МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения
Кафедра «Сварка, обработка металлов давлением и родственные процессы»
(наименование кафедры/департамента/центра полностью)

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Современные материалы и технологии их производства
(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему «Технология изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод»

Обучающийся Д.Б. Ахмадеев
(Инициалы Фамилия) (личная подпись)

Руководитель Д.ф.-м.н., доцент Н.Н. Грызунова
(Ученая степень, ученое звание Инициалы Фамилия)

Тольятти 2025

Аннотация

Настоящая выпускная квалификационная работа (ВКР) посвящена разработке технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод. Актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения эффективности очистки промышленных сточных вод, содержащих высокотоксичные органические соединения, а также отсутствием внедренных технологий изготовления таких каталитических элементов.

Проблема исследования выпускной квалификационной работы состоит в отсутствии систематизированной информации и технологических решений, относящихся к изготовлению цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод. Таким образом, целью ВКР является разработка технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод и проверка полученных катализаторов на каталитическую реакцию.

Объектом исследования ВКР являются цельнометаллические каталитические элементы, предметом исследования − технология получения цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод и оценка их каталитической активности.

В ВКР выполнен аналитический обзор литературы по теме исследования, выявлены существующие подходы к созданию цельнометаллических катализаторов, разработана технология изготовления цельнометаллических каталитических элементов с использованием метода электрохимического осаждения меди на сетчатый носитель из стали марки 12Х18Н10Т, выполнен ориентировочный расчет блока цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля аэропорта Пулково, определены направления совершенствования технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод.

Оглавление

Введение……5
Глава 1 Аналитический обзор литературы по теме исследования……...8
1.1 Обзор научной литературы по проблеме загрязнения окружающей среды……..8
1.2 Краткий анализ научной литературы по проблеме загрязнения окружающей среды высокотоксичными соединениями……12
1.3 Краткий анализ научной литературы по проблеме разработки цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод……17
Глава 2. Существующие подходы к разработке цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод……..24
2.1 Физические основы разработки цельнометаллических каталитических элементов на основе меди……24
2.2 Структурные особенности и механизмы формирования пентагональных и икосаэдрических наночастиц меди для каталитической доочистки сточных вод……..29
2.3 Методические основы получения и компоновки цельнометаллических медных катализаторов для доочистки сточных вод……..33
Глава 3 Технология изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод……41
3.1 Разработка технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод……41
3.2 Ориентировочный расчет каталитического реактора, содержащего блок цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля аэропорта Пулково……53

3.3 Направления совершенствования технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод…….. 61
Заключение……..68
Список используемых источников……70

Введение

Актуальность исследования. Материалы, содержащие частицы и кристаллы с шестью осями симметрии пятого порядка, которые по своему строению и свойствам занимают промежуточное положение между анизоторопными кристаллами и нанокристаллическими структурами, в настоящее время отнесены к перспективному классу материалов. Такие частицы и кристаллы представляют собой одну из наиболее сложных форм природной геометрии, они заключают в себе множество взаимодействующих между собой граней, которые могут создавать на себе дополнительные кристаллографические элементы. В настоящее время освоено получение пентагональных частиц и кристаллов методом электроосаждения металлов с гранецентрированной кубической решеткой − алюминия, меди, серебра, золота и никеля, среди которых медь нашла наиболее широкое применение.

Сотрудниками Тольяттинского государственного университета была выполнена большая работа по теоретическому обоснованию методов получения и по созданию экспериментальных образцов цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения с высокой каталитической активностью, состоящих из медных пентагональных частиц и кристаллов. Такие катализаторы уже в исходном состоянии содержат высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа. Уникальная структура таких наносистем придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными металлами и химическими соединениями. Особенности нано- и микрогеометрии, высокая удельная поверхность наносистем открыли новые возможности для создания совершенных высокоизбирательных и высокоактивных катализаторов.

Эффективные и недорогостоящие катализаторы для очистки сточных вод от высокотоксичных компонентов востребованы в промышленности и в хозяйственной деятельности, а повышенный интерес к таким катализаторам обусловлен необходимостью замены традиционных и малоэффективных

катализаторов для очистки сточных вод новыми высокоэффективными катализаторами. Именно к таким катализаторам относятся цельнометаллические катализаторы на основе гальванически осажденной меди. Следовательно, исследования в области создания катализаторов на основе металлов с гранецентрированной кубической решеткой являются актуальными. Более того, решение задач исследования будет служить шагом, необходимым для решения одной из проблем практической реализации цельнометаллических катализаторов − разработки технологии их изготовления.

Цель исследования − разработка технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод и проверка полученных катализаторов на каталитическую реакцию.

Задачи исследования. В соответствии с поставленной целью в ВКР предполагается решить следующие задачи:

− выполнить аналитический обзор научной литературы по проблеме общего загрязнения окружающей среды, проблеме загрязнения окружающей среды, а также по проблеме разработки цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод;

− выявить существующие подходы к разработке цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод;

− разработать технологию изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод, выполнить проверку полученного катализатора на каталитическую активность и ориентировочный расчет блока цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля;

− определить основные направления совершенствования технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод.

Объект исследования – цельнометаллические каталитические элементы.

Предмет исследования – технология получения цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод с применением электрохимических процессов и проверка полученных каталитических элементов на каталитическую реакцию.

Методологическую основу исследования составили общенаучные методы исследования − систематизация, обобщение, анализ, синтез, дедукция, экстраполяция, а также лабораторные методы исследования – микроскопический и каталитический методы.

Проблема исследования. Выполненный в первой главе ВКР аналитический обзор литературы по теме исследования показал, что в научной литературе накоплен значительный материал, относящийся к созданию катализаторов для очистки сточных вод, в частности, описан способ получения таких катализаторов. Однако технология изготовления медных цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод в описательной или внедренной форме в открытых публикациях не представлена. Поэтому проблемой исследования ВКР является выявление, обобщение и систематизация материалов, относящихся к изготовлению цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод, разработка на их основе технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод, проверка полученных каталитических элементов на каталитическую активность и ориентировочный расчет каталитического реактора с цельнометаллическими каталитическими элементами для систем очистки сточных вод от этиленгликоля.

Структура ВКР: аннотация; оглавление; основная часть, заключение, список использованных источников. ВКР содержит 8 рисунков, 7 таблиц, 71 источник. Объем ВКР – 79 стр.

Глава 1 Аналитический обзор научной литературы по теме исследования

1.1 Обзор научной литературы по проблеме загрязнения окружающей среды

Проблема загрязнения окружающей среды в результате антропогенной деятельности промышленных предприятий заключается во множестве негативных последствий, вызванных использованием токсичных органических соединений. При этом вопросы антропогенного воздействия на окружающую среду нашли отражение в трудах большого числа отечественных ученых. В частности, В.И. Вернадский создал учение о биосфере и ввел в научный оборот концепцию ноосферы, которую он представлял как этап эволюции биосферы, развивающийся в результате антропогенного воздействия; проблемами глобального экологического кризиса и его последствиями для человечества, разработкой теоретической модели глобального экологического кризиса и анализом зависимости изменения климата от результатов производственной деятельности занимался В.А. Зубаков; исследованием структуры и функционирования надорганизменных систем и исследованием структурной и функциональной организации экосистем в условиях антропогенного воздействия занимался Н.П. Наумов; исследования в области влияния антропогенных факторов на экосистемы и здоровье человека принадлежат Е.К. Завадскому; проблемами загрязнения почв и разработкой методов восстановления экосистем, в частности, разработкой технологии восстановления почв, загрязненных нефтепродуктами, занимался Л.Н. Лебедев.

Указанные исследования позволили сформировать методологическую базу для разработки природоохранных мероприятий, в которых сочетается технологическая эффективность и экологическая ответственность.

В обществе и научных кругах все более и более утверждается мнение, что производственная деятельность человека оказывает пагубное влияние на экологию и причиной такого воздействия является неадекватность требований экологической безопасности используемых технологий, низкий уровень научных разработок, недостаточное оснащение основных фондов, низкая экологическая культура производства, изоляция нефтяной отрасли от государства и общества. Уже не вызывает сомнения, что производственная деятельность человека несет в себе колоссальную опасность для окружающей среды и одним из результатов ее деятельности стали негативные последствия для различных областей жизни и деятельности человека.

В научной литературе широко представлены исследования, посвященные общим вопросам загрязнения окружающей среды промышленными предприятиями. Например, в статье А.С. Акимовой и Л.С. Филипповой «Проблема загрязнения поверхностных и сточных вод нефтью и нефтепродуктами и пути ее решения» рассматривается проблема загрязнения окружающей среды, определенная названием статьи. Значение статьи состоит в том, что она освещает проблему загрязнения поверхностных и сточных вод нефтью и предлагает подходы к её решению. На основании изложенных в статье материалов авторы делают вывод о том, что «основной причиной загрязнения водных объектов нефтью и нефтепродуктами является антропогенное воздействие, обусловленное поступлением сточных вод промышленных предприятий, прежде всего нефтяной и нефтехимической отраслей, и коммунального хозяйства» [3].

Проблемой нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, отмеченной В.И. Елинским с соавторами в статье «Проблема загрязнения окружающей среды при нефтедобыче: актуальные вопросы», является «предупреждение загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами, разработка и совершенствование способов и методов локализации нефтяных разливов, восстановление загрязненных нефтью водных и земельных ресурсов» [37].

Решать эту проблему правительство – и это в первую очередь относится к нашему правительству как крупнейшему нефтедобытчику − должно в партнерском взаимодействии с экологами. Серьезную озабоченность в отношении возможных загрязнений окружающей среды у авторов статьи вызывает проблема загрязнения водных ресурсов нефтью и нефтепродуктами. Здесь загрязнителями служат сточные воды производственных предприятий, вынос реками нефтяных отходов и прибрежные нефтеочистительные заводы.

Материалы статьи неоспоримо свидетельствуют о том, что наносимый окружающей среде ущерб в результате загрязнения ее нефтью и нефтепродуктами огромен и человек должен изменить свой потребительский подход к окружающей среде, навязываемый им природе, минимизировать вредное антропогенное воздействие на экосистему и принять все возможные меры для восстановления природной среды.

Статья Э.В. Романова с соавторами «Проблемы экологии: загрязнение почвы» [56] посвящена исследованию роли почвы, которую она играет в зарождении и поддержании жизни на Земле, а также рассмотрению основных видов загрязнителей, которые могут оказывать негативное влияние на нее. Материалы статьи дают базовое представление о проблеме загрязнения почв и о способах ее решения. Научное значение статьи состоит в том, что в ней выделены основные группы загрязнителей природной среды – это химические средства борьбы с микроорганизмами, удобрения, токсичные органические соединения, нефтепродукты, а также в описании современных методов контроля степени загрязнения и восстановления почв, таких как рекультивация, дренаж, физико-химический анализ.

В таблице 1 приведено краткое содержание источников, имеющих второстепенное, но тем не менее важное значение для рассмотрения в ВКР общих проблем загрязнения окружающей среды.

Таблица 1 – Краткое содержание источников, имеющих второстепенное значение для ВКР

Источник	Краткое содержание источника
Х.А. Джувеликян, «Современные проблемы природного и техногенного загрязнения окружающей среды (обзор)» [35]	В статье отмечается, что одним из наиболее важных вопросов современности является изучение многообразного влияния антропогенных факторов на окружающую среду. На основе анализа материалов, имеющих отношение к природным и антропогенным источникам загрязнения природной среды, а также на основе анализа источников загрязнения в Центральном федеральном округе, в Центрально-Черноземном экономическом районе России, Новолипецком металлургическом комбинате, и др. авторы статьи делают вывод, что техногенная нагрузка на атмосферный воздух, почвы, воды и мировой океан приобрели критические масштабы.
Ф.Р. Камалова, «Экологическая проблема современности как глобальная проблема человечества» [42]	В статье выполнен краткий анализ некоторых глобальных экологических проблем, решение которых лежит в области разработки безотходных технологий на основе замкнутых циклов; рассмотрены вопросы комплексной переработки сырья, использования вторичных ресурсов, поиска новых источников энергии, широкого внедрение биотехнологий, развития экологически безопасных форм ведения сельского хозяйства с отказом от пестицидов и др.
В.А. Баришполец, «Анализ глобальных экологических проблем» [6]	Анализ таких глобальных экологических проблем, как изменение климата, загрязнение окружающей среды, деградация почв, уничтожение лесов и сокращение биоразнообразия, выполненный автором статьи показывает, что экологическое благополучие любой отдельно взятой страны не может быть достигнуто в условиях нарастающей угрозы общепланетарного экологического кризиса.
М.А. Гурьева «Глобальные экологические проблемы современности: тенденции» [34]	В статье выполнен краткий анализ основных экологических проблем по особенностям их проявления, дана краткая характеристика каждой проблемы и приведены названия программ, используемых для стабилизации экологической ситуации. К глобальным экологическим проблемам автор статьи относит истощение природных ресурсов, потерю биологического разнообразия, загрязнение атмосферы, парниковый эффект, загрязнение гидросферы, деградацию земель, проблему обеспечения человечества пресной водой, техногенные катастрофы. В статье также приведены прогнозы развития основных тенденций изменения окружающей среды и определены социальные последствия, порождаемые нерешенными глобальными экологическими проблемами.

