

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ АНТРАЦИТОВ ДЛЯ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

П. А. Клебко¹, В. И. Романовский²

¹ Эксперт отдела сертификации и аудита, Республиканское унитарное предприятие «Центр международных экологических проектов, сертификации и аудита «ЭКОЛОГИЯИНВЕСТ», Минск, Беларусь; e-mail : pavkle@mail.ru

² К. т. н., старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail : v.romanovski@yandex.ru

Реферат

Представлены результаты исследований фазового состава покрытий модифицированных антрацитов для повышения эффективности обезжелезивания подземных вод. Для получения наноструктурированных покрытий использовали метод экзотермического горения в растворах. В качестве источника прекурсора железа использовали осадок очистки промывных вод фильтров обезжелезивания. Исследован фазовый состав полученных покрытий методами рентгено-фазового анализа, инфракрасной спектроскопии Фурье, Рамановской спектроскопией.

Ключевые слова: фазовый состав, методы, обезжелезивание, модификационные антрациты.

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PHASE COMPOSITION OF THE MODIFIED COATING ON ANTHRACITES FOR DEFERRISATION OF UNDERGROUND WATERS

P. A. Klebko, V. I. Romanovski

Abstract

The results of studies of the phase composition of coatings of modified anthracites for the increasing of the efficiency of deferrization of underground water are presented. To obtain nanostructured coatings, the method of solution combustion synthesis was used. As a source of iron precursor, a sediment of washing water of iron removal filters was used. The phase composition of the obtained coatings was studied by X-ray phase analysis, Fourier infrared spectroscopy, and Raman spectroscopy.

Keywords: phase composition, methods, de-gelation, modification anthracites.

Введение

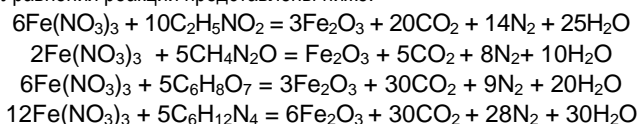
Основным источником питьевого водоснабжения в Республике Беларусь являются подземные воды. У нас в стране в подземных водах преимущественно наблюдается превышение концентраций железа. Так, допустимая концентрация железа общего в питьевой воде составляет 0,3 мг/дм³. Для обезжелезивания подземных вод строятся станции обезжелезивания, где основным оборудованием являются фильтры обезжелезивания различных конструкций. В фильтрах основными процессами являются окисление железа (II) до железа (III) и улавливание получаемых гидроксидных форм железа. Для описанных выше процессов используются загрузки различных типов. В общем, их можно разделить на каталитические и фильтрующие. Но даже при условии использования каталитических загрузок требуется некоторое время для их «зарядки» [1].

Целью работы является модификация инертных загрузок путем нанесения на их поверхность оксидов железа с целью снижения времени их «зарядки». Ранее нами были проведены подобные исследования с использованием товарных реагентов [1–6]. В данной статье представлены результаты анализа образцов, полученных с использованием осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания как источника прекурсоров железа.

В предыдущих исследованиях нами были использованы садки очистки промывных вод фильтров обезжелезивания для получения наноразмерных порошков оксидов железа. Их использовали для оценки фотокаталитических свойств [7] при очистке сточных вод от органических соединений, а также для получения магнитных сорбентов [8, 9].

Описание метода модификации

Для модификации антрацитов был выбран метод экзотермического горения в растворе. Более подробное описание методики представлено в наших предыдущих статьях [1–9]. Для синтеза использовали стехиометрическое соотношение окислителя к восстановителю. В качестве восстановителя использовали: лимонную кислоту (CA), мочевины (U), глицин (G) и гексаметиленetetраамин (HMT). Уравнения реакции представлены ниже:



Анализ материалов

Фазовый состав синтезированной твердой фазы определялся с помощью рентгенографического дифракционного анализа (XRD). Для снятия ИК-спектров использовался ИК-Фурье спектрометр NICOLET 5700 FT-IR. Для снятия Романовских спектров использовался прибор Horiba HR800 с лазером 514 нм (без фильтра), точечного отверстия 500 мкм и объектива Olympus 50x (0,25 NA).

