

## ЖЕЛЕЗО-ЛАНТАН-СОДЕРЖАЩИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ИЗ ОСАДКОВ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ВОД ФИЛЬТРОВ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

М. В. Пилипенко<sup>1</sup>, И. Ю. Козловская<sup>2</sup>, В. И. Романовский<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Аспирант РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов», г. Минск, Беларусь, e-mail: marinaby@yandex.by

<sup>2</sup> К. т. н., старший преподаватель кафедры промышленной экологии Белорусского государственного технологического университета, г. Минск, Беларусь, e-mail: kozlowskaya.inna@yandex.ru

<sup>3</sup> К. т. н., старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь, e-mail: v.romanovski@yandex.ru

### Реферат

В статье представлены результаты синтеза наноразмерных железо-лантан-содержащих порошков с размерами частиц 3,5–8,5 нм. В качестве источника железа был использован осадок очистки промывных вод фильтров обезжелезивания, лантан был выделен из отработанных катализаторов крекинга. Для синтеза выбран метод экзотермического горения в растворах. В качестве восстановителя использовались мочевины, лимонная кислота, глицин и гексаметилентетрамин в стехиометрическом соотношении. Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Эффективность полученных материалов исследовалась в процессе фотокаталитической деструкции четырех красителей различной природы. Все полученные образцы показали увеличение эффективности деструкции.

**Ключевые слова:** отход, сточная вода, катализатор.

## IRON-LANTANE CONTAINING PHOTOCATALYSTS FROM SEDIMENTS OF WASHING WATER TREATMENT OF DEIRONING FILTERS

M. V. Pilipenka, I. Yu. Kozlovskaya, V. I. Romanovski

### Abstract

The article presents the results of the synthesis of nanosized iron-lanthanum-containing photocatalyst with particle sizes of 3.5–8.5 nm. As a source of iron, sediment for washing water from deferrization filters was used. Lanthanum was leached from spent cracking catalysts. For the synthesis, the method of solution combustion synthesis was chosen. As a reducing agent, urea, citric acid, glycine and hexamethylene tetraamine were used in a stoichiometric ratio. The obtained samples were studied by x-ray phase analysis and transmission electron microscopy. The effectiveness of the obtained materials was studied in the process of photocatalytic destruction of four dyes of various nature. All samples obtained showed an increase in destruction efficiency.

**Keywords:** waste, waste water, catalyst.

### Введение

В процессе водоподготовки образуется большое количество неиспользуемых железосодержащих осадков, которые хранятся на шламонакопителях или вывозятся для захоронения на полигоны, что приводит к изъятию земель и воздействию на окружающую среду. Данные отходы имеют практически постоянный элементный состав, поэтому могут рассматриваться как вторичные материальные ресурсы при производстве различных веществ и материалов. Например, получения магнитных сорбентов [1], получения каталитических покрытий на инертных материалах для повышения эффективности обезжелезивания подземных вод [2–9]. Для синтеза материалов во всех этих случаях был выбран метод экзотермического горения в растворах [10]. Отдельный интерес представляет получение каталитических материалов с использованием железосодержащих осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания [11–13].

Известно, что неорганические соединения лантана обладают хорошими каталитическими свойствами. В большинстве статей рассматривается синтез феррита лантана как чистого, так и с другими веществами, и анализируются их фотокаталитические свойства. Так, например, в статье [14] был получен наноразмерный кристаллический порошок феррит лантана  $\text{LaFeO}_3$  методом экзотермического горения из раствора. В качестве реагентов использовались нитраты лантана ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), в качестве топлива – глицин, в стехиометрическом соотношении. Полученный порошок феррита лантана характеризовался высокой пористостью и размером кристаллов 14–30 нм. В работе [15]  $\text{LaFeO}_3$ /монтмориллонит нанокомпозит был получен золь-гель методом. Полученные частицы характеризовались размерами 10–15 нм. Фотокаталитическая деструкция красителя Rhodamine B составила 99,34 % в течение 90 мин обработки. В работе [16] авторы получили пористый феррит лантана тоже золь-гель методом. Эффективность его использования для деструкции органических веществ проверяли на растворах фенола и красителя Rhodamine B. В статье [17] отмечается о 95 % деструкции раствора красителя метиленового голубого после

