследования обработки сточных вод кислородом показали, что процесс окисления практически не идет при температуре 25 °С. Наблюдаемое незначительное снижение ХПК, по-видимому, происходит за счет отдувки легколетучих компонентов сточных вод (рис. 2).

Добавление железного купороса или хлористого марганца в реакционную среду позволило несколько увеличить эффект снижения ХПК, причем под влиянием марганца эффективность снижения ХПК выше (рис. 3).

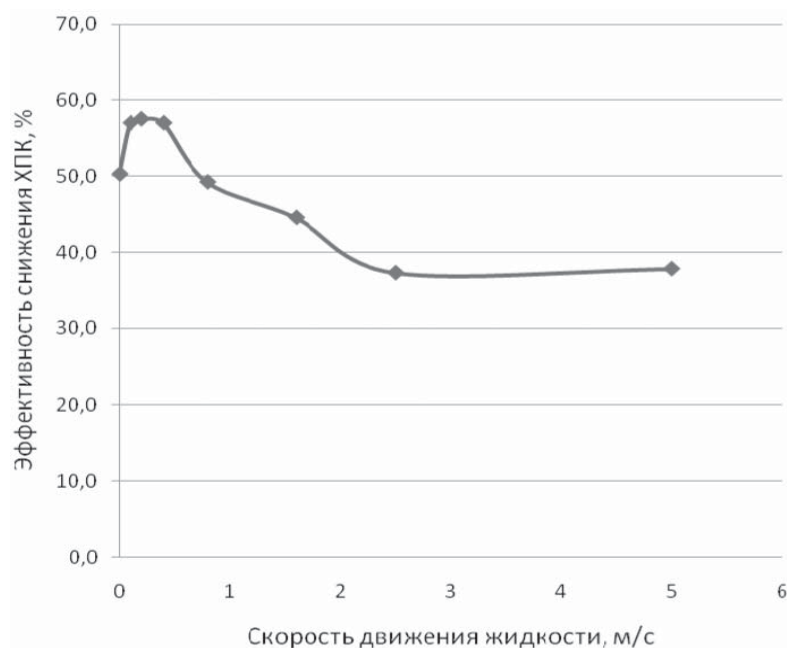
По-видимому, находящиеся в сточных водах железо и марганец существуют в виде комплексных соединений, активирующих процессы окисления озонem, причем в нейтральной среде при pH 6,9. В таких условиях в отсутствие активатора многие ионы металлов осаждаются в виде гидроокисей и скорость каталитической реакции резко уменьшается. Поэтому лиганды, способные удержать ион металла-катализатора в форме не очень устойчивых и лабильных в кинетическом отношении комплексов, могут значительно повысить каталитическую активность. Необходимым условием здесь является лабильность комплекса катализатор – активатор, благодаря которой субстрат смог бы войти в контакт с катализатором и между ними произошло бы химическое взаимодействие [3].

Ведение процесса окисления кислородом с применением мембранного реактора и марганцевого катализатора позволило увеличить эффект снижения ХПК примерно на 10% (рис. 4).



**Рис. 5.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их озоном.

1 – озонирование в обычном реакторе; 2 – озонирование в мембранном реакторе; 3 – озонирование в мембранном реакторе с добавлением хлорида марганца; 4 – озонирование в мембранном реакторе с динамическим слоем сажи с добавлением хлорида марганца



**Рис. 6.** Эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их озоном в зависимости от скорости движения жидкости над мембраной.

Наблюдаемый эффект применения керамической мембраны можно объяснить предположением о влиянии локального повышения концентрации реагирующих веществ перед поверхностью мембраны за счет концентрационной поляризации. Повышение концентрации реагирующих веществ резко повышает скорость реакции.

Объяснить повышение эффективности окисления можно и другой гипотезой.