Представленные в этом параграфе материалы показывают, что проблема загрязнения окружающей среды последовательно становится все более актуальной, особенно в свете ее глобализации. Причины возникновения проблемы загрязнения окружающей среды многогранны: это и стремительное

развитие промышленного производства, сопровождающееся быстрым ростом выбросов вредных веществ в водоемы и атмосферу, и быстро растущая урбанизация, влекущая за собой рост численности населения, и изменение климата, вызванное антропогенной деятельностью, и угроза биологическому разнообразию животного мира – все это указывает на то, что загрязнение окружающей среды требует поиска эффективных решений экологических проблем.

1.2 Краткий анализ научной литературы по проблеме загрязнения окружающей среды фенолом и этиленгликолем

Высокотоксичные химические соединения, например, фенол и этиленгликоль, представляют собой особую опасность для окружающей среды. Сброс фенолсодержащих сточных вод производят нефтехимические и нефтеперерабатывающие заводы, целлюлозно-бумажные комбинаты, предприятия по производству строительных материалов, резины, клеев, пластических масс, пестицидов, красителей, фенолформальдегидных смол, предприятия по переработке каменного угля и древесины, металлургические заводы, а сброс сточных сод, содержащих этиленгликоль – предприятия химической, нефтехимической, коксохимической, лесохимической, сланцеперерабатывающей промышленности, крупные аэропорты, использующие противообледенительные средства, автотранспортные предприятия, использующие охлаждающие жидкости для двигателей внутреннего сгорания.

Одновременное содержание в сточных водах фенола C_6H_6O и этиленгликоля $C_2H_6O_2$ характерно для заводов органического синтеза, производящих эти вещества, наиболее крупными из которых являются АО «ВолжскийОргсинтез», ПАО «КазаньОргсинтез» и ПАО «УфаОргсинтез». Однако значительно чаще сточные воды промышленных предприятий содержат фенол и этиленгликоль по отдельности.

Фенолы, являющиеся высокотоксичными веществами, относятся к классу поллютантов (поллютанты – вещества, оказывающие негативное воздействие на окружающую среду) водных экосистем и представляют собой потенциальный источник экологического риска. Токсикологическое воздействие на живые организмы фенолов, проникающих в организм человека через слизистые оболочки, легкие и даже через неповрежденную кожу, проявляется в форме нарушения двигательных функций, в расстройстве дыхания, угнетении процессов размножения и роста [62, с. 259].

Фенол, а также производные фенола, являются веществами второго класса опасности; их предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоне не должна превышать 0,3 мг/м^3, максимальная разовая ПДК в атмосферном воздухе населенных мест – 0,01 мг/м^3, среднесуточная – 0,003 мг/м^3, ПДК в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 0,001 мг/м^3. В водах водоемов фенол может вступать в реакции полимеризации и конденсации, образуя при этом устойчивые гумусоподобные соединения. В воде фенол разрушается достаточно быстро, медленнее разрушаются крезолы (органические ароматические соединения − метилфенолы или гидрокситолуолы), еще медленнее – ксиленолы (ксиленолы − собирательное название для диметилфенолов, в молекуле которых два атома водорода бензольного кольца замещены на метильные группы, а один − на гидроксильную группу) [70].

Этиленгликоль относится к веществам III класса опасности. Растворы на основе этиленгликоля высокотоксичны и оказывают негативное воздействие на почвы и поверхностные воды. Биологическое разложение этиленгликоля вызывает кислородное истощение почвы и поверхностных вод, поскольку этот процесс протекает при участии в нем метаногенных бактерий и сопровождается потреблением кислорода [58].

ГОСТ 19710-2019. «Этиленгликоль. Технические условия» определяет этиленгликоль как вещество, обладающее наркотическим действием; предельно допустимая концентрация этиленгликоля в воздухе рабочей зоны

составляет 5 мг/м^3, в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – 1 мг/м^3, в воде водоемов рыбохозяйственного назначения – 0,25 мг/м^3; этиленгликоль относится в третьему классу опасности; этиленгликоль – горючая жидкость плотностью при 20°С 116 кг/м^3; температура кипения этиленгликоля 197°С; нижний предел распространения пламени 110°С, верхний предел распространения пламени 124°С [20, с. 4-5].

Изучением значения фенола для окружающей среды занимались многие российские исследователи, в том числе М.Н. Запрометов, считающийся главным отечественным специалистом по фенолам: он рассматривает фенолы как важные соединения в области взаимодействия окружающей среды и живых организмов.

Ниже представлен анализ наиболее важных для ВКР научных работ в области очистки сточных вод от фенола и этиленгликоля.

Эффективный способ очистки сточных вод от фенолов предложен в статье Н.Е. Айкеновой и Н.А. Николаевой «Очистка промышленных сточных вод от фенолов» [2]. Здесь описан адсорбционный способ очистки сбрасываемых нефтепереабатывающими предприятиями сточных вод, содержащих фенолы. В качестве очистного реагента для удаления из сточных вод фенолов используется модифицированный карбонатный шлам химической водоподготовки – отход энергетики, объемы выработки которого исчисляются многими тоннами. Такой побочный отход производства доступен и в то же время эффективен при удалении токсичных веществ, в том числе и фенола. Шлам химической водоподготовки образуется на водоподготовительной установке тепловых электростанций на стадии предварительной очистки поступающих на станцию вод.

В статье В. Г. Систер с соавторами «Очистка сточных вод АЗС от нефтепродуктов» [59] описан экспериментальный процесс очистки ливнесточных вод с последующей доочисткой их от нефтепродуктов и фенола от автозаправочных станций г. Вязьмы (АЗС-1) и г. Троицка (АЗС-2). В ливнесточных водах АЗС- 1нормативы содержания загрязнений превышены

по следующим показателям: по нефтепродуктам в 800 раз; по комплексу тяжелых металлов в 10 раз; по фенолам в 20 раз; по взвешенным веществам почти в 54 раза. Сточные воды АЗС-2 в 1000 раз превышали нормативы содержания нефтепродуктов и в 20 раз – содержание фенолов, что послужило основанием для разработки и экспериментального апробирования принципиально новой линии локальной очистки ливнесточных вод АЗС с применением гидроциклона, флотатора с последующей глубокой очисткой на нетканых материалах, минеральных сорбентах и активированных углях. Предлагалось первичную очистку сточных вод АЗС-1 от нефтепродуктов осуществлять сорбцией на фильтрах, содержащих цеолит и активированные угли АГ-3 и ОУ-А, что позволяет снизить концентрацию фенолов и тяжелых металлов в сточных водах до уровня ПДК.

На АЗС-2 была выполнена экпериментальная очистка сточных вод на фильтре с полихлорвиниловыми и полиэтиленовыми волокнами и пенополиуретаном. Результаты экспериментальной очистки показали, что наилучшие результаты очистки были достигнуты на фильтре с волокнами из полихлорвинила и полиэтилена. Доочистка сточных вод осуществлялась с помощью цеолита и активированного угля АГ-3.

Проведенная экспериментальная первичная и глубокая очистка ливнесточных вод от нефтепродуктов и фенола с помощью сорбентов и нетканых материалов и последующая их доочистка на фильтре АГ-3 послужила доказательством возможности очистки сточных вод от фенолов до требуемых показателей ПДК.

В ряде случаев сточные воды промышленных предприятий могут содержать одновременно и фенол, и этиленгликоль, как это покзано в статье Л.Н. Адеевой и Т.А. Коваленко «Очистка воды от органических веществ и ионов металлов углеродминеральным сорбентом из сапропеля». В этой статье показано, что адсорбция органических веществ на сапропеле (донных отложених пресноводных водоёмов, сформировавшихся из отмершей водной растительности, остатков живых организмов, планктона и частиц почвенного

перегноя) может быть описана уравнениями люнгмюровского типа и Фрейндлиха. В статье также исследованы закономерности сорбции сапропеля и описана методика синтеза сапропеля, показано, что механическая прочность углеродминеральных сорбентов «примерно в 8 раз превышает механическую прочность промышленных марок активированных углей» [1, с. 535]; такие сорбенты обладают способностью извлекать из сточных вод фенолы и этиленгликоль.

В таблице 2 приведено краткое содержание источников, имеющих важное, но второстепенное значение для рассмотрения проблем загрязнения окружающей среды фенолом и этиленгликолем.

Таким образом можно утверждать, что фенол и этиленгликоль нашли достаточно широкое применение в самых различных отраслях промышленности и часто содержатся в сточных водах, оказывая негативное воздействие на природную среду и здоровье человека.

Тема очистки сточных вод от фенола достоточно широко представлена в научной литературе, поскольку это соединение представляет собой серьезную угрозу; значительно меньшее число научных статей посвящено теме очистки сточных вод от этиленгликоля и это указывает на необходимость проведения дальнейших исследований.

В таблице 2 представлено краткое содержание источников, имеющих второстепенное значение для ВКР.

Таблица 2 – Краткое содержание источников, имеющих второстепенное значение для ВКР.

Источник	Краткое содержание
С.А. Пруцакова [и др.], «Проблема обезвреживания отходов, содержащих этиленгликоль» [55]-	В статье приводится краткий обзор применяемых в России методов обезвреживания отходов, содержащих этиленгликоль. Наиболее успешным методом очистки авторами признан метод очистки на катализаторе с серебряным покрытием.

Продолжение таблицы 2

Источник	Краткое содержание
О.Е. Аникина, «Биологическая очистка и доочистка сточных вод» [5].	В статье дана характеристика метода очистки сточных вод от фенола и этиленгликоля, основанного на использовании мембранных биореакторов. В статье указывается на высокую эффективность этого метода при удалении взвешенных веществ, органических загрязнений, соединений азота и специфических загрязнений − этиленгликоль, СПАВ, фенолы и др.
В.В. «Иванов Кинетика окисления фенолов в сточных водах» [39].	В статье выполнен анализ изменения скорости окисления фенолов в сточных водах, рассчитаны значения энергии активации и предэкспонен-циального множителя в уравнении Аррениуса. Указывается, что уменьшение продолжительности очистки сточных вод от фенолов до безопасной концентрации может быть реализовано в окислительных прудах при аэробном метаболизме бактерий за счет фотосинтеза..
Шинкарук Н.А, Ницкая С.Г., «Очистка сточных вод от фенола: технологии и перспективы»[71].	Основное внимание в статье уделено таким методам эффективной деструкции фенолов, как фотокаталитическое и электрохимическое окисление. Приведена характеристика деструктивных методов очистки сточных вод от фенолов, указаны их недостатки. К наиболее перспективным методам очистки сточных вод от фенолов авторы относят фотокаталитическое и электрохимическое окисление.

Рассмотренные материалы показывают, что очистка сточных вод, в частности сточных вод, содержащих фенол, является не только важной, но и труднорешаемой проблемой, что обусловлено различием химического состава и условий образования загрязняющих веществ, сложностью соблюдения требований технологии очистки и высокими экономическими затратами на ее осуществление.

1.3 Краткий анализ научной литературы по проблеме разработки цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод

Разработка цельнометаллических катализаторов для доочистки сточных вод может служить значимым достижением в области экологических инноваций и защиты окружающей среды. Такие катализаторы при

эксплуатации демонстрируют высокую активность в каталитических процессах и существенно повышают эффективность очистки сточных вод.

Наиболее важным в статье А.А. Викарчук «Получение из пентагональных нанообъектов готовых изделий и нанопорошковых материалов» [15] можно считать перечисление методов электроосаждения металлов с целью получения металлических нанообъектов, а именно: выращивание наночастиц и усов из них до предельных наноразмеров (порядка 100 нм) путем ограничения продолжительности электроосаждения; получение наноразмерных и наноструктурированных покрытий и полимерных пленок путем формирования их при нестационарных режимах электроосаждения металла; создание нанообъектов в виде пернагональных трубок и частиц; формирование нанообъектов с развитой поверхностью в процессе электроосаждения.

В статье обозначается сфера применения пентагональных металлических нанообъектов, полученных методом электроосаждения: в качестве затравки для выращивания изделий в форме полых микропроводов, композиционных проволок, щупов, игл, наношприцев, контейнеров для лекарств.

В статье А.А. Викарчука «Особенности эволюции структуры и морфологии поверхности икосаэдрических частиц меди в процессе отжига» [14] исследовано влияние термической обработки на икосаэдрические малые частицы меди, определена их структура – икосаэдрические малые частицы состоят из нановискеров и нанопор, предложено объяснение механизма их формирования.

В статье Н.Н. Грызуновой с соавторами «Создание развитой поверхности сетчатого металлического носителя из нержавеющей стали» [32] предлагается способ увеличения примерно в 10 раз удельной поверхности основы цельнометаллического катализатора, в качестве которой используется сетка из отечественной пищевой коррозионностойкой стали марки 12Х18Н10.

Практические результаты исследования в статье состоят в том, что изменяя режим термообработки носителя цельнометаллического катализатора (температуру, состав среды и продолжительность термообработки), можно получать поверхности либо с вискерной, либо с пористой структурой и сложным рельефом.

