

## **НОВАЯ ФЕРРАТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ**

Перфильев Ю.Д., Куликов Л.А., Дедушенко С.К.

*Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва*

Водные ресурсы для любой страны - это вопрос стратегической важности. Сегодня, да и в перспективе, состояние водных ресурсов во многом определяет качество жизни людей, а также напрямую влияет как на экономику страны, так и на уровень ее безопасности. Россия обладает огромными водными богатствами: по водным запасам находится на втором месте в мире, а на ее территории находится около 6 тысяч рек и озер. Наша страна входит в число мировых лидеров по запасам столь дефицитного продукта, как пресная вода, которая сегодня признана в мире основным товаром XXI века. К сожалению, в настоящее время проблема очистки воды, как питьевой, так и промышленно-технической, стоит очень остро. Это обусловлено тем, что объемы промышленных загрязнений неуклонно увеличиваются, при этом стандарты качества воды ужесточаются. Кроме того, в последние годы появляются новые факторы загрязнения воды, а именно, загрязнение вследствие промышленных аварий, природных катаклизмов, а также существующая реальная угроза террористических актов в отношении питьевой воды. Это требует улучшения эффективности существующих методов очистки воды, а также поиска новых технологий. Можно с уверенностью утверждать, что проблема очистки воды является фундаментальной современной научной проблемой.

Биологические методы очистки сточных и других вод общепризнанно считаются наиболее экономически эффективными и экологически приемлемыми для удаления так называемых макрозагрязнений (биоразлагаемых органических веществ, соединений азота, фосфора, серы и т.д) [1]. Однако эти методы часто оказываются недостаточно эффективными в отношении микрозагрязнений, особенно ксенобиотической природы. Характерными примерами такого рода является загрязнение грунтовых вод диоксинами и их производными, фосфонатными пестицидами (интенсивное сельское хозяйство), метилтретбутиловым эфиром (МТБЭ, популярная добавка к бензину для повышения октанового числа) и др. Не меньшую угрозу представляют также некоторые компоненты средств гигиены человека, бытовой химии, фармацевтических препаратов и др., попадающие в городские системы канализации и практически не подвергающиеся разложению на традиционных биологических станциях очистки сточных вод. Между тем,

подавляющее большинство указанных выше поллютантов обладают ярко выраженным канцерогенным или мутагенным действием, что и представляет тихую, но грозную опасность всему живому. Наиболее распространенными в настоящее время веществами, которые используются для доочистки воды, являются хлор, гипохлорит натрия, диоксид хлора, озон, перекись водорода, реактив Фентона и др. Применение первых трех веществ связано с загрязнением окружающей среды хлором. Кроме того, применение данных веществ в некоторых случаях может приводить к образованию даже более токсичных продуктов, чем исходные поллютанты. И наконец, газообразные окислители, не могут быть использованы для очистки таких объектов, как, например, водоемы. Поэтому разработка альтернативных экологически чистых способов очистки сточных вод, загрязненных устойчивыми к биоразложению микрополлютантами, превосходящих по эффективности существующие промышленные методы, является актуальной задачей. Эта задача ставится в Федеральной целевой программе "Экология и природные ресурсы России (2002-2010 годы)"(Подпрограмма "Регулирование качества окружающей природной среды", задача: строительство и реконструкция сооружений по очистке отходящих газов и сточных вод в промышленности, сельском хозяйстве и жилищно-коммунальном секторе).

Новым и весьма перспективным методом очистки воды является применение ферратов(VI) щелочных металлов [2], обладающих многофункциональным действием. Ферраты (VI) являются одними из наиболее мощных известных окислителей (в кислой среде потенциал  $FeO_4^{2-}$ -иона выше потенциала озона и является наибольшим в ряду используемых на данный момент соединений, см. Таблицу 1) и способны разлагать многие токсичные химические вещества до малотоксичных продуктов (окисляющее действие), а также вызывать гибель микроорганизмов (дезинфицирующее действие). Продуктом разложения самих ферратов в растворе является гидроксид железа, то есть малотоксичный продукт. Кроме того, гидроксид железа выделяется в виде коллоидных агрегатов с очень развитой поверхностью, которые эффективно адсорбируют ионы тяжелых металлов, частицы суспензий и органические остатки, обеспечивая дополнительную очистку воды путем коагуляции поллютантов (коагулирующее действие).