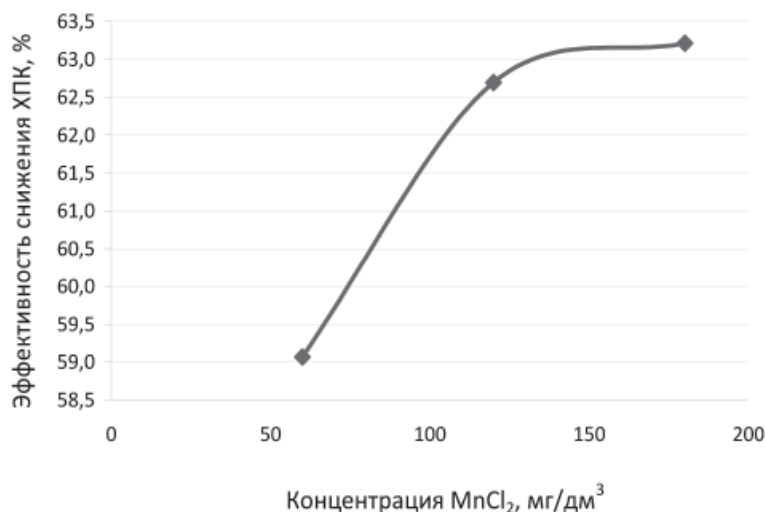
В частности, керамическая мембрана в своем составе имеет оксиды алюминия. А, как известно, в некоторых реакциях активатором может служить ион металла, который не является непосредственным катализатором, но, координируясь с субстратом, вызывает его поляризацию и способствует протеканию каталитической реакции. Так, по данным [3], алюминий значительно повышает скорость реакции окисления фенола перекисью водорода, катализируемой железом (II). Известно, что система  $\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2$  (так называемый реактив Фентона) действует как сильный окислитель благодаря образованию радикалов  $\text{OH}^\bullet$ . Поскольку  $\text{Al}^{3+}$  в системе не окисляется, можно предположить, что он действует как активатор субстрата (фенола), который при координации с этим ионом поляризуется и легче реагирует с гидроксильными радикалами. Известна склонность алюминия изменять реакционную способность соединений типа  $\text{RONH}$ , координирующихся с ним [3].

Наибольший эффект очистки был достигнут при использовании в качестве окислителя озоно-кислородной смеси. Даже без использования соединений железа и марганца наблюдалось значительное снижение ХПК (рис. 5).

Дальнейшие исследования, где с помощью изменения гидродинамических условий над поверхностью мембраны (менялась скорость жидкости от 0 до 5 м/с) или изменения проницаемости мембранной системы за счет нанесения динамического слоя сажи изменялась степень концентрационной поляризации, косвенно показали, что концентрационная поляризация значительно влияет на эффективность снижения ХПК (табл. 3, рис. 5 и 6).

Для понимания каталитического процесса необходимо располагать данными экспериментов, проведенных с несколькими различными концентрациями катализатора. Зависимость скорости от концентрации катализатора может оказаться сложной из-за частичного отравления катализатора примесями или из-за его разложения после взаимодействия с несколькими молекулами субстрата. На рис. 7 представлена зависимость эффективности снижения ХПК от концентрации катализатора.

Наблюдения велись при трех различных концентрациях  $\text{MnCl}_2$  – 60, 120, 180 мг/дм<sup>3</sup>. Увеличение концентрации хлорида марганца свыше 120 мг/дм<sup>3</sup> не привело к значительному повышению эффективности снижения ХПК.



**Рис. 7.** Влияние концентрации катализатора на эффективность снижения ХПК сточных вод при обработке их озоном.

### Заключение

**Н**а эффективность окисления сточных вод полигона твердых промышленных и бытовых отходов г. Уфа значительное влияние оказало применение гомогенных катализаторов: железного купороса и хлорида марганца.

Сравнение эффективности очистки дренажных сточных вод при комнатной температу-

ре окислением растворенными окислителями: кислородом и озono-кислородной смесью в реакторах без мембранной сепарации и в мембранных реакторах показало более высокую эффективность последних. На эффективность очистки сточных вод в мембранных реакторах гомогенного каталитического окисления концентрация катализатора хлорида марганца оказывает влияние до значений 120 мг/дм<sup>3</sup>.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.*

### Литература

1. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами: Пер. с англ. / К. Мастерс, М.: Мир, 1983. 304 с.
2. Halpern J. Advances in Chemistry Series // American Chemical Society. 1968, N 70, P.1.
3. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность: Пер. с болг. / П. Бончев, М.: Мир, 1975. 272 с.

R.I. Hangil'din, G.M. Sharafutdinova, V.A. Mirtjasheva, A.M. Fattakhova, A.G. Kirsanova

## CATALYTIC ACTIVITY ASSESSMENT IN RESPECT TO WATER TREATMENT PROCESS

**A**pplication of homogeneous catalysts in water treatment processes of Ufa landfill has been described. Homogeneous catalysts such as iron vitriol and manganese

chloride were shown to be very effective in drainage waste water purification. Oxygen and ozone-oxygen mixture have been used as oxidizing agents. In experimental

device membrane block with ceramic membranes has been applied.

**Key words:** homogeneous catalysts, oxidation, waste water