Результаты

Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированных антрацитов с использованием отходов показал (рис. 1), что после синтеза происходит некоторое смещение в правую сторону широкого пика антрацита в диапазоне 18–23 угла 2theta. Использование глицина, гексаметилен-

тетраамина и лимонной кислоты приводит также к некоторому снижению интенсивности этого пика. При использовании глицина в качестве восстановителя наблюдаются четкие пики характерные для магнетита, гематита. При использовании гексаметилентетраамина на поверхности зерен антрацита железо формируется в виде фазы магнетита. При использовании лимонной кислоты на поверхности обнаруживаются пики, характерные для магнетита, гематита и гетита. На рентгенограмме образца, полученного с использованием мочевины, не наблюдается характерных пиков оксидов железа, это может быть связано с тем, что образующиеся оксиды покрыты углеродной оболочкой, как показано в исследованиях [7]. Поскольку содержание остальных элементов находится в районе 5%, то они не образуют на спектрах РФА видимых пиков, т. к. данное значение входит в зону предела обнаружения данным методом.

Рассчитанный средний размер кристаллитов синтезированных материалов на основании профиля дифракционных максимумов (рис. 1) составил 27 нм (для образца Ant-G, пик 35,7 2theta). На основании этого можно сделать вывод о том, что полученное покрытие представляет собой нанокристаллические оксиды железа с характерной, для материалов синтезированных методом горения в растворах, развитой удельной поверхностью [6, 7].

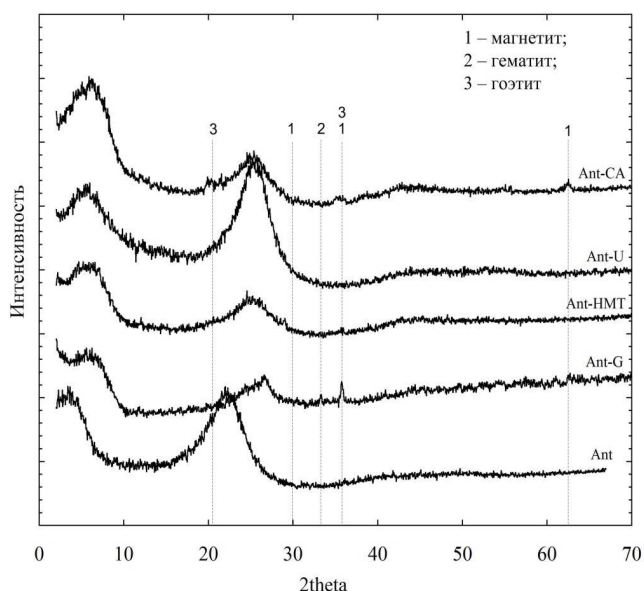
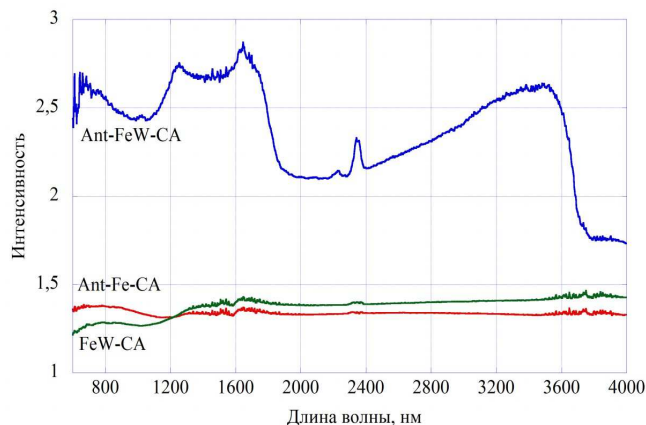


Рисунок 1 – Профиль дифракционных максимумов модифицированных антрацитов

Для анализа влияния носителя (антрацита) на фазовый состав образуемых в результате синтеза веществ проводили с помощью ИК-спектроскопии Фурье (рис. 2).