В статье Н.Н. Грызуновой с соавторами «Получение материалов с развитой поверхностью путем термообработки и последующего химического травления икосаэдрических малых частиц меди, полученных методом электроосаждения» [29] приведено описание методики получения материалов, имеющих развитую поверхность. Для реализации этой методики авторы воспользовались примером изменения морфологии малоразмерных икосаэдрических частиц электролитически осажденной меди. Сущность описываемой методики состоит в том, что на металлический носитель (сетку из нержавеющей стали марки 12Х18Н10) гальваническим способом осаждали медь из электролита состава: медь сернокислая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (250 г/л) и H_2SO_4 (90 г/л), после чего металлический носитель с нанесенной на него медью термообрабатывали в муфельной печи при температуре 190-210°С в течение 10-60 минут и затем подвергали химическому травлению в 50%-ном растворе соляной кислоты HCl с добавкой 25 г/л хлорида железа $FeCl_3$ продолжительностью от 10 до 100 секунд. После термообработки удельная поверхность электролитической меди на сетчатой подложке существенно увеличивалась.

Статья Н.Н. Грызуновой и А.А. Викарчука «К вопросу об увеличении удельной поверхности металлических катализаторов и носителей для них» [30] является ключевой для разрешения проблемы исследования настоящей ВКР – она посвящена проблеме создания медьсодержащих цельнометаллических катализаторов с развитой поверхностью. В статье предлагается в целях увеличения удельной поверхности катализаторов гальванически осаждать слои, содержащие медные наночастицы − икосаэдрические малые частицы меди с последующим их травлением или

термообработкой в вакууме или в кислородсодержащей среде. Материалы, изложенные в статье, позволяют считать, что изменением режимов термообработки (температуры и продолжительности термообработки, состава среды), а также используя барьерные электролитически нанесенные покрытия, можно увеличить удельную поверхность сетчатого покрытия в несколько раз.

В статье Н.Н. Грызуновой с соавторами «Создание развитой поверхности медных электролитических покрытий методом механоактивации катода и последующей термообработки» предложен способ получения развитой поверхности осажденной из сернокислого электролита меди методом механоактивации металлического носителя с последующей термообработкой, позволяющий увеличить удельную поверхность катализатора в десятки раз. Показано, что метод электролитического осаждения меди с добавлением в электролит инертных частиц позволяет получать дефектные структуры кристаллов электроосажденной меди, а изменением гидродинамических условий осаждения меди можно изменять морфологию поверхности осажденной меди, создавая при этом развитую поверхность медного покрытия на металлическом носителе. Активация сетчатого металлического катода инертными частицами при электроосаждении меди с последующей термообработкой покрытия позволяет повысить его удельную поверхность в сотни раз и на основе меди, имеющей развитую поверхность, создавать эффективные цельнометаллические катализаторы многофункционального назначения.

Термообработка дефектных покрытий электролитически осажденной меди также позволяет увеличить степень развитости поверхности меди в результате изменения ее фазового состава и образования нановискерных структур из оксида меди.

Полученные результаты исследования влияния термообработки сетчатого носителя на характер его поверхности позволяют утверждать, что термообработка позволяет увеличить степень развитости поверхности за счет

изменения их фазового состава и формирования нановискерных структур из оксида меди» [61].

В приведенном выше аналитическом обзоре научной литературы по проблеме разработки цельнометаллических катализаторных элементов для систем доочистки сточных вод систематизированы и обобщены наиболее значимые для ВКР материалы научных публикаций по этой проблеме, что способствует выявлению перспективных направлений исследования этой проблемы, интеграции в контекст ВКР материалов современных научных достижений и в конечном итоге создает условия для более точного разрешения проблемы исследования ВКР.

В таблице 3 представлен краткий анализ содержания источников, имеющих второстепенное значение для ВКР.

Таблица 3 – Краткий анализ содержания источников, имеющих второстепенное значение для ВКР

Источник	Краткое содержание
Бухтияров, В.И. «Металлические наносистемы в катализе» [8].	В статье исследована реакционная способность металлических наносистем в каталитических процессах и сделан вывод о том, что особенности наногеометрии открывают новые возможности для создания высокоселективных и высокоактивных катализаторов. Авторы оценивают современное состояние исследований в области нанокатализаторов как "изобилие без порядка".
Короленко, П.В. «Электроосаждение меди в присутствии некоторых серосодержащих добавок» [45].	По утверждению авторов электроосаждение меди из разбавленного сульфатного электролита происходит с низкой скоростью и повысить ее можно использованием электролитов-коллоидов. При этом механизм повышения скорости осаждения меди из этих электролитов в настоящее время остается дискуссионным. В результате исследования установлено, что электроосаждение меди из электролитов-коллоидов позволяет повысить допустимую скорость нанесения медных покрытий в 2-3 раза.
Ю.Ю. Мирошничен-ко, Т.А. Юрмазова «Химические загрязнения в биосфере и их определение» [46].	В пособии дана характеристика фенола как опасного источника загрязнения природной среды, описаны методики его количественного и качественного анализа.

В приведенном выше аналитическом обзоре научной литературы по проблеме разработки цельнометаллических катализаторных элементов для систем доочистки сточных вод систематизированы и обобщены наиболее значимые для ВКР материалы научных публикаций по этой проблеме, что способствует выявлению перспективных направлений исследования этой проблемы, интеграции в контекст ВКР материалов современных научных достижений и в конечном итоге создает условия для более точного разрешения проблемы исследования ВКР.

Материалы проанализированных работ показывают, что фенол и этиленгликоль, содержащиеся в сточных водах промышленных предприятий, являются опасными загрязнителями и несмотря на наличие эффективных технологий, очистка сточных вод от фенола и этиленгликоля в настоящее время продолжает оставаться сложной задачей.

Таким образом, выполненный анализ научной литературы подтвердил эффективность использования метода электроосаждения металлов для получения высокоактивных каталитических элементов и показал перспективность их использования для доочистки сточных вод. Рассмотренные материалы позволяют сделать вывод, что цельнометаллические каталитические элементы, получаемые электроосаждением меди, заслуживают особого внимания в плане разработки на их основе технологии получения цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод.

Вывод к главе 1.

Анализ научной литературы, представленный в Главе 1, позволяет сделать следующие выводы. Проблема загрязнения окружающей среды промышленными предприятиями остается одной из наиболее актуальных в современной экологии. Исследования отечественных ученых заложили методологическую основу для понимания масштабов и последствий антропогенного воздействия на окружающую среду.

Материалы рассмотренных работ показывают, что очистка сточных вод существующими методами сопровождается рядом технологических сложностей, связанных как с разнообразием химического состава загрязняющих веществ, так и с высокими затратами на реализацию очистных мероприятий.

Проведенный анализ подтвердил необходимость дальнейшего совершенствования технологий очистки сточных вод. При этом интеграция современных научных достижений в природоохранную практику может стать решающим фактором в минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.

Глава 2. Существующие подходы к разработке цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод

2.1 Физические основы разработки цельнометаллических каталитических элементов на основе меди

Под доочисткой сточных вод в настоящей ВКР будет пониматься процесс удаления оставшихся в сточных водах загрязняющих веществ после их предварительной и основной очистки. Главной целью доочистки является обеспечение соответствия сточных вод установленным нормам качества перед их сбросом в водоемы или системы повторного использования.

Хотя традиционно применяемые физико-химические методы очистки и доочистки сточных вод показали свою эффективность, в то же время они дороги и создают дополнительную нагрузку на водоемы. В настоящее время назрела необходимость замены действующих устаревших технологий на новые. Это нашло свое отражение в росте числа научных публикаций, связанных с очисткой сточных вод [36].

В материалах статьи В.С. Смирновой «Очистка высококонцентрированных сточных вод промышленных предприятий от фенолов» [60] приводится краткая характеристика методов очистки сточных вод от фенолов (таблица 4).

Таблица 4 – Исходная и выходная концентрации фенола в сточных водах, поступающих на различные методы очистки.

Метод очистки	Концентрация сточных вод, г/л	
	Исходная	Выходная
Экстракция	3-4 и выше	0,15-0,4
Выпаривание	2-4	0,2-0,3
Адсорбционный метод	1,5-2	0,06-0,4
Комплексная очистка в 2 стадии	6,2	После первой стадии – 3,4; После 2-й стадии – 0,003

Продолжение таблицы 4

Метод очистки	Концентрация сточных вод, г/л	
	Исходная	Выходная
Жидкофазное окисление	От сотен мг/л до нескольких г/л	Степень окисления фенола – 97-99%
Парофазное каталитическое окисление	100	Степень окисления фенола – 96-99%
Биохимический метод	0,4	0,002-0,005
Пароциркуляционный метод	0,75-2	0,15-0,2

Сравнение выходной концентраций фенола после основной очистки этими методами с разовой ПДК фенола (0,01 мг/л) позволяет сделать вывод, что любой из представленных в таблице 4 методов очистки от фенола в определенной ситуации может потребовать доочистки.

В статье Н.А. Иванцовой с соавторами «Фотокаталитическая очистка воды от фенола и формальдегида» дается следующее определение понятия «фотокатализ»: «Фотокатализ – это ускорение химической реакции за счет взаимодействия специального вещества – фотокатализатора – с падающим светом» [40, С. 276].

Каталитические методы доочистки сточных вод, применяемые в настоящее время, малопроизводительны, они неприменимы в проточных установках. Использование кислорода или озона совместно с катализатором позволяет существенно интенсифицировать процесс доочистки сточных вод от этиленгликоля. Схема такой установки представлена на рисунке 1.

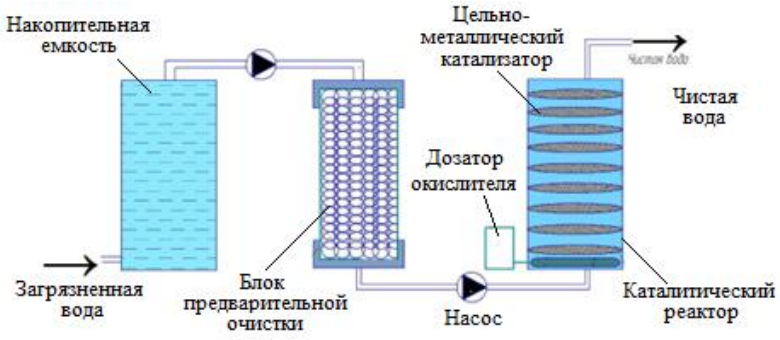


Рисунок 1 – Технологическая схема каталитической доочистки сточных вод от этиленгликоля с использованием окислителя и цельнометаллических катализаторов [11]

В настоящее время в России отсутствует эффективная технология очистки сточных вод от этиленгликоля в аэропортах; такая очистка осуществляется по нерентабельным схемам очистки методами адсорбции или с помощью ультрафиолетового излучения, что требует захоронения токсичных вторичных отходов. Исключение составляют очистные сооружения аэропорта Пулково, использующие электрохимический метод очистки сточных вод, но и им присуши достаточно серьезные недостатки. Реальной альтернативой существующим методам очистки сточных вод от фенола и этиленгликоля может служить фотокаталитическая окислительная технология, позволяющая подвергнуть полной деструкции органические соединения до двуокиси углерода и воды. Такая технология предусматривает предварительную очистку сточных вод, разложение этиленгликоля или фенола на фотокатализаторе из оксида цинка и обработку ультрафиолетовым излучением. В качестве катализаторов в такой технологии применяются фотокатализаторы из оксида цинка, имеющие наноразмерную субструктуру. Микро- и наночастицы оксида цинка для этой технологии получали гидротермальным методом, а их размер (от 30 до 570 нм) регулировался путем изменения технологических параметров синтеза.

Принципиальная схема фотокаталитической установки для доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля приведена на рисунке 2.

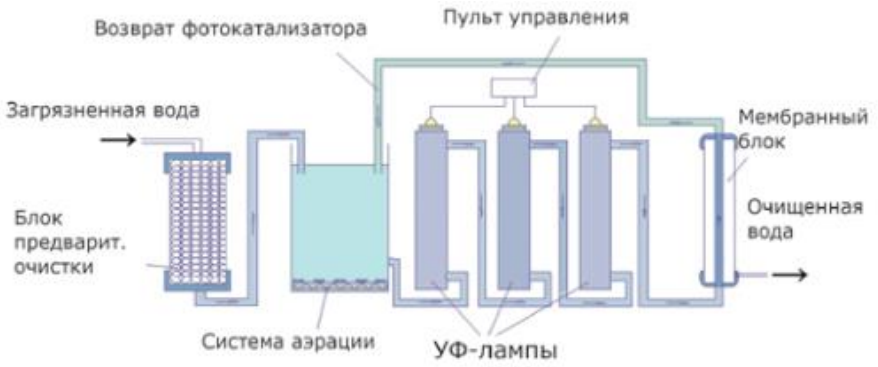


Рисунок 2 − Принципиальная схема фотокаталитической установки для доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля [48]

Доочистка сточных вод от фенола и этиленгликоля осуществляется в следующей последовательности. Очистка сточных вод от грубодисперсных и механических примесей выполняется в блоке предварительной очистки, после чего очищаемая вода, в которой уже содержались только токсичные органические вещества и патогенные микроорганизмы, поступает в накопительную емкость с суспензированным нанокатализатором, в которой она подвергается аэрации. Из накопительной емкости сточная вода с суспензированным нанокатализатором подается в барботируемый воздухом фотокаталитический реактор, где происходит полная деструкция фенола и этиленгликоля и очистка воды от патогенных микроорганизмов с помощью ультрафиолетового облучения. После этого сточная вода в смеси с суспензированным фотокатализатором подается на керамическую ультрафильтрационную мембраны, на которой происходит отделение суспензированного фотокатализатора и очистка сточной воды до пермеата (чистой воды). Такой фотокатализатор и ультрафильтрационная мембрана могут служить в течение нескольких лет [48].