15 минутной обработки с использованием 5 %- $\text{LaFeO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  в присутствии ЭДТА. Получение соединений лантана методом экзотермического горения в растворах показано в статьях [18, 19]. Интерес представляет изучение перспектив использования добавки лантана, регенерированного из отходов катализаторов крекинга [20–22], в каталитические материалы на основе железа.

### Методология исследований

В качестве железосодержащих прекурсоров для синтеза использовались растворы азотнокислотного растворения железосодержащих осадков станций обезжелезивания, а также химически чистый нитрат железа. Растворение осадков проводилось 20 % азотной кислотой в течение 60 мин при комнатной температуре и механическом перемешивании с частотой 100 об/мин. Данные параметры были выбраны на основании предварительных исследований.

В качестве источника лантана выступала смесь нитратов лантана и алюминия, полученная из отработанного катализатора крекинга (ОКК) – отход четвертого класса опасности. ОКК удаляется из установки каталитического крекинга в виде мелкодисперсной фракции и улавливается в аппаратах газоочистки, а также образуется при периодической замене катализатора.

Для выщелачивания лантана из ОКК авторы использовали раствор азотной кислоты с концентрацией 7 моль/дм<sup>3</sup>, продолжительность обработки 2 ч. при температуре –  $20 \pm 2$  °С, массовое соотношение обработки  $1 : 10$ . Для выделения соединений лантана из азотнокислых растворов в виде твердой фазы проводили выпариванием жидкой фазы с последующим охлаждением остатка до 30–35 °С. Содержание лантана в твердом остатке после выпарки и термической обработки достигает 20,2 %, соотношение  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 - 1 : 6-7$ . Смесь нитратов лантана и алюминия вносились в раствор, полученный в результате выщелачивания осадков обезжелезивания, в таком соотношении, чтобы в результате получить массовое соотношение оксида железа к оксиду лантана 9:1. Топливо бралось в стехиометрическом соотношении.

Растворы прекурсоров готовились в дистиллированной воде. Затем смесь подвывпаривалась и помещалась в предварительно разогретую до 400 °С муфельную печь, где и инициировалась экзотермическая реакция с получением целевых наноразмерных материалов.

Морфологию поверхности образцов осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100F. Обработка изображений была выполнена в программе ImageJ.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker». Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts 2003 и программное обеспечение DIFFRACPLUS фирмы «Bruker». Обработка профиля дифрактограмм осуществлялась с применением программного пакета HighScore Plus. Расчет среднего размера кристаллитов синтезированных материалов проводился по формуле Шеррера

$$d = K\lambda/\beta\cos\theta,$$

где  $K = 1$ ,

$\lambda = 0,15418$  nm (Cu  $K\alpha$  line),

$\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте,

$\theta$  – угол дифракции.

Фотокаталитические свойства полученных образцов исследовали по эффективности деструкции 10 мг/л раствора красителя прямого синего. В модельные сточные воды помещались навески катализатора ( $C_{кат} = 500$  мг/л), затем стеклянный стакан с полученным раствором ставился на магнитную мешалку и обрабатывался ультрафиолетовым излучением в течение 45 минут. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутно-кварцевая лампа DRT-400, излучающая в диапазоне 240–320 нм и мощностью лучистой энергии 36 Вт.

### Результаты

Рентгенофазовый анализ показал, что в результате синтеза во всех образцах преимущественно образуются фазы  $FeAlO_3$ . Лантан находится в соединении  $La_{1,93}Al_{21,98}Fe_{2,02}O_{38,00}$ . В образце с гексаметилентетраамином железо находится в виде гематита ( $Fe_2O_3$ ). Образец, полученный с использованием лимонной кислоты, показал большой фон, однако на нем могут быть выделены пики  $FeAlO_3$ . Для образцов с мочевиной и глицином характерны пики для фаз  $FeAlO_3$  и  $Fe_3O_4$ . В данных образцах также наблюдается большой фон.