### **Таблица 1**

#### **Сравнение восстановительных потенциалов различных окислителей [3,4]**

Окислитель	Реакция	$E^\circ, В$

Хлор	$\text{Cl}_2(\text{r})+2\text{e}\rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
Гипохлорит	$\text{ClO}^-+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}\rightarrow \text{Cl}^-+2\text{OH}^-$	0.88
	$\text{HClO}+\text{H}^++2\text{e}\rightarrow \text{Cl}^-+\text{H}_2\text{O}$	1.50
Диоксид хлора	$\text{ClO}_2+4\text{H}^++5\text{e}\rightarrow \text{Cl}^-+2\text{H}_2\text{O}$	1.50
	$\text{ClO}_2+2\text{H}_2\text{O}+5\text{e}\rightarrow \text{Cl}^-+4\text{OH}^-$	0.85
Перхлорат	$\text{ClO}_4^-+8\text{H}^++8\text{e}\rightarrow \text{Cl}^-+4\text{H}_2\text{O}$	1.38
Озон	$\text{O}_3+2\text{H}^++2\text{e}\rightarrow \text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	2.07
Пероксид водорода	$\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
Перманганат	$\text{MnO}_4^-+4\text{H}^++3\text{e}\rightarrow \text{MnO}_2+2\text{H}_2\text{O}$	1.69
	$\text{MnO}_4^-+8\text{H}^++5\text{e}\rightarrow \text{Mn}^{2+}+4\text{H}_2\text{O}$	1.51
Феррат (VI)	$\text{FeO}_4^{2-}+8\text{H}^++3\text{e}\rightarrow \text{Fe}^{3+}+4\text{H}_2\text{O}$	2.20

Количество публикаций, посвященных применению ферратов для очистки воды, увеличивается с каждым годом. Многие зарубежные фирмы интересуются ферратной технологией. «Ферратная технология обработки: Обработка сточных вод и промышленных отходов без побочных токсических продуктов» была признана победительницей (Gold Winner) в конкурсе новых технологий, организуемых газетой “The Wall Street Journal” за 2004 год. Можно утверждать, что эффективность ферратов для очистки воды уже доказана на примере таких токсичных промышленных отходов, как сероводород, аммиак, цианиды и тиоцианаты, тиоацетамид и тиомочевина, и ряд других.

В то же время для исследования свойств феррата на практике фактически используется только одна соль - феррат калия. Методы синтеза ферратов не совершенствуются, используются методы, разработанные в середине двадцатого века. Кроме того, практически не проводятся исследования физико-химических свойств ферратов, знание которых принципиально важно для разработки технологий применения ферратов в целях очистки воды в промышленном масштабе.

На химическом факультете Московского университета исследования ферратов (VI) ведется в середины 70-х годов в рамках фундаментальных исследований соединений переходных металлов в высших состояниях окисления [5]. Эта тематика являлась предметом исследований сразу двух лабораторий факультета. На кафедре неорганической химии исследование соединений железа в высших состояниях окисления было начато под руководством академика В.И. Спицына как часть многостороннего исследования необычных состояний окисления d и f- элементов. На кафедре радиохимии интерес к

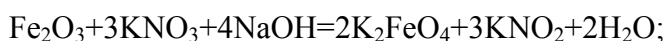
данной проблеме был вплотную связан с открытием эффекта Мессбауэра, для которого железо является элементов первостепенной важности.

На сегодняшний день лаборатория ядерно-химических методов кафедры радиохимии Химфака МГУ является одним из немногих коллективов, ведущих систематические исследования в области синтеза и исследования физико-химических свойств ферратов. Лаборатория имеет постоянные контакты по этой тематике с рядом ведущих мировых институтов. В лаборатории используются все методы анализа, необходимые для комплексного изучения свойств полученных соединений, главным из этих методов является мессбауэровская спектроскопия [6]. Лаборатория имеет оборудование для синтеза ферратов (VI) всеми известными в настоящее время способами. В лаборатории синтезирован новый феррат калия-натрия,  $K_3Na(FeO_4)_2$ , имеющий ряд преимуществ для очистки воды, получение которого защищено российским патентом [7-9].

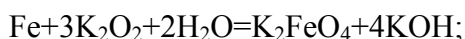
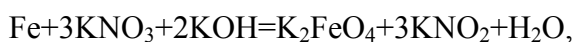
### **Синтез ферратов (VI)**

Известны следующие способы получения ферратов (VI):

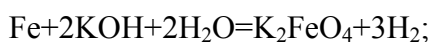
1)нагревание до красного каления железных опилок с селитрой или смеси окиси железа, щелочи и селитры



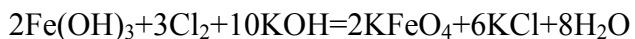
2)окисление при нагревании в токе  $O_2$  твердых фаз, состоящих из окиси, перекиси или гидроокиси щелочного металла и железа (или его окиси) при соотношении  $M:Fe=2:1$



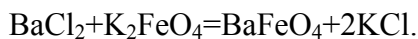
3)электрохимическое растворение железного анода в растворах щелочей



4) окисление солей железа или его свежеприготовленной гидроокиси различными окислителями ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $NaOCl$  и т.п.) в сильнощелочной среде