Дальнейшие исследования в этой области показали, что «фотокатализаторы на основе оксидов металлов работают уже при видимом электромагнитном излучении» [13, с. 302].

Представленные выше материалы позволяют сделать следующие основные выводы: любой из применяемых в настоящее время методов очистки от фенола и этиленгликоля в определенной ситуации может потребовать

доочистки; применяемые на практике физико-химические, сорбционные и окислительные методы очистки отличаются сложностью аппаратурных схем; существующие технологии доочистки сточных вод от этиленгликоля в подавляющем числе случаев неэффективны и низкорентабельны; реальной альтернативой существующим методам доочистки сточных вод от этиленгликоля может служить окислительная технология с использованием цельнометаллических катализаторов; цельнометаллическими катализаторами для доочистки сточных вод от этиленгликоля могут служить катализаторы, получаемые путем электрохимического осаждения на металлический носитель с развитой поверхностью.

Таким образом, проблема доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля до нормативных требований может быть решена путем использования каталитических и фотокаталитических окислительных технологий, в которых используются цельнометаллические нанокатализаторные элементы, обеспечивающие более полную деструкцию содержащихся в сточных водах фенола и этиленгликоля.

Материалы параграфа позволяют определить основную задачу исследования в ВКР как необходимость разработки технологии создания цельнометаллических нанокататализаторов для систем доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля. Такие нанокатализаторы должны содержать медные кристаллы с пентагональной симметрией, дефектной структурой и значительным количеством активных центров катализа.

На основании изложенных выше материалов можно сделать следующие выводы.

Существующие методы очистки сточных вод от фенола и этиленгликоля в ряде случаев оказываются недостаточно эффективными и зачастую предварительная очистка требует доочистки, влекущей за собой дополнительные эксплуатационные затраты. Кроме того, многие существующие в настоящее время методы очистки сточных вод, такие как очистка с использованием мембранных технологий, адсорбционная очистка

требуют больших площадей для их размещения и нередко сопровождаются образованием вторичных отходов, требующих их утилизации.

Перспективным направлением в области инновационных решений в области очистки сточных вод от токсичных химических соединений может служить создание цельнометаллических каталитических элементов, имеющих дефектную структуру дисклинарного типа и развитую каталитическую поверхность, что позволяет повысить эффективность доочистки сточных вод. Интегрирование таких каталитических элементов в систему доочистки сточных вод позволяет повысить производительность процесса очистки сточных вод и снизить эксплуатационные издержки.

Следовательно, для дальнейшего развития технологий доочистки сточных вод необходимо сориентировать на разработку и внедрение новых типов катализаторов, в том числе и цельнометаллических катализаторов на сетчатом носителе, способных эффективно удалять токсичные химические соединения и обеспечивать соответствие состава сточных вод требованиям установленных экологических нормативов. Это и определяет основную задачу исследования ВКР как разработку цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод.

2.2 Структурные особенности и механизмы формирования пентагональных и икосаэдрических наночастиц меди для каталитической доочистки сточных вод

Понимание механизма формирования пентагональных и икосаэдрических наночастиц на гальванически осажденной меди позволит получить более полное представление о теории каталитической очистки сточных вод от фенола и этиленгликоля с помощью цельнометаллических катализаторов.

Катализаторы, обладающие развитой поверхностью, можно получать из икосаэдрических малых частиц (ИМЧ) на меди – металла с

гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК-металла), имеющей шесть осей симметрии пятого порядка.

В свою очередь икосаэдрическими наночастицами называют наноструктуры, имеющие форму икосаэдра – многогранника, составленного из двадцати правильных треугольников. Если обратиться к трехмерному пространству и представить четыре атома в виде сфер, то они плотно упакуются в тетраэдр, а двадцать тетраэдров с небольшими искажениями полностью упакуются в икосаэдр, который будет состоять из 13 атомов, один из которых будет расположен в центре икосаэдра, а остальные двенадцать – на его поверхности.

Гальваническим осаждением меди можно вырастить пентагональные частицы, кристаллы, слои и покрытия из них и такие покрытия будут обладать уникальной структурой и специфическими свойствами. Пентагональные объекты могут вырастать из икосаэдрических объектов, форма которого напоминает многогранник с двадцатью треугольными гранями – икосаэдр, а также из декаэдрических объектов − наноструктур, имеющих форму декаэдра, то есть многогранника с десятью гранями; пентагональные объекты могут также формироваться на дефектах дисклинационного типа.

Пентагональные медные кристаллы и частицы могут содержать дефекты дисклинационного типа, одну или шесть осей симметрии пятого порядка, специфическую огранку и развитую поверхность, они обладают фрагментированной энергоемкой структурой, что позволяет их использовать не только в качестве прочных и износостойких покрытий, но и в качестве эффективных катализаторов [12].

Пентагональные кристаллы могут иметь размеры от десятков нанометров (1 нм = 10^{-9} м) до десятков микрометров (1 мкм = 10^{-6} м) и содержать частичные дисклинации (дисклинации − линейные дефекты в кристалле, представляющие собой область упругого искажения кристаллической решетки, связанной с поворотом на определенный угол одной части кристалла относительно другой), дисклинационные диполи

(параллельные клиновые дисклинации разных знаков, расположенные на небольшом расстоянии друг от друга), двойниковые границы (границы, разделяющие две симметричные части двойника – кристаллического комплекса, две части которого соединяются двойниковой плоскостью или двойниковой осью), прослойки (особый вид неоднородного излома); дисклинации имеют специфическую огранку, обладают высокой каталитической активностью и высокими механическими характеристиками.

Перспективными считаются нанокатализаторы, имеющие развитую поверхность из медных икосаэдрических малых частиц. Такие катализаторы выращиваются из икосаэдрических кластеров.

Нанокатализаторы могут быть выращены как из икосаэдрических, так и из пентагональных кристаллов в зависимости от таких специфических требований к катализатору, как активность, селективность, стабильность и условия синтеза.

Пентагональные структуры могут формироваться на икосаэдрических основах в процессе самоорганизации, характерном для определённых типов кристаллов и молекулярных структур. Икосаэдрическая форма, состоящая из двадцати треугольников, служит основой, на которой могут произойти изменения в расположении атомов или молекул. При изменении температуры или давления и в зависимости от химического состава на поверхности икосаэдра могут возникать дефекты или нерегулярности, способствующие образованию пентагональных форм. Эти дефекты могут служить центрами катализации, вокруг которых в ходе роста кристаллов молекулы организуются в пятиугольных конфигурации.

Рассмотрим механизм преобразования наночастиц со сферической поверхностью и икосаэдрическим расположением атомов (пентагональных кристаллов) в икосаэдрические малые частицы. Использование дисциклинарных представлений позволяет выполнить адекватное описание икосаэдрических малых частиц. В соответствии с теорией дисклинаций из икосаэдрических кластеров могут образовываться устойчивые

пентагональные кристаллы в форме икосаэдронов (бакиболов) или звездчатых многогранников Каспера. Однако для устранения дефицита угла в таких пентагональных кристаллах и сохранения сплошности материала необходим ввод шести частичных дисклинаций Маркса-Иоффе. По этой причине икосаэдроны и звездчатые многогранники Каспера содержат частичную дисклинацию мощностью 0,48π с обрывающимися на ней двойниковыми границами и имеют шесть осей симметрии пятого порядка.

Образование икосаэдронов предположительно начинается на индифферентных подложках из некристаллических кластеров в форме икосаэдра (рисунок 3 а). По мере увеличения числа атомов кластер преобразуется в сферическую частицу – центр роста с некристаллическим икосаэдрическим расположением атомов (рисунок 3, б, в).

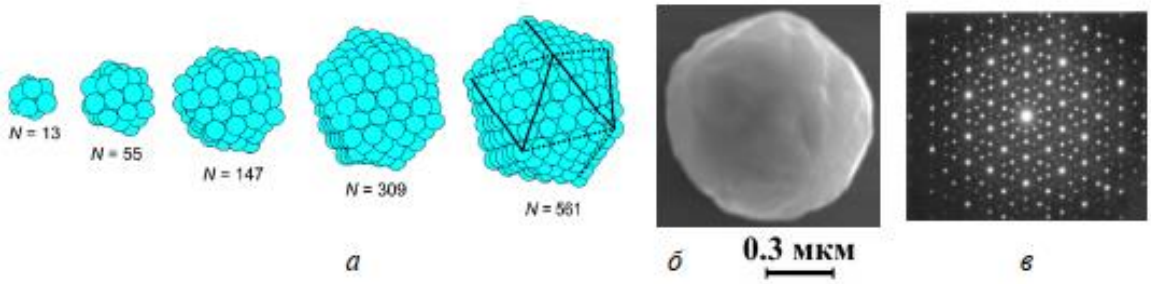


Рисунок 3 – Икосаэдрический кластер с различным числом атомов (а), центр роста (б), типичная дифрактограмма (в) от него [65]

Изменением условий электроосаждения меди можно создать условия, благоприятствующие образованию и перемещению вакансий, например, применяя высокую плотность тока при электроосаждении. Подобный эффект возникает и при отжиге, в результате чего в покрытии возникнут полости икосаэдрических малых частиц с рыхлой структурой, а в процессе травления носителя с медным покрытием исчезнет огранка кристаллов.

Если такие полости образуются уже в процессе роста кристаллов, то их можно выявить с помощью химического травления кристаллов. В этом случае разрушение оболочки кристалла в местах выхода на поверхность дисклинаций

происходит наиболее интенсивно. В результате травления в этих местах происходит «взрыв», сопровождающийся вскрытием полости. Благодаря наличию полости, доля атомов на поверхности икосаэдрических микрочастиц сопоставима с аналогичным показателем для сплошных наночастиц, что позволяет отнести пентагональные частицы, имеющие микроразмеры и полость внутри, к нанообъектам [65, с. 342-344].

Таким образом, особенностями структуры каталитической меди на сетчатом носителе является наличие осей симметрии пятого порядка, развитая поверхность катализатора, дефекты дисклинационного типа, двойниковые полости и границы; именно они обеспечивают высокую каталитическую активность и механическую прочность таких катализаторов.

Пентагональные и икосаэдрические наноразмерные частицы меди с различными размерами, формой и внутренней структурой, с полостями и дефектами, способствующими повышению числа центров катализа, могут быть получены результате изменения условий электроосаждения катализатора.

Перспективы использования медных катализаторов с икосаэдрической и пентагональной симметрией обусловлены возможностью их интеграции в современные технологические схемы очистки сточных вод, что будет способствовать повышению производительности систем очистки сточных вод и снижению эксплуатационных затрат при одновременном соответствии экологическим нормативам качества очистки сточных вод.

Следовательно, дальнейшее развитие методов изготовления цельнометаллических каталитических элементов с определенной дефектностью и симметрией является перспективным.

2.3 Методические основы получения и компоновки цельнометаллических медных катализаторов для доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля

В настоящее время в области получения катализаторов активно ведутся исследования и разработка функциональных материалов, обладающих каталитическими свойствами и предназначенных для очистки сточных вод. Зафиксировано в последнее время возрастание исследовательского интереса и к электрохимическим методам получения материалов, но уже на качественно новом уровне – на наноуровне. Возврат к электрохимическим технологиям получения материалов, давно уже ставшим традиционными, объясняется явными их достоинствами: высокой экономической эффективностью, возможностью получения материалов, свойства которых можно задавать изменением режимов электролиза, возможностью масштабирования структуры осаждаемого металла (от нанометров до микрометров). Поэтому не случайно электрохимическое осаждение меди с целью получения катализаторов стало важным звеном технологии их получения, а сами исследования и разработка катализаторов на основе меди в настоящее время находятся на стадии совершенствования.

В.В. Молчанов и Р.А. Буянов в обзорной статье, обобщающей информацию об использовании механохимической активации при создании катализаторов и носителей показали, что дислокации (дефекты, обладающие дальнодействующими полями напряжений в металлах) являются каталитически активными центрами. Более поздние исследования показали, что скручивание, прессование, прокатка и другие виды холодной обработки металлов приводят к повышению каталитической активности меди и ряда других металлов и был сделан вывод, что наличие в металлах не только дислокаций, но и точечных дефектов повышает каталитическую активность металлов.