Полученный образец с использованием гексаметилентетраамина в качестве восстановителя был проанализирован на просвечивающем электронном микроскопе (рисунок 1).

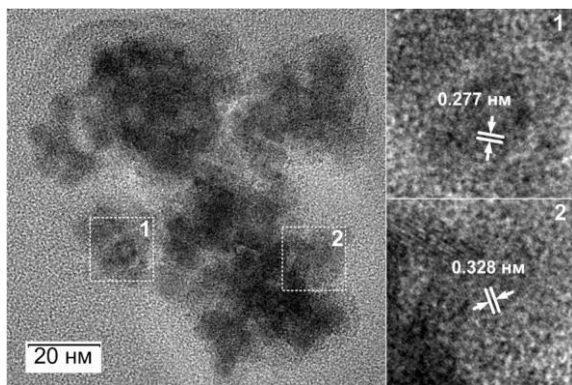


Рисунок 1 – ПЭМ фотография синтезированного образца с использованием гексаметилентетраамина

Измеренные межплоскостные расстояния 0,328 и 0,277 нм соответствуют пикам в районе 27,2 и 32,1 2theta. Данные пики характерны для фазы  $FeAlO_3$  (ref. 96-210-1479) и  $La_{1,93}Al_{21,98}Fe_{2,02}O_{38,00}$  (ref. 96-100-1417) соответственно.

Из рисунка 2 видно, что образец характеризуется узким распределением частиц по размерам и представляет собой преимущественно частицы 3,5–8,5 нм. Медианный диаметр проанализированных частиц составил 5,9 нм, минимальный диаметр частиц 3,7 нм, а максимальный 8,5 нм. Расчет размера кристаллита по формуле Шеррера для пика 33,06 2theta дает значение равное 74,0 нм при

использовании в качестве топлива гексаметилентетраамина. Данный пик характерен для гематита (ref. 96-101-1268).

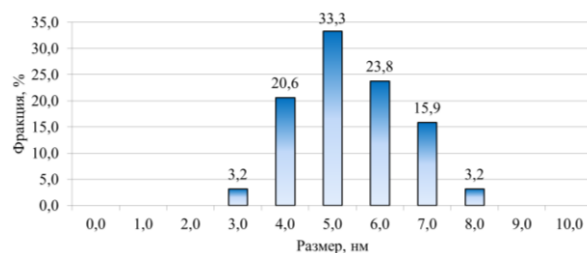
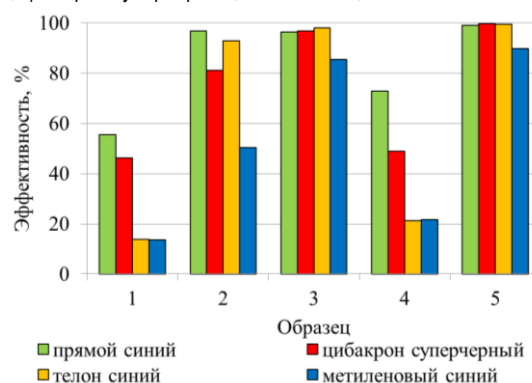


Рисунок 2 – Распределение частиц по размерам

Полученные образцы были использованы для фотокаталитической деструкции красителей различной природы (рисунок 3): прямой синий, цибаكرون суперчерный, телон синий, метиленовый синий.