Для синтезированного порошка из отходов станций обезжелезивания (FeW-CA) характерны пики при следующих волновых числах (рис. 2): 2340, 2225, 1541, 1397, 1122, 848, 746, 732, 713, 697, 689, 675, 661, 648, 626, 618, 610 cm^{-1} . Для синтезированного покрытия на антраците из отходов станций обезжелезивания (Ant-FeW-CA) характерны пики при следующих волновых числах (рисунок 3.1, б): 2340, 2225, 1650, 1255, 990, 746, 730, 718, 701, 693, 671, 646, 632, 626, 607 cm^{-1} . Для синтезированного покрытия на антраците из чистого нитрата железа (Ant-Fe-CA) характерны пики при следующих волновых числах (рисунок 3.1, в): 2370, 2323, 2225, 1699, 1648, 1541, 1340, 791, 775, 761, 734, 718, 706, 693, 687, 667, 646, 610 cm^{-1} . Спектры полученных фаз из отходов станций обезжелезивания характеризуются интенсивными пиками на 2340 и 2225 cm^{-1} , а также 1122 cm^{-1} для порошка и 1255 cm^{-1} для покрытия на антраците в сравнении с покрытием, полученным при использовании чистого нитрата

железа. При этом для образца покрытия на антраците заметно уменьшение интенсивности пика при 1397 cm^{-1} и смещение пика с 1122 до 1255 cm^{-1} . Перечисленные значения волновых чисел характерны для различных связей, содержащих атомы углерода, кислорода, водорода. Пики при значениях волнового числа 693 cm^{-1} характерны для связи Fe-O-Fe, которая может быть как в различных формах оксида Fe_2O_3 , так и в Fe_3O_4 . Пик 610, а также в районе 630–635 и 646 cm^{-1} характерен для связи Fe-O в гематите.



а – порошок, полученный с использованием отходов; б – покрытие, полученное с использованием отходов; в – покрытие, полученное с использованием товарного нитрата железа

Рисунок 2 – ИК-спектры Фурье синтезированных материалов

Поскольку содержание остальных элементов находится в районе 5%, то они не образуют на ИК-спектрах Фурье видимых пиков, т. к. данное значение входит в зону предела обнаружения элементов.

На рис. 3 представлены Романовские спектры поверхности полученных образцов.

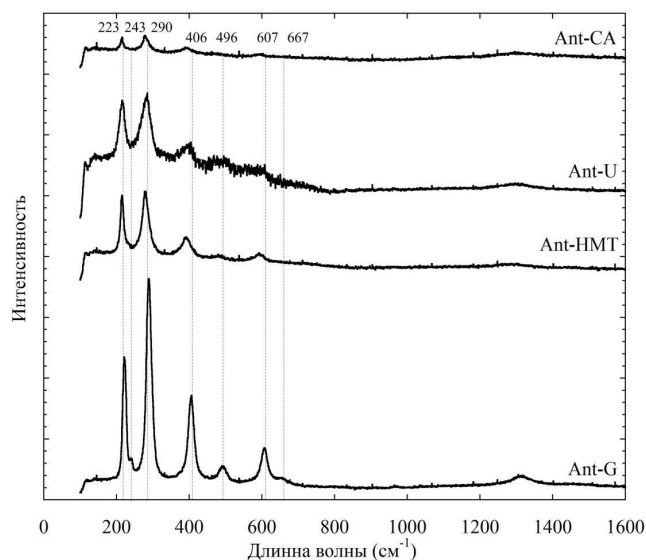


Рисунок 3 – Романовские спектры поверхности полученных образцов

Результаты полученных спектров свидетельствуют о наличии оксида железа Fe_2O_3 во всех образцах (наличие характерных пиков при 223, 243, 290, 406, 496 и 607 cm^{-1}), а также незначительное количество Fe_3O_4 (наличие характерного пика при 667 cm^{-1}) в образцах Ant-G и Ant-U. При этом следует отметить, что использование лазера при анализе способствует постепенному окислению представленных фаз, т. е. переходу, например, оксида Fe_3O_4 в Fe_2O_3 .