В процессе эксплуатации катализаторы разрушаются, теряют свою селективность и активность. Причина ухудшения свойств катализаторов кроется в исчезновении дефектов, которое в некоторых случаях напоминает аннигиляцию частиц и античастиц.

Такой вид механохимической активации, как измельчение может, служить способом регулирования селективности катализаторов. При этом причины влияния механохимической активации на каталитические свойства вещества к настоящему времени не выяснены.

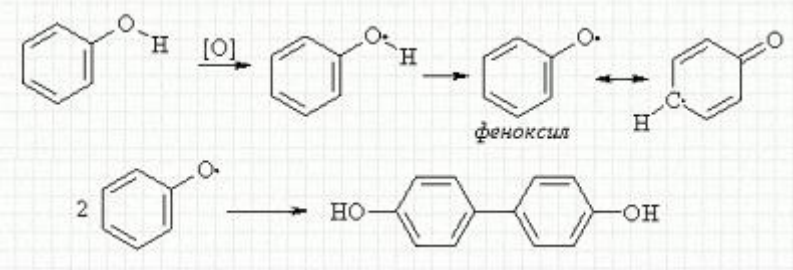
Установлено, что вещества, подвергнутые механохимической активации, способны проявлять повышенную реакционную способность в каталитических реакциях, сорбционных процессах и простых химических превращениях. Это указывает на то, что активными центрами этих превращений являются дефекты. Можно сделать вывод, что если места выхода дефектов металла на поверхность являются каталитически активными центрами, то они одновременно будут выполнять роль центров сорбции в растворах и хемосорбции в газах, а также роль реакционноспособных центров, на которых протекают простые химические реакции [47].

В основе теории создания цельнометаллических катализаторов на основе меди лежит концепция, сущность которой состоит в том, что каталитическая активность материала, используемого в качестве катализатора, определяется его удельной поверхностью. В то же время каталитическая активность материала в значительной степени зависит от наличия и характера дефектов структуры материала, особенностей морфологии поверхности имеющихся дефектов, к которым относят специфику огранки кристаллов, количество вершин и ребер кристаллов, тип и распределение дефектов обечайкой [12, с. 33].

Окисление фенола на катализаторе интенсифицируется, если в качестве окислителя используется кислород или озон. По данным многочисленных источников озон является более сильным окислителем, чем кислород, что позволяет ему более эффективно осуществлять окислительные реакции с

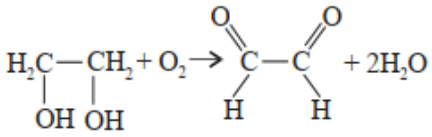
фенолом – за более короткое время и при более низких температурах. Кроме того, озон как окислитель более селективен, чем кислород, что позволяет ему эффективно управлять реакцией окисления фенола. В то же время преимуществом кислорода как окислителя фенола перед озоном является устойчивость процесса окисления, меньшая его токсичность и большая экологическая безопасность и это делает применение кислорода для окисления фенола предпочтительным.

Фенол окисляется кислородом, образуя сложную смесь соединений. На первом этапе окисления фенол превращается в реакционноспособные фенольные радикалы. Если параположения бензольного кольца фенолов свободны, то одним из основных превращений фенольных радикалов будет димеризация по параположению с образованием 4,4`-дигидроксидифенила [67].

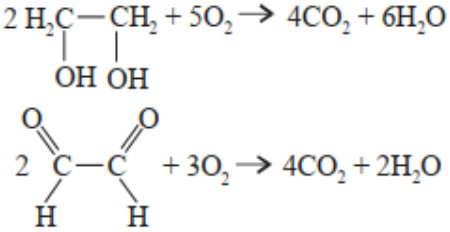


При окислении этиленгликоля различают следующие типы реакций.

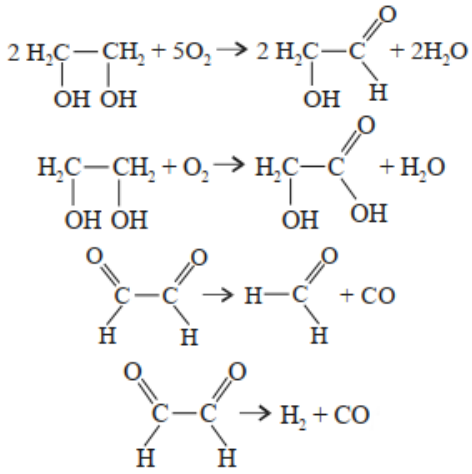
1. Селективное окисление – окисление этиленгликоля кислородом до глиоксаля



2. Глубокое окисление – окисление этиленгликоля до двуокиси углерода и воды



3. Неселективное окисление – окисление этиленгликоля до уксусной кислоты, гликолевой кислоты, глиоксаля, этинола, окиси углерода и воды



Селективность процесса окисления этиленгликоля зависит от количества кислорода, водимого в реакционную смесь в определенном мольном соотношении с этиленгликолем. Поверхность медного катализатора полностью покрывается оксидными структурами при избытке кислорода в реакционной смеси, а именно при соотношении содержания кислорода и этиленгликоля выше 1,2 [4, с. 26]. Фенол, содержащийся в сточных водах, легко окисляется кислородом, в том числе и кислородом воздуха, претерпевая при этом глубокие структурные изменения: он гидроксилируется с образованием хинона $C_6H_4O_2$, оксихинона $C_{18}H_{12}O_9$, гуминовых $C_{18}H_{15}O_8n$ и карбоновых RCOOHn кислот и др. Дальнейшее окисление фенола приводит к образованию двуокиси углерода и воды. Глубина окисления фенола зависит от параметров процесса окисления [9, с. 49].

Особо важное место в технологии изготовления нанокатализаторов на основе меди занимает гальваническое осаждение медного покрытия на носитель – этот процесс закладывает саму основу катализатора, из которой путем термообработки в дальнейшем формируется высокоэффективный катализатор. При этом осаждение меди осуществляется из простого по составу, дешевого, хорошо изученного стандартного сульфатного электролита. Такой электролит имеет ряд недостатков, в том числе низкую рассеивающую способность, низкую рабочую плотность тока, низкую адгезию

при непосредственном осаждени меди на углеродистые и нержавеющие стали, однако низкая рассеивающая способность электролита и его низкая рабочая плотность тока не имеют существенного значения при осаждении покрытий толщиной несколько микрометров, а низкая адгезия медных покрытий, осаждаемых из стандартного сульфатного электролита медненеия, в значительной мере устраняется механоактивацией катода. При этом механоактивация играет двоякую роль: до электроосаждения медного покрытия и на начальной сталии его осаждения с помощью механоактивации удаляется оксидный слой с поверхности носителя из нержавеющей стали, а в процессе электроосадения механоактивация способствует электрокристаллизации меди с требуемыми свойствами.

Механоактивация катода на начальной стадии электроосаждения меди приводит к возникновению и росту кристаллов меди размерами до 20-30 мкм, что обеспечивает создание развитой поверхности и высокой шероховатости медного покрытия. Такие кристаллы, как правило, представляют собой конусы слоистого строения или пентагональные пирамиды с высокими ступенями роста.

Механоактивация катода в течение всего процесса электроосаждения меди приводит к измельчению конусов и пернтагональных пирамид. При этом возникают высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа: оборванные границы, полосы разориентации, фрагменты, являющиеся источниками дальнодействующих полей напряжений.

Если электроосаждение меди идет без активации, то формируются дефекты ростового типа в виде двойниковых прослоек и малоугловых дислокационных субграниц. Активация катода способствует появлению в растущих кристаллах разориентированных, полосовых и фрагментированных субструктур и пентагональных кристаллов, содержащих дефекты дисклинационного типа, характерных для больших пластических деформаций [57].

Электроосаждение с механоактивацией поверхности катода позволяет нарастить площадь поверхности осажденной меди во много раз большую, чем без механоактивации, благодаря образованию дефектных кристаллов. При этом каталитическая активность электроосажденной меди возрастает еще больше, что можно объяснить особенностями морфологии поверхности кристаллов и их структурой.

Покрытия, полученные в режиме механоактивации, состоят из медных кристаллов трех основных типов: конусообразных кристаллов с гладкими боковыми гранями, конусообразных кристаллов, имеющих слоистый рост и пентагональных пирамид, имеющих высокие ступени роста. Наибольший интерес для создания цельнометаллических катализаторов с точки зрения их реакционной способности, имеют конусообразные кристаллы со слоистым ростом и пентагональные пирамиды с высокими ступенями роста. Именно ступени роста таких кристаллов являются активными центрами катализа и, следовательно, чем больше в покрытии кристаллов, имеющих слоистый рост и высокие ступени роста, тем активнее в реакциях этот материал.

Активными центрами катализа цельнометаллических катализаторов служат характерные особенности морфологии медной поверхности − ступени роста, пентагональная симметрия, конусообразность.

Применение именно сетчатого носителя обусловлено необходимостью снижения себестоимости катализатора [68].

Исследование существующих подходов к разработке цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод, выполненное во второй главе ВКР, послужило базисом для выработки авторского подхода к решению проблемы разработки таких элементов. Опорой авторского подхода послужила физико-металловедческая концепция разработки катализаторов, сочетающая в себе структурную инженерию и электрохимическое формирование дефектных кристаллов. В основу авторского подхода были положены следующие постулаты: для формирования икосаэдрических и пентагональных кристаллов меди с

симметрией пятого порядка должно применяться электрохимическое осаждение меди; дефекты дисклинационного типа должны создаваться посредством механоактивации катода; технология получения цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод должна включать в себя пять стадий, рассмотренных в следующем параграфе. Такой подход реализует принципы «зеленой экологии», исключает возможность образования вторичных токсикантов и обеспечивает глубокую деструкцию фенола и этиленгликоля.

Вывод к главе 2

Материалы второй главы ВКР позволяют установить структурно-каталитические зависимости, влияющие на свойства разрабатываемых каталитических элементов, выражающиеся в том, что каталитическая активность каталитических элементов определяется не только их удельной поверхностью, но и наличием на их поверхности высокоэнергетичных дефектов – дисклинаций, двойниковых границ.

Глава 3 Технология изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля

3.1 Разработка технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля

Разработка цельнометаллического каталитических элементов для систем доочистки сточных вод представляет собой многостадийный процесс, в ходе реализации которого на основе материалов опубликованных научных работ должны быть разработаны стадии получения катализатора, а каждая из стадий должна иметь строго определенную цель и для нее должна быть решена задача подбора необходимого оборудования и реагентов.

Разрабатываемый катализатор должен иметь развитую поверхность и каталитическую активность, достаточную для доочистки сточных вод, в том числе содержащих фенол и этиленгликоль в количествах 4,0 мг/л и 10 мг/л (усредненные концентрации фенола и этиленгликоля, содержащиеся в сточных водах после первичной очистки) соответственно, до нормативных значений.

Разработка технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод включает в себя четыре стадии: стадию выбора носителя катализатора, стадию ультразвуковой очистки и обезжиривания сетчатого носителя, стадию электрохимического меднения сетчатого носителя.

Стадия 1. Выбор носителя катализатора

К носителю катализатора (подложке) предъявляются следующие требования: химическая инертность; механическая прочность (устойчивость к гидродинамическим нагрузкам); стабильность в условиях протекания

реакции; высокая удельная поверхность; высокая теплопроводность, позволяющая избежать локального перегрева катализатора и обеспечить быстрый подвод и отвод тепла для эндо- и экзотермических реакций; доступность и дешевизна.

Всем этим требованиям удовлетворяет носитель, представляющий собой сетку из нержавеющей стали 12Х18Н10Т [29].

Такой носитель химически инертен в сточных водах, его механическая прочность достаточна для эксплуатации в водной среде в условиях гидродинамических нагрузок, сравнительно низкая теплопроводность этой стали (15 Вт/м·К) не является критичной для катализатора на основе меди; сталь 12Х18Н10Т – одна из самых распространенных среди нержавеющих сталей и такая сталь достаточно дешева.

Предназначенная для использования в качестве носителя катализатора сетка из стали 12Х18Н10Т должна соответствовать требованиям ТУ 14-4-507-99 [63], иметь ровную поверхность, не иметь механических повреждений и любых визуально обнаруживаемых дефектов и загрязнений.

В качестве сетки-носителя катализатора принимается сетка тканая саржевого 2/2 переплетения с номинальным размером стороны ячейки в свету 0,04 мм из проволоки диаметром 0,03 мм марки 12Х18Н10Т; обозначение сетки – Сетка № 004х0,03 12Х18Н10Т ТУ 14-4-507-99.

Стадия 2. Ультразвуковая очистка и обезжиривание сетчатого носителя

Для ультразвуковой очистки и обезжиривания сетчатого носителя необходимо использовать ультразвуковую ванну ПСБ-1325-05 со следующими характеристиками.

1. Характер удаляемых загрязнений: полировочные пасты, масла, смазки, смазочно-охлаждающие жидкости, грязь, тяжелые нагары, ржавчина, окалина, известковый налет, оксидные плёнки, ингибиторы коррозии, консервационные составы, защитные воски.