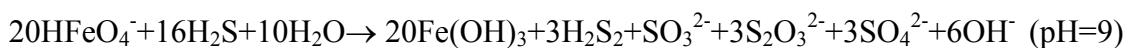
5) реакции обмена



### **Примеры нейтрализации ферратами (VI) токсичных веществ**

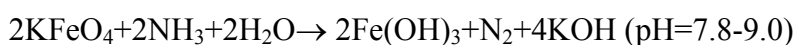
#### Окисление сероводорода

Сероводород присутствует в качестве примеси в отходах бумажных и текстильных заводов, химических и дубильных фабрик. Он представляет собой раздражающий и удушающий газ, который вызывает поражения нервной системы, дыхательных путей и глаз. Может вызывать острые и хронические отравления с разного рода последствиями. Воздействие этого вещества приводит к снижению иммунобиологической реакции организма. При наличии в водоеме избытка  $\text{H}_2\text{S}$  возникает резкий дефицит кислорода, что угнетает у рыб способность тканей утилизировать кислород.



#### Окисление аммиака

Аммиак находит широкое применение в химической промышленности, при крашении тканей, в качестве хладагента в холодильниках. Основными источниками выделения аммиака являются азотно-туковые комбинаты, предприятия по производству азотной кислоты и солей аммония, холодильные установки, коксохимические заводы. Присутствие его в воде вызывает интоксикацию у рыб. У человека вызывает резкое раздражение глаз, верхних дыхательных путей, вплоть до рефлекторной задержки дыхания. Приводит к уменьшению утилизации кислорода и замедлению пульса.



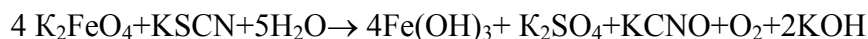
#### Окисление цианида

Цианид, высокотоксичное вещество, присутствует в отбросах заводов по переработке железа и стали. Новый стандарт требует от очистительных систем нулевого содержания цианида в переработанной воде. Основным методом, используемым сейчас, щелочное хлорирование, имеет ряд существенных недостатков, главными из которых являются образование хлорциана и неполное удаление некоторых комплексов цианида с металлами.



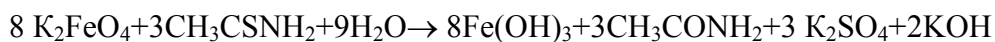
#### Окисление тиоцианата

Тиоцианат широко используется в промышленности при разделении металлов, электроникелировании, в фотопроизводстве. При производстве кокса из каменного угля концентрация  $\text{SCN}^-$  в переработанной воде варьируется от 100 до 1500 мг/л. Поражает центральную и периферическую нервную систему, вызывая функциональные нарушения; нарушения сердечно-сосудистой системы; нарушает работу обмена веществ.



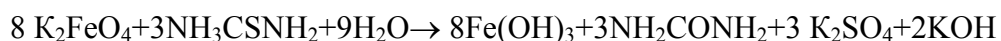
#### Окисление тиоацетамида

Тиоацетамид широко используется в текстильной промышленности и в качестве антикоррозийного средства. Содержание тиоацетамида в промышленных отходах неприемлемо из-за того, что он связывает кислород.



#### Окисление тиомочевины

Данное серосодержащее органическое соединение имеет множество применений в текстильной промышленности. Раствор тиомочевины в соляной кислоте используется в качестве антикоррозийного материала для паровых котлов. Тиомочевина токсична и способствует развитию рака.



### Литература

1. Хенце М., Армоэс П., Лякурянсен Й., Арван Э. // Очистка сточных вод, пер. с англ. под ред. С.В.Калюжного, Москва, Мир, 2004
2. Innovative ferrate (VI) technology in water and wastewater treatment // Proceedings of Internat. Symp., May, 2004, Prague, Czech Republic
3. Лурье Ю.Ю. // Справочник по аналитической химии, М., Химия, 1989, с. 276
4. Jiang J-Q, Lloyd B. // Progress in the Development and Use of Ferrate Salt as An Oxidant and Coagulant for Water and Wastewater Treatment, Water Res., 2002; 36, с.1397
5. Perfiliev Yu.D. // Mossbauer spectroscopy of iron in high oxidation states, Russ J Inorg Chem, 2002, 47, с. 611
6. Homonnay Z., Perfiliev Yu.D., Sharma V.K. // Proceedings of Internat. Symp., May, 2004, Prague, Czech Republic, с. 55
7. Dedushenko S.K., Perfiliev Yu.D., Goldfeld M.G., Tsapin A.I., // Mossbauer study of hexavalent iron compounds, Hyperfine Interactions, 2001, 136-137, с. 373
8. Dedushenko, Perfiliev Yu.D., Golubev A.M., Melnikov P.P., Corbi P.P., Saprykin A.A. // Mossbauer study of mixed potassium-sodium ferrate(VI), Hyperfine Interactions (C), 2002, 5, с. 277
9. Дедушенко С.К., Перфильев Ю.Д., Голубев А.М., Мельников П.П., Корби П.П. // Патент России № 2220910 «Смешанный феррат (VI) калия-натрия, способ его получения и применения»