Заключение

Полученные модифицированные материалы показали свою эффективность на практике [1–6]. Испытания проводились на действующей станции обезжелезивания, расположенной на юге Беларуси. Анализ проб воды производился аккредитованной лабораторией водоканала.

Список цитированных источников

1. 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, № 5. – P. 299–304.
2. Клебеко, П. А. Очистка подземных вод от железа с использованием модифицированных антрацитов / П. А. Клебеко, В. И. Романовский, В. В. Лихавицкий, Д. М. Куличик // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2016. – № 2(98). – С. 80–83.
3. Клебеко, П. А. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / П. А. Клебеко, Д. М. Куличик, Е. В. Крышилович, В. И. Романовский // Вода Magazine. – 2017. – № 6 (118). – С. 12–15.
4. Клебеко, П. А. Очистка подземных вод от железа с использованием модифицированных антрацитов / П. А. Клебеко, В. И. Романовский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2017. – № 3. – С. 104–109.
5. 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.
6. Propolsky, D. Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky, E. Romanovskaia, W. Kwapinski, V. Romanovski // Environmental Research. – 2020. – Vol. 182. – P. 108996.
7. Романовский, В. И. Железосодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В. И. Романовский, Д. М. Куличик, М. В. Пилипенко, Е. В. Романовская // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2019. – С. 24–28.
8. Горелая, О. Н. Проблемы безопасности на транспорте : материалы IX Междунар. науч.-практ. конф. : в 2 ч. / О. Н. Горелая, Е. В. Романовская // М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Бел. ж. д., Белорус. гос. ун-т трансп., под общ. ред. Ю. И. Кулаженко. – Гомель : БелГУТ, 2019. – Ч. 1 – 415 с. – С. 277–279.

9. Горелая, О. Н. Влияние условий синтеза на фазовый состав магнитных сорбентов из осадков станций обезжелезивания – Минск : БГТУ, 2020.

References

1. 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, № 5. – P. 299–304.
2. Klebeko, P. A. Purification of groundwater from iron using modified anthracites / P. A. Klebeko, V. I. Romanovsky, V. V. Likhavitsky, D. M. Kulichik // Journal of BSTU. Water engineering, thermal power engineering and geoecology. – 2016. – № 2 (98). – P. 80–83.
3. Klebeko, P. A. Obtaining catalytic materials for water treatment and waste water treatment from waste plants / P. A. Klebeko, D. M. Kulichik, E. V. Roshilovich, V. I. Romanovsky // Water Magazine. – 2017. – № 6 (118). – P. 12–15.
4. Klebeko, P. A. Purification of underground waters of iron with use of the modified anthracites / P. A. Klebeko, V. I. Romanovsky // Lead the National Academy of Sciences of Belarus. Series himichnykh sciences. – 2017. – № 3. – P 104–109.
5. Romanovsky, V. I. Modified anthracites for purification of underground waters from iron / V. I. Romanovsky, A. A. Hort // Chemistry and water technology. – 2017. – Vol. 39. – № 5. – P. 532–543.
6. Propolsky, D. Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky, E. Romanovskaia, W. Kwapinski, V. Romanovski // Environmental Research. – 2020. – Vol. 182. – P. 108996.
7. Romanovsky, V. I. Iron-containing photocatalysts from the precipitation of purification of washing waters of deselection filters / V. I. Romanovsky, D. M. Kulichik, M. V. Pilipenko, E. V. Romanovskaya // Water purification. Water treatment. Water supply. – 2019. – P. 24–28.
8. Burning, O. N. Problems of safety in transport: materials IX International scientific and practical conf. : at 2 h. / O. N. Goralaya, E. V. Romanovskaya // M-in transposition. and communications of Republic. Belarus, It is white. railway, Belarusian. State. Un-t Trans., under commonly. Yu. I. Kuradenko. – Gomel : BelGUT, 2019. – Ch. 1 – 415 p. – P. 277–279.
9. Burning, O. N. Effect of synthesis conditions on phase composition of magnetic sorbents from precipitation of degelation stations – Minsk: BGTU, 2020.

Материал поступил в редакцию 23.03.2020