2. Область применения: очистка мелких деталей, элементов оптических приборов, высокоточных деталей; очистка и обезжиривание в машиностроительной и транспортной отраслях; очистка и обезжиривание в металлообработке; очистка деталей электроники; очистка медицинского инструмента.

Техническая характеристика ультразвуковой ванны ПСБ-1325-05 [66] приведена в таблице 5.

Таблица 5 − Техническая характеристика ультразвуковой ванны ПСБ-1325-05

Параметр	Значение параметра
Габаритные размеры	80 х 165 х 300 мм
Масса	1,7 кг
Материал корпуса и рабочей области	Нержавеющая сталь
Мощность генератора	100 Вт
Мощность нагревательных элементов	150 Вт
Напряжение питания/частота тока	~ 220В±5% / 50-60 Гц
Объем бака	1,3 л
Потребляемая мощность	250 Вт
Рабочая ёмкость	155 х 140 х 100 мм
Рабочая частота	25 кГц
Таймер	1-99 минут с возможностью непрерывной работы
Термостат	25-75 °С
Фазовая автоматическая подстройка частоты	Да

Химическое обезжиривание сетчатого носителя следует выполнять с помощью моющего средства Лабомид 203 ТУ 2149-132-10968286-2001 [64] в соответствии с ГОСТ 9.305-84 [26].

Перед началом процесса обезжиривания сетчатого носителя необходимо надеть защитные латексные перчатки, лабораторный халат и включить вытяжную систему вентиляции.

1. Для приготовления 1 л моющего средства Лабомид 203 концентрацией 30 г/дм^3 необходимо взвесить на весах лабораторных ГОСТ 24104-2001 [21] 30 г технического моющего средства Лабомид 203, затем в

сосуд емкостью 1 л налить 750-800 мл дистиллированной воды ГОСТ Р 58144-2018 [28], добавить в воду навеску моющего средства, перемешать раствор в течение 20-30 секунд, довести объем раствора до 1 л дистиллированной и вновь перемешать раствор в течение 10-15 секунд.

2. Обезжиривание сетчатого носителя катализатора произвести погружением его в составленное моющее средство и выдержки его в нем в течение 15-20 минут при периодическом покачивании.

По истечении времени обезжиривания сетчатый носитель извлечь из раствора обезжиривания и промыть под струей воды питьевой водопроводной ГОСТ Р 51232-98 в течение 30-40 секунд, а затем – методом трех-пятикратного окунания в дистиллированной воде.

Промытый сетчатый носитель катализатора сушить на воздухе в течение 20-25 минут при комнатной температуре.

После сушки на поверхности сетчатого носителя катализатора не должно быть визуально обнаруживаемых дефектов.

Ультразвуковую очистку сетчатого носителя в ультразвуковой ванне ПСБ-1325-05 выполнять в следующей последовательности.

1. В рабочую емкость ультразвуковой ванны налить проточную питьевую водопроводную воду таким образом, чтобы в нее можно было погрузить лабораторный стакан не более чем на половину его высоты. Ультразвуковая ванна без воды работать не будет. При этом сливной кран ультразвуковой ванны должен быть закрыт.

2. Лабораторный стакан наполнить спиртом изопропиловым техническим ГОСТ 9805-84 [27] и поместить в него сетчатый носитель.

3. Установить стакан с сетчатым носителем в рабочую емкость ультразвуковой ванны. Убедившись в устойчивом положении стакана в рабочей емкости ультразвуковой ванны, закрыть ее крышкой.

4. Включить общее питание ультразвуковой ванны при помощи выключателя, расположенного на задней поверхности ультразвуковой ванны.

5. Нажать кнопку «ПРОГ» на левой стороне панели управления – включится управление контроллером времени процесса. Установить продолжительность процесса ультразвуковой очистки сетчатого носителя равным 10 минут, ориентируясь по показаниям LED-индикатора под надписью «ТАЙМЕР» и используя кнопки «↑» и «↓», расположенные в непосредственной близости от кнопки «ПРОГ».

6. Нажать кнопку «ПУСК» на левой стороне панели управления − запустится процесс ультразвуковой очистки сетчатого носителя.

7. После окончания процесса ультразвуковой очистки отключить питание ультразвуковой ванны кнопкой, расположенной на задней панели ультразвуковой ванны, извлечь стакан с очищенным носителем, перевести сливной кран в состояние «On» и слить воду из ультразвуковой ванны.

8. Извлечь сетчатый носитель из изопропилового спирта, переложить его на хлопковую ткань и перенести в сушильный шкаф, предварительно разогретый до температуры 60±5ºС.

9. Сушить сетчатый носитель в сушильном шкафу при температуре 60±5ºС в течение 15 минут.

Стадия 3. Электрохимическое меднение сетчатого носителя

Выбор электрохимического метода осаждения меди для получения цельнометаллических катализаторов обусловлен возможностью непосредственного воздействия на структуру осаждаемой меди и рельеф ее поверхности посредством изменения режимов электроосаждения – состава электролита, катодной плотности тока, температуры электролита, продолжительности электроосаждния.

Электроосаждение меди в настоящем описании технологии получения цельнометаллических катализаторов будет выполняться в гальваностатическом режиме, поскольку не стоит задача изучения свойств осадка меди.

Установлено, что для выращивания дефектных микрокристаллов (в том числе и пентагональных пирамид) методом электроосаждения металлов, в частности меди, необходимо на начальной стадии роста кристаллов (в течение первых 180 секунд электроосаждения) произвести активацию катодных медных частиц за счет ударов о них абразивных микрочастиц, в результате чего на медных микрочастицах возникают высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа – оборванные двойниковые границы, влияющие на морфологию поверхности формирующегося кристалла. Признан оптимальным такой процесс активации, когда количество дефектов, возникающих вследствие ударов абразивных микрочастиц, будет сравнимо с количеством растущих кристаллов, а конкретно – если на каждый кристалл будет приходиться по одному дефекту дисклинационного типа. Дефекты дисклинационного типа способствуют росту пентагональных пирамид с многоатомными ступенями роста, а также их более активному росту. Поэтому через 10-15 минут электроосаждения меди количество пентагональных пирамид возрастает до 10^5. При этом кристаллы будут обладать пентагональной симметрией, высокой концентрацией вершин и ребер, что обеспечит увеличение удельной поверхности медного покрытия на сетчатом носителе.

Сетчатый носитель катализатора должен быть выполнен из стальной сетки с размерами ячеек от 40х40 мкм. Марка стали сетки – 12Х18Н10Т. Диаметр проволоки сетчатого носителя − 30 мкм, удельная поверхность сетки – 0,01 $м^2/г$. Размеры сетчатого носителя – 2х3 см (площадь поверхности 0,06 $дм^2$).

В качестве активатора используется каолин ГОСТ 19608-84 [19] со средним размером частиц 8,17-19,05 мкм. Концентрация активатора в электролите меднения должна составлять 10%.

Состав электролита меднения: медь сернокислая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ марки «хч» ГОСТ 4165-78 [24] – 250г/л; кислота серная H_2SO_4 марки «хч» ГОСТ

4204-77 [25] – 90 г/л, pH электролита 1,3-1,4. Электроосаждение меди должно осуществляться в гальваностатическом режиме (режиме постоянного тока).

Приготовление 1 л электролита осуществляется в следующей последовательности.

В стеклянный стакан ГОСТ 25336-92 [22] емкостью 1 л наливают 700-750 мл воды дистиллированной ГОСТ Р 58144-2018.

На весах лабораторных взвешивают 250 г меди сернокислой $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ марки «хч», высыпают ее в дистиллированную воду и перемешивают до полного растворения сернокислой меди.

Серная кислота по ГОСТ 4204-77 имеет плотность 1,83 г/см^3. Рассчитаем, какой объем займет 90 г этой кислоты по формуле $V = m/\rho$, где V – объем серной кислоты; m = 90 г – масса серной кислоты; ρ = 1,83 г/см^3 – плотность серной кислоты. Отсюда $V = 90/1,83 \approx 49,2$ мл.

В мерный цилиндр емкостью 100 см^3 ГОСТ 1770-74 [18] налить 49,2 см^3 серной кислоты и перелить ее в приготовленный раствор сернокислой меди. Полученный раствор тщательно перемешать.

Рассчитаем количество активатора, которое необходимо для составления 1 л 10%-ного раствора. В 100 мл электролита должно содержаться 10 г активатора; для 1 л электролита необходимо 100 г активатора. Необходимо на весах лабораторных взвесить 100 г активатора, высыпать его в электролит меднения, долить в электролит дистиллированную воду до объема 1 л и тщательно перемешать.

В качестве анода для гальванической ванны должна использоваться электролитическая медь чистотой 99,99%. Анод должен быть помешен в чехол их ткани «бельтинг» ГОСТ 332-91 [23] − это предохранит электролит от загрязнения продуктами электролиза.

Медные пентагональные частицы и кристаллы, полученные методом электрохимического осаждения меди, могут иметь размеры до десятков микрометров и обладать специфической огранкой. Пентагональные частицы формируются из одного центра кристаллизации, разделены двойниковыми

гранями на кристаллические фрагменты, содержат частичные дисклинации и характеризуются наличием осей симметрии пятого порядка.

Изменяя режимы электроосаждения меди, можно целенаправленно управлять формированием структуры медного покрытия и выращивать кристаллы с пентагональной симметрией и специфической огранкой, которые будут иметь развитую поверхность и высокую каталитическую активность и которые послужат основой для создания цельнометаллических катализаторов.

Непременным элементом режима осаждения медных покрытий на сетчатый носитель из нержавеющей стали 12Х18Н10Т является механоактивация катода, под которой понимается механическое воздействие в момент формирования новых поверхностей кристаллов движущимися в электролите частицами, в результате чего происходит изменение структуры и морфологии растущих при электроосаждении кристаллов. Механоактивация катода приводит к созданию на них дефектов дисклинационного типа, которые, в свою очередь, вызывают возникновение у микрочастиц и кристаллов пентагональной симметрии, специфической огранки и высокой каталитической активности, под которой понимается свойство катализатора ускорять химическую реакцию.

Одними из условий использования активаторов в электролите является их высокая химическая инертность и невозможность включения в медное покрытие. Каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), используемый в качестве активатора в электролите меднения, высокоинертен в кислой среде, а его частицы имеют размеры (8,17-19,05 мкм), что препятствует препятствующие включению их в медное покрытие.

Механическая активация катода в процессе электроосаждения меди осуществлялась путем перемешивания электролита с каолином с помощью вращающегося якоря в магнитном поле мешалки ПЭ-6110М.

Схема установки для осаждения медных покрытий приведена на рисунке 4, с использованием следующих обозначений: Тр – трансформатор питания; VD1, VD2, VD3, VD4 – диоды; R – реостат; «−» − катод; «+» − анод;

$C_ф$ – конденсатор фильтра; A – амперметр; V – вольтметр; U_m – амплитудное значение апряжения; U_c – напряжение на конденсаторе $C_ф$; $U_н$ – напряжение на нагрузке; T1 – время начального периода; T2 – время разряда конденсатора $C_ф$; T3 – время заряда конденсатора $C_ф$.

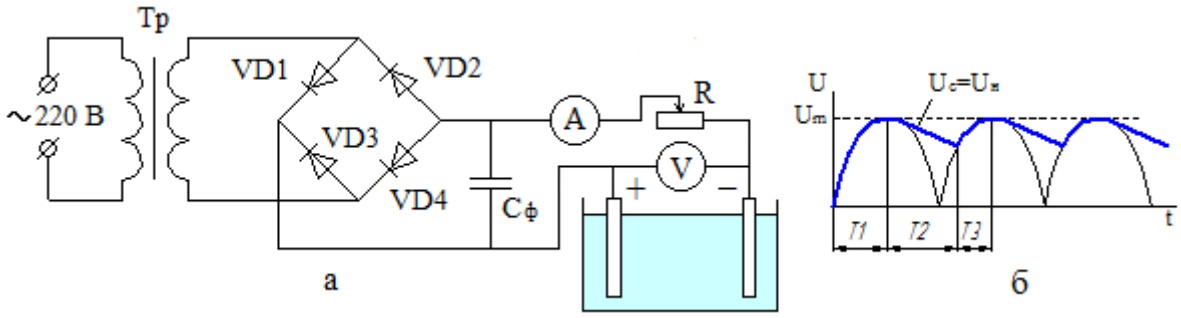


Рисунок 4 – Электрохимическое осаждение меди на сетчатый носитель
а – установка для электроосаждения меди; б – форма тока при двухполупериодном выпрямлении со сглаживающим фильтром

Электроосаждение медных покрытий в сернокислом электролите осуществлялось при катодной плотности тока 0,01 А/дм^2 и температуре электролита 20-25ºС. До начала электроосаждения меди электролит вместе с абразивными частицами в гальванической ячейке приводится во вращательное движение при помощи магнитного поля мешалки ПЭ-6110М со скоростью 60 об/с; электролит должен перемешиваться в течение 5 минут, в результате чего поверхность сетчатого носителя из стали 12Х18Н10Т очистится от окислов (активируется), после чего должно быть выполнено одновременно два действия: отключение мешалки ПЭ-6110М и запуск процесса электрокристаллизации (осаждения медного покрытия). При этом частицы абразива будут продолжать круговое движение между электродми в электролитической ячейке по инерции. Со временем скорость частиц активатора будет снижаться и частицы абразива будут осаждаться на дно электролитической ячейки; осаждение частиц активатора полностью завершится через 7-8 минут после запуска процесса электроосаждения. Рост кристаллов меди будет продолжаться без перемешивания электролита и без

участия частиц активатора – это даст полную гарантию того, что частицы активатора не будут включены в катодный осадок.