1 – без катализатора; 2 – образец с глицином;  
3 – образец с карбамидом; 4 – образец с лимонной кислотой;  
5 – образец с гексаметилентетраамином

Рисунок 3 – Эффективность деструкции различных типов красителей

По данным, представленным на рисунке 3, видно, что все составы показали увеличение эффективности фотокаталитической деструкции. Наибольшей эффективностью отличаются образцы 3 и 5, полученные с использованием карбамида и гексаметилентетраамина. Эффективность деструкции красителя метиленового синего для них составила 85,5 и 89,9 % соответственно. Для остальных красителей эффективность деструкции составила 96,5–99,7 %. Менее эффективным оказался образец 4, полученный с использованием лимонной кислоты в качестве восстановителя. Эффективность деструкции метиленового синего составила 21,7 %, что на 8 % выше, чем при обработке только ультрафиолетом.

### Заключение

Основываясь на результатах проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

- образец, синтезированный с использованием гексаметилентетраамина, характеризуется узким распределением частиц по размерам 3,5–8,5 нм;
- помимо соединений лантана в синтезированных образцах значительную долю занимают  $FeAlO_3$ ;
- все полученные образцы показали высокую эффективность деструкции выбранных красителей;
- наибольшая эффективность деструкции красителей достигается с использованием образца, синтезированного с использованием гексаметилентетраамина, эффективность деструкции с его использованием достигает 99,7 % при дозе катализатора 500 мг/л и времени обработки 45 мин.

### Список цитированных источников

1. Романовский, В. И. Магнитные сорбенты для удаления нефтепродуктов из водных сред / В. И. Романовский, О. Н. Горелая, А. А. Хорт // Актуальные вопросы и перспективы развития транспортного и строительного комплексов: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. : в 2 ч. / М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь,