Примем требуемую толщину электрохимически осажденного медного покрытия равной δ_{Cu} = 50 мкм, а катодную плотность тока равной D_K = 0,01 А/дм^2 в соответствии с патентом № 2322532 С2 [50].

Тогда продолжительность электроосаждения меди τ_{Cu} будет

$$\tau_{Cu} = \frac{\delta_{Cu} \cdot d_{Cu}}{D_K \cdot q_{Cu} \cdot B_T} = \frac{0{,}05 \cdot 8{,}9}{0{,}001 \cdot 1{,}185 \cdot 0{,}98} = 245{,}45 \text{ мин} = 4 \text{ час } 6 \text{ мин}$$

где δ_{Cu} =0,05 см – толщина медного покрытия; d_{Cu} = 8,9 г/см^3 – плотность меди; D_K = 0,001 А/м^2 – катодная плотность тока; q_{Cu} = 1,185 г/А·час – электрохимический эквивалент меди; ВТ = 98% = 0,98 − катодный выход меди по току.

По истечении времени осаждения медного покрытия питание электролитической ячейки следует отключить, сетчатый носитель извлечь из электролитической ячейки, тщательно промыть его под струей питьевой воды, а затем – методом трех-пятикратного окунания в дистиллированной воде.

Промытый сетчатый носитель с катализатором высушить на воздухе в течение 15-20 минут при комнатной температуре.

Стадия 4. Проверка каталитического элемента на каталитическую реакцию

Существуют следующие методы проверки каталитических элементов на каталитическую реакцию: каталитический тест-метод (метод индикаторных реакций); кинетический метод анализа каталитической реакции; метод микроактивности.

Сущность каталитического тест-метода проверки катализатора на каталитическую реакцию состоит в следующем: на твердом носителе, например, полимере, закрепляют катализатор; на индикаторную полоску наносят анализируемый компонент и реагенты и по изменению окраски индикатора делают вывод об активности катализатора.

Для проверки катализатора на каталитическую реакцию кинетическим методом анализа измеряют скорость каталитической реакции с катализатором и без него по изменению концентрации реагента одним из методов: электрохимическим, хроматографическим или спектрофотометрическим, после чего сравнивают скорость реакции в присутствии катализатора и без него, рассчитывают константу скорости реакции и выход продукта. Для определения скорости реакции могут применяться люминесцентные или термометрические методы.

Проверка катализатора на каталитическую реакцию разложения этиленгликоля была выполнена методом микроактивности на лабораторной каталитической установке, состоящей из перистальтического насоса 1, накопителя 2, каталитического реактора 3, озонатора и распределителя озона 4 (рисунок 5).

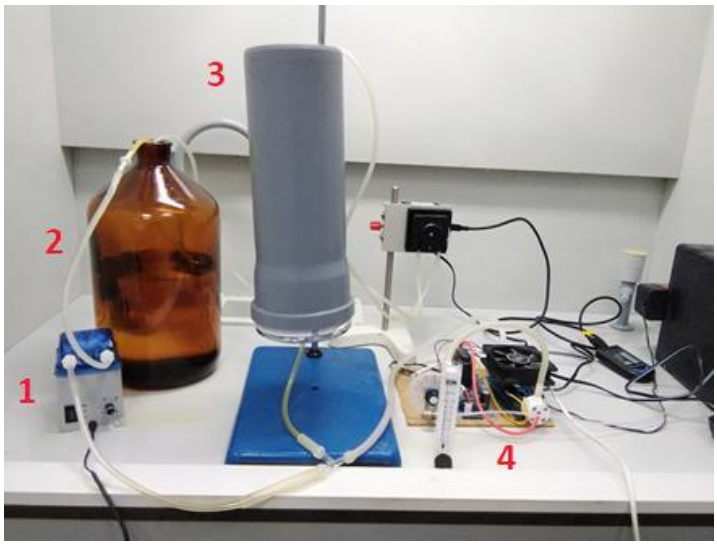


Рисунок 5 – Лабораторная каталитическая установка

Для испытаний в каталитический реактор помещали катализаторы равной массы; продолжительность каждого испытания составляла 5 часов. По результатам испытаний строился график (рисунок 6).

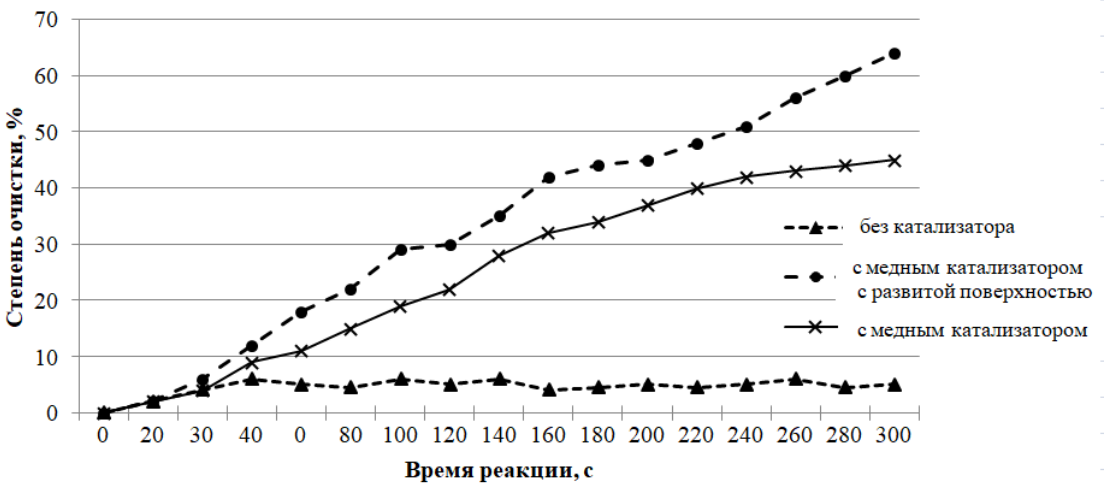


Рисунок 6 − Графики очистки воды от этиленгликоля в присутствии каталитически активного материла и без него в лабораторной каталитической установке

График наглядно показывает, что результат очистки воды в присутствии катализаторов существенно выше по сравнению с холостым экспериментом (без катализатора). Однако при сравнении двух медных катализаторов, у которых морфология поверхности разная, наибольший процент разложения этиленгликоля показал катализатор, полученный с применением механоактивации катода и имеющий морфологию поверхности в виде конусообразных кристаллов меди с многоатомными ступенями роста.

Таким образом, разработка цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля включает в себя четыре стадии: выбор и подготовку носителя катализатора, ультразвуковую очистку и обезжиривание сетчатого носителя, электрохимическое осаждение меди и проектирование блочной конструкции цельнометаллических каталитических элементов. Блочная компоновка каталитических элементов повышает эффективность очистки сточных вод, улучшает гидродинамику потока и облегчает эксплуатацию и обслуживание оборудования.

3.2 Ориентировочный расчет каталитического реактора, содержащего блок цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля аэропорта Пулково

Каталитические элементы компонуются в блок по следующим причинам.

− для повышения эффективности процесса очистки сточных вод, поскольку блочная компоновка позволяет создать большую каталитически активную поверхность, обеспечивающую более полное протекание реакций деструкции токсичных веществ, содержащихся в сточных водах;

− для улучшения гидродинамики процесса очистки сточных вод, так как компоновка каталитических элементов в каталитический блок способствует оптимизации потока, снижению количества зон застойных течений и более равномерному распределению озоновоздушной смеси и сточных вод по объему каталитического реактора, а также снижению гидравлического сопротивления;

− для повышения эксплуатационной надежности каталитических элементов – компоновка в блоки обеспечивает надежную работу системы очистки даже при высоких или переменных скоростях потока сточных вод и в условиях низких температур и высокой влажности;

− для упрощения ремонта и обслуживания оборудования – блочная конструкция каталитических элементов облегчает замену пришедших в негодность элементов и позволяет выполнять модернизацию или замену оборудования без полной разборки;

− из каталитических элементов можно собирать каталитические блоки для многостадийных процессов, создавать модульные системы, адаптированные под различные условия эксплуатации, то есть достигается гибкость и модульность конструктивного исполнения.

Таким образом, блочная компоновка каталитических элементов является технологическим решением, обеспечивающим надежность, гибкость, эффективность и удобство эксплуатации каталитического реактора.

Конструкция и технология изготовления цельнометаллических каталитических элементов основаны на инновационных методах, направленных на повышение каталитической активности, стабильности параметров катализатора в процессе эксплуатации и эффективности очистки сточных вод.

Блок цельнометаллических каталитических элементов будет располагаться в каталитическом реакторе цилиндрической формы; в нижней части реактора будет находиться генератор озона. Блок каталитических элементов должен иметь многослойную структуру и состоять из нескольких секций. В целях создания турбулентного потока в каталитическом реакторе секции каталитических элементов могут располагаться под углом 30° к горизонтали (угол пересечения секций 60°).

При необходимости увеличения срока службы катализатора толщина электроосажденного слоя меди может быть увеличена до 100 мкм.

Секция медного катализатора на сетчатом носителе представляет собой диск из сетки с ячейками 40х40 мкм, диаметр которого должен быть по возможности таким, чтобы в максимальной степени перекрывать сечение реактора. Конструкция секций медного катализатора на сетчатом носителе должна предусматривать возможность быстрой их замены в случае аварии или по истечении срока эксплуатации, например, зажимные рамки по периметру каталитического реактора.

За основу системы очистки сточных вод от этиленгликоля принята технологическая схема очистки сточных вод аэропорта Пулково, в которой предполагается заменить блок анодной обработки БАО-2 блоком цельнометаллических каталитических элементов (рисунок 7).

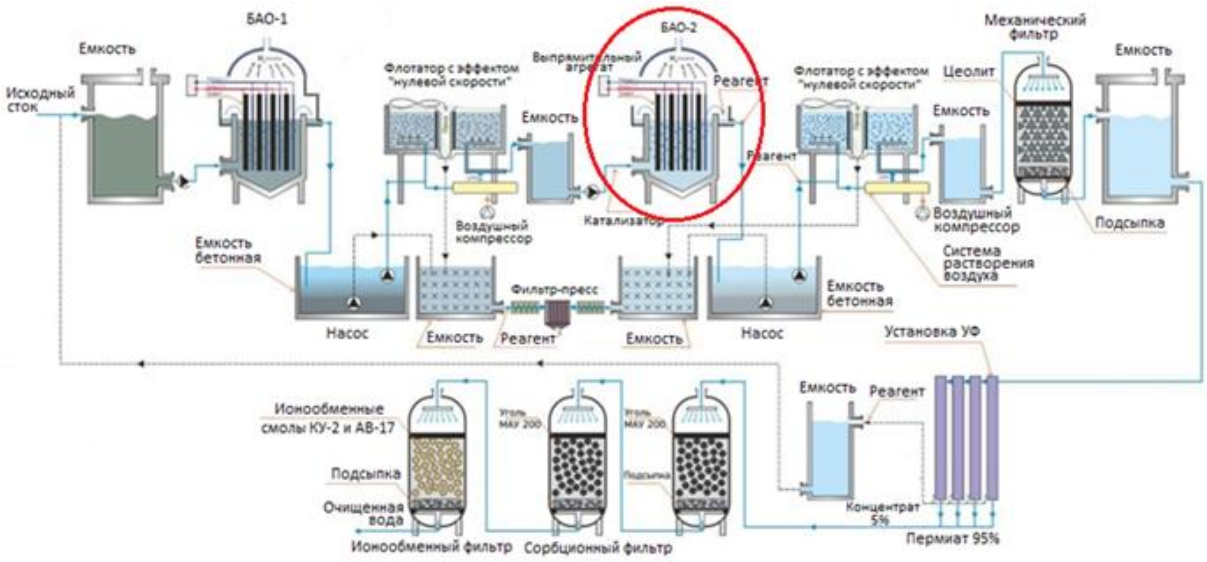


Рисунок 7 – Технологическая схема очистки сточных вод аэропорта Пулково [49]

Исходные данные для расчета блока цельнометаллических каталитических элементов: производительность системы очистных сооружений Q = 40 м^3/час [53]; входная концентрация этиленгликоля (концентрация этиленгликоля после блока анодной обработки БАО-1) $C_{ВХ}$ = 20 мг/дм^3 [38, с. 151]; выходная концентрация этиленгликоля после блока цельнометаллических каталитических элементов $C_{ВЫХ}$ = 0,25 мг/дм^3; катализатор – медный цельнометаллический на сетчатом носителе из стали 12Х18Н10Т, толщина медного покрытия 10 мкм.