- Бел. ж. д., Белорус. гос. ун-т трансп. ; под общ. ред. Ю. И. Кулаженко. – Гомель : БелГУТ, 2018. – Часть 1. – С. 215–216.
- Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky [et al.] // *Environmental Research*. – 2020. – Vol. 182. – P. 108996.
  - Romanovskii, V. I. Modified Anthracites for Deironing of Underground Water / V. I. Romanovskii, A. A. Khort // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2017. – Vol. 39. – Issue 5. – P. 299–304.
  - Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / П. А. Клебеко [и др.] // *Вода Magazine*. – 2017. – № 6 (118). – С. 12–15.
  - Клебеко, П. А. Очистка подземных вод от железа с использованием модифицированных антрацитов / П. А. Клебеко, В. И. Романовский // *Вестці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2017. – № 3. – С. 104–109.
  - Романовский, В. И. Модифицированные антрациты для очистки подземных вод от железа / В. И. Романовский, А. А. Хорт // *Химия и технология воды*. – 2017. – Т. 39, № 5. – С. 532–543.
  - Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / В. И. Романовский [и др.] // *Вода magazine*. – 2017. – № 6 (118). – С. 12–15.
  - Романовский, В. И. Модифицированные антрациты для очистки подземных вод от железа / В. И. Романовский, А. А. Хорт // *Химия и технология воды*. – 2017. – Т. 39, № 5. – С. 532–543.
  - Romanovskii, V. I. Modified Anthracites for Deironing of Underground Water / V. I. Romanovskii, A. A. Khort // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2017. – Vol. 39, Issue 5. – P. 299–304.
  - Romanovskiy, V. I. One-step synthesis of polymetallic nanoparticles in air environment / V. I. Romanovski [et al.] // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2018. – Vol. 61, No. 9–10. – P. 43–48.
  - Железосодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В. И. Романовский [и др.] // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. – 2019. – № 4. – С. 18–22.
  - Романовский, В. И. Железо-цинк-содержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В. И. Романовский, Д. М. Куличик, М. В. Пилипенко // *Водоочистка*. – 2019. – № 4 (178). – С. 71–77.
  - Романовский, В. И. Железо-молибден-содержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В. И. Романовский, Д. М. Куличик, М. В. Пилипенко // *Водоочистка*. – 2019. – № 6 (180). – С. 73–78.
  - Venkaiah, G. Solution Combustion Synthesis and Characterization of Nano crystalline Lanthanum Ferrite using Glycine as a fuel / K. Venkateswara Rao, V. Sessa Sai Kumar / *Intern. J. of Mater., Methods and Technologies*. – 2013. – Vol. 1, No. 1. – P. 1–7.
  - Perovskite LaFeO<sub>3</sub> montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity / K. Peng [et al.] // *Scientific reports*, 2016. – T. 6. – P. 19723.
  - Controllable Synthesis of Pure-Phase LaFeO<sub>3</sub> with Porous Structure and their Catalytic Performance for Pollutants Degradation / M. Humayun [et al.] // *SF Journal of Nanochemistry and Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 1. – Edition 1. – P. 5.
  - Xu, K. Superior photocatalytic performance of LaFeO<sub>3</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction nanocomposites under visible light irradiation / K. Xu, J. Feng // *RSC Advances*, 2017. – T. 7, No. 72. – P. 45369–45376.
  - Luminescence of lanthanum oxide obtained by a glycine-based solution combustion method / V. R. Orante Barrón [et al.] // *XIV International Symposium on Solid State Dosimetry, Peru, 2014, April 13–16*.
  - Solution Combustion Synthesis and Magnetodielectric Properties of Nanostructured Rare Earth Ferrites / A. A. Saukhimov [et al.] // *International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis*. – 2015. – Vol. 24, No. 2. – P. 63–71.
  - Козловская, И. Ю. Кислотное выщелачивание лантана из отработанного катализатора крекинга / И. Ю. Козловская, В. Н. Марцуль // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – № 12. – С. 24–30.
  - Kozlowskaya, I. Yu. Acid Leaching of Lanthanum from Spent Cracking Catalyst / I. Yu. Kozlowskaya, V. N. Martsul // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – Vol. 87, No. 12. – P. 1817–1822.
  - Martsul, V. N. Recovery of lanthanum from acid leaching solutions for leaching of spent cracking catalyst / V. N. Martsul, I. Yu. Kozlowskaya // *J. of Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 88, Issue 10. – P. 1589–1593.
  - References
  - Romanovskij, V. I. Magnitnye sorbenty dlya udaleniya nefte-produktov iz vodnyh sred / V. I. Romanovskij, O. N. Gorelaya, A. A. Hort // *Актуальные вопросы и перспективы развития транспортного и строительного комплексов : материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. : в 2 ч. / M-vo transp. i kommunikacij Resp. Belarus', Bel. zh. d., Belarus. gos. un-t transp. ; pod obshch. red. YU. I. Kulazhenko. – Gomeľ : Bel-GUT, 2018. – CHast' 1. – S. 215–216.*
  - Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky [et al.] // *Environmental Research*. – 2020. – Vol. 182. – P. 108996.
  - Romanovskii, V. I. Modified Anthracites for Deironing of Under-ground Water / V. I. Romanovskii, A. A. Khort // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2017. – Vol. 39. – Issue 5. – P. 299–304.
  - Poluchenie kataliticheskikh materialov dlya vodopodgotovki i oshchistki stochnykh vod iz othodov stancij obezhelezivaniya / P. A. Klebeko [i dr.] // *Voda Magazine*. – 2017. – № 6 (118). – S. 12–15.
  - Klebeko, P. A. Oshchistka podzemnykh vod ot zheleza s ispol'zovaniem modifitsirovannykh antracitov / P. A. Klebeko, V. I. Romanovskij // *Vesci Nacyyanal'naj akademii navuk Belarusi. Seryya himichnykh navuk*. – 2017. – № 3. – S. 104–109.
  - Romanovskiy, V. I. Modifitsirovannye antracity dlya oshchistki podzemnykh vod ot zheleza / V. I. Romanovskiy, A. A. Hort // *Himiya i tekhnologiya vody*. – 2017. – T. 39, № 5. – S. 532–543.
  - Poluchenie kataliticheskikh materialov dlya vodopodgotovki i oshchistki stochnykh vod iz othodov stancij obezhelezivaniya / V. I. Romanovskiy [i dr.] // *Voda magazine*. – 2017. – № 6 (118). – S. 12–15.
  - Romanovskij, V. I. Modifitsirovannye antracity dlya oshchistki podzemnykh vod ot zheleza / V. I. Romanovskij, A. A. Hort // *Himiya i tekhnologiya vody*. – 2017. – T. 39, № 5. – S. 532–543.
  - Romanovskii, V. I. Modified Anthracites for Deironing of Under-ground Water / V. I. Romanovskii, A. A. Khort // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2017. – Vol. 39, Issue 5. – P. 299–304.
  - Romanovskiy, V. I. One-step synthesis of polymetallic nano-particles in air environment / V. I. Romanovski [et al.] // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2018. – Vol. 61, No. 9–10. – P. 43–48.
  - Zhelezosoderzhashchie fotokatalizatory iz osadkov oshchistki promyvnykh vod fil'trov obezhelezivaniya / V. I. Romanovskij [i dr.] // *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*. – 2019. – № 4. – S. 18–22.
  - Romanovskij, V. I. Zhelezo-cink-soderzhashchie fotokatalizatory iz osadkov oshchistki promyvnykh vod fil'trov obezhelezivaniya / V. I. Romanovskij, D. M. Kulichik, M. V. Pilipenko // *Vodoochistka*. – 2019. – № 4 (178). – S. 71–77.
  - Romanovskij, V. I. Zhelezo-molibden-soderzhashchie fotokatalizatory iz osadkov oshchistki promyvnykh vod fil'trov obezhelezivaniya / V. I. Romanovskij, D. M. Kulichik, M. V. Pilipenko // *Vodoochistka*. – 2019. – № 6 (180). – S. 73–78.
  - Venkaiah, G. Solution Combustion Synthesis and Characteri-zation of Nano crystalline Lanthanum Ferrite using Glycine as a fuel / K. Venkateswara Rao, V. Sessa Sai Kumar / *Intern. J. of Mater., Methods and Technologies*. – 2013. – Vol. 1, No. 1. – P. 1–7.
  - Perovskite LaFeO<sub>3</sub> montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity / K. Peng [et al.] // *Scientific reports*, 2016. – T. 6. – P. 19723.
  - Controllable Synthesis of Pure-Phase LaFeO<sub>3</sub> with Porous Structure and their Catalytic Performance for Pollutants Degradation / M. Humayun [et al.] // *SF Journal of Nanochemistry and Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 1. – Edition 1. – P. 5.
  - Xu, K. Superior photocatalytic performance of LaFeO<sub>3</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction nanocomposites under visible light irradiation / K. Xu, J. Feng // *RSC Advances*, 2017. – T. 7, No. 72. – P. 45369–45376.
  - Luminescence of lanthanum oxide obtained by a glycine-based solution combustion method / V. R. Orante Barrón [et al.] // *XIV International Symposium on Solid State Dosimetry, Peru, 2014, April 13–16*.
  - Solution Combustion Synthesis and Magnetodielectric Properties of Nanostructured Rare Earth Ferrites / A. A. Saukhimov [et al.] // *International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis*. – 2015. – Vol. 24, No. 2. – P. 63–71.
  - Kozlovskaya, I. YU. Kislotoe vyshchelachivanie lantana iz otrabotannogo katalizatora krekinga / I. YU. Kozlovskaya, V. N. Marcul' // *ZHurnal prikladnoj himii*. – 2014. – № 12. – С. 24–30.
  - Kozlowskaya, I. Yu. Acid Leaching of Lanthanum from Spent Cracking Catalyst / I. Yu. Kozlowskaya, V. N. Martsul // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – Vol. 87, No. 12. – P. 1817–1822.
  - Martsul, V. N. Recovery of lanthanum from acid leaching solutions for leaching of spent cracking catalyst / V. N. Martsul, I. Yu. Kozlowskaya // *J. of Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 88, Issue 10. – P. 1589–1593.

Материал поступил в редакцию 10.12.2021