Степень очистки сточных вод от этиленгликоля η:

$$\eta = \frac{C_{ВХ} - C_{ВЫХ}}{C_{ВХ}} \cdot 100\% = \frac{20 - 0{,}25}{20} \cdot 100\% = 98{,}8\%$$

Рабочий объем каталитического реактора $V_Р$, м^3, определим через объемную скорость подачи сточных вод $V_О$, час$^{-1}$ (принимается $V_О$ = 1,0 час$^{-1}$) с учетом коэффициента заполнения реактора φ = 0,8:

$$V_Р = \frac{Q}{V_О \cdot \varphi} = \frac{40}{1{,}0 \cdot 0{,}8} = 50 \text{ м}^3$$

Расчеты по методике, приведенной в статье А.Р. Нуруллина с соавторами «Анализ процесса изомеризации легких бензиновых фракций»

[49] показали, что баланс между гидравлическим сопротивлением, эффективностью очистки и конструктивными ограничениями на каталитический реактор достигается при количестве секций каталитических элементов $N_C = 5$.

Рассчитаем объем одной секции каталитических элементов V_C

$$V_C = \frac{V_P}{N_C} = \frac{50}{5} = 10 \text{ м}^3$$

Диаметр секции каталитических элементов D_C

$$D_C = \sqrt{\frac{V_C}{\pi}} = \sqrt{\frac{10}{3{,}14}} = 1{,}78 \text{ м}$$

Высота секции каталитических элементов h_P

$$h_C = 4 \cdot D_C = 4 \cdot 1{,}78 = 7{,}14 \text{ м}$$

Площадь поверхности катализатора в секции

$$S_K = \pi \cdot D_C \cdot h_C = 3{,}14 \cdot 1{,}78 \cdot 7{,}14 = 40 \text{ м}^2$$

Масса медного катализатора при плотности меди $\rho_M = 8{,}96$ г/см^3 и толщине медного катализатора $\delta_M = 10$ мкм

$$m_M = S_K \cdot \delta_M \cdot \rho_M = 40 \cdot 10^4 \cdot 0{,}001 \cdot 8{,}96 = 3684 \text{ г}$$

Гидравлическое сопротивление пяти секций каталитических элементов при потере напора в секции $\Delta P_C = 0{,}06$ бар/секцию при норме ≤0,3 бар

$$\Delta P_C = 5 \cdot 0{,}06 = 0{,}3 \text{ бар (соответствует норме)}$$

Принимаем количество секций блока цельнометаллических катализаторов $N_C = 5$.

Расход удаляемого этиленгликоля $m_Э$

$$\Delta C_Э = C_{ВХ} - C_{ВЫХ} = 20 - 0{,}25 = 19{,}75 \text{ мг/дм}^3$$

$$m_Э = Q \cdot \Delta C_Э = 40000 \cdot 19{,}75 = 790000 \text{ мг/час} = 790 \text{ мг/час}$$

Молярная масса этиленгликоля $M_Э = 62$ г/моль, отсюда мольный расход этиленгликоля $n_Э$

$$n_Э = m_Э / M_Э = 790/62 = 12{,}74 \text{ моль/час}$$

Скорость каталитической реакции V_K для медного катализатора

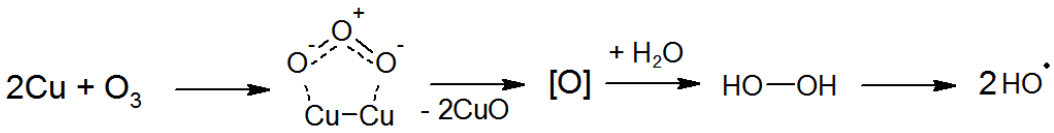
$$V_K = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{с)} = 0{,}18 \text{ моль/(м}^2 \cdot \text{час)}$$

Определим характеристики каталитической деструкции этиленгликоля в присутствии медного катализатора и озона.

Каталитическая деструкция этиленгликоля, содержащегося в сточных водах, в присутствии медного катализатора на сетчатом носителе из стали 12Х18Н10 и озона, получаемого при электрическом разряде, основана на комбинированном окислительном действии медного катализатора и озона.

Процесс получения озона при очистке сточных вод от этиленгликоля с использованием электрического разряда протекает в следующей последовательности.

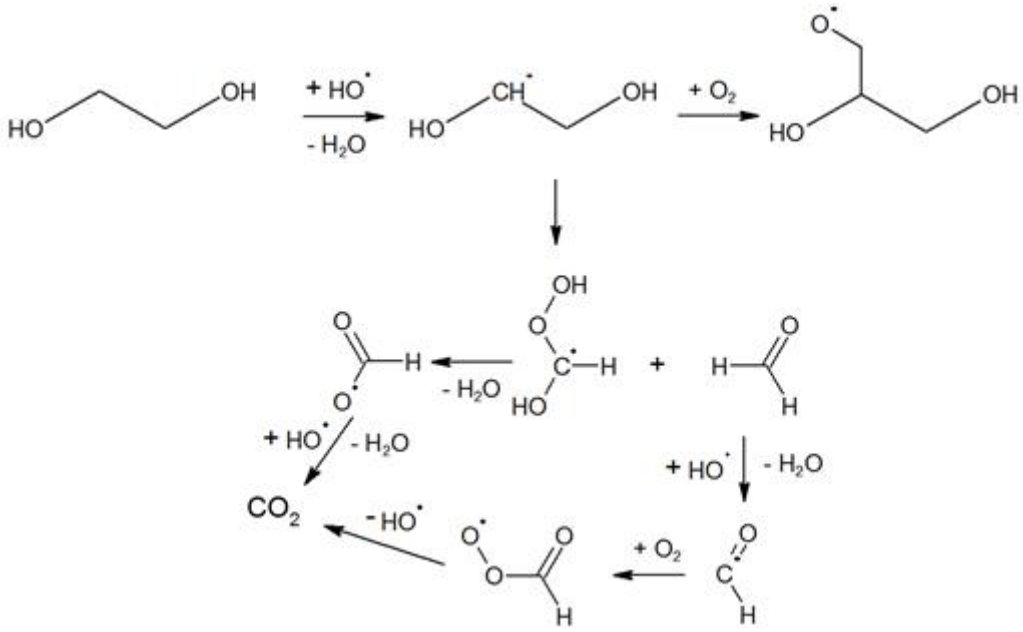
Воздух, подаваемый в электродную систему 5 (см. Рисунок 7 – Технологическая схема очистки сточных вод аэропорта Пулково) через патрубок 8, должен быть предварительно очищен с помощью силикагеля или оксида алюминия; осушка воздуха критически важна, поскольку влага, содержащаяся в воздухе, снижает эффективность генерации озона. Осушенный воздух подается в электродную систему с электродами, на которые подается высоковольтное электрическое поле напряжением 5000-25000 В, создающее коронный разряд. Под действием коронного разряда кислород, содержащийся в воздухе, диссоциирует на атомы, которые вступают в реакцию с кислородом и образуют озон O_3. Концентрация озона в электродной системе каталитического реактора должна поддерживаться на уровне 2-12 г/м^3. Полученная озоно-воздушная смесь смешивается со сточными водами в каталитическом реакторе; на поверхности медного катализатора происходит разложение озона с образованием крайне реакционноспособного гидроксил-радикала ОН по схеме:



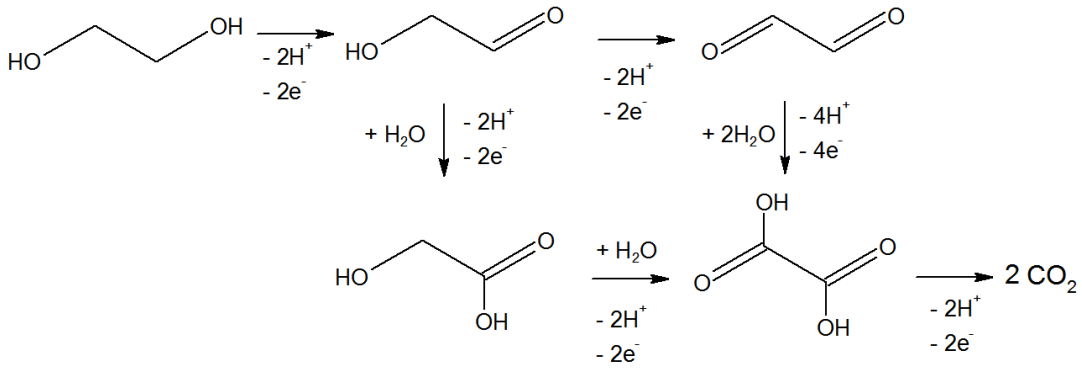
Часть образующегося атомарного кислорода взаимодействует с молекулой озона с образованием кислорода. Кроме того, на поверхности катализатора происходит частичное разложение перекиси водорода с

образованием воды и кислорода. Таким образом, , имеется большое количество конкурирующих реакций разложения озона.

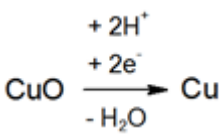
Сведем технолого-конструктивные характеристики



Количество генерируемого гидроксил радикала невелико, но его небольшое содержание в растворе компенсируется высокой реакционной способностью. Далее гидроксил радикал взаимодействует с этиленгликолем по следующему механизму



В ходе реакции происходит частичное восстановление катализатора из оксида меди в металлическую медь



Из представленного механизма каталитического окисления этиленгликоля озоном на медном катализаторе видно, что полное окисление

органических соединений протекает по ряду конкурирующих механизмов, что благоприятно сказывается на отсутствии или небольшом накоплении полупродуктов окисления. Накопление таких продуктов в ходе реакции в больших количествах не происходит, а при длительном протекании реакции окисления полупродуктов реакции не наблюдается.

Преимущества технологии очистки сточных вод от этиленгликоля на цельнометаллическом медном катализаторе в присутствии озона: использование коронного разряда позволяет получать озон при низких энергозатратах и с высоким выходом; самопроизвольно разлагаясь, озон не оставляет токсичных осадков; оба технологических элемента (медный катализатор и озон) совместимы, так как медный катализатор на сетчатом носителе усиливает степень разложение озона.

В таблице 6 сведены технолого-конструктивные характеристики блока цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля 6.

Таблица 6 − технолого-конструктивные характеристики блока цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля

Показатель	Содержание
Технологические характеристики блока цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля	1. Степень очистки сточных вод от этиленгликоля η = 98,8%. 2. Мольный расход этиленгликоля $n_Э$=12,74 моль/час. 3. Скорость каталитической реакции r_K=0,18 моль/(м^2·час). 4. Требуемая площадь катализатора S_K=70,8 м^2. 5. Объем медного покрытия катализатора V_{Cu}=7,08·10^{-4} м^3. 6. Масса медного катализатора m_{Cu}=6,34 кг. 7. Снижение концентрации этиленгликоля в сточных водах с 20 мг/дм^3 до 0,25 мг/дм^3.
Конструктивные характеристики блока цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля	1. Рабочий объем каталитического реактора V_P=50 м^3. 2. Диаметр каталитического реактора D_P=2,5 м. 3. Высота каталитического реактора h_P=10 м. 4. Площадь поперечного сечения каталитического реактора S_P= 4,9 м^2. 5. Количество секций цельнометаллического медного катализатора на сетчатом носителе N_C=15.

Выполним расчет экономической эффективности от внедрения блока цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля аэропорта Пулково.

Оценим стоимость каталитического реактора, генератора озона и монтажа этого оборудования в 15 млн руб., тогда при производительности системы очистных сооружений Q = 40 м^3/час (960 м^3/сут) удельная стоимость оборудования составит

$$\text{Удельная стоимость} = \frac{15 \text{ млн руб.}}{960 \text{м}^3/\text{сут}} = 15625 \text{ руб.}/\text{м}^3$$

Энергозатраты на осуществление очистки предлагаемым каталитическим способом очистки 1,2 кВт·час/м^3; существующим в аэропорту Пулково электрохимическим способом очистки –3,5 кВт·час/м^3 (экономия 30-40%).

Годовая экономия электроэнергии при тарифе 5 руб./кВт·час

(3,5 кВт·час/м^3 − 1,2 кВт·час/м^3)·40 м^3/час·24 час·365 дней·5 руб./кВт·час = 4,04 млн руб./год

Стоимость замены медного катализатора массой 6,34 кг при ежегодной потере его массы 0,1% за цикл составит 15-20 тыс. руб./год.

Общие эксплуатационные расходы составят 2,1-2,4 млн руб.

Экономия при отказе от существующей анодной обработки сточных вод составит 3,8-4,2 млн руб.

Экономия от продажи восстановленного этиленгликоля − до 500 тыс. руб./год (при цене 50 руб./кг и восстановлении 10 т/год).

Итого чистая годовая экономия

4,04 млн руб. (экономия электроэнергии) + 4,2млн руб (отказ от анодной обработки) + 0,5 млн руб. (экономия от продажи этиленгликоля) – 2,4 млн руб. (общие эксплуатационные расходы) = 6,34 млн руб./год

Срок окупаемости рассчитывается по формуле

$$\text{Срок окупаемости} = \frac{\text{Капитальные затраты}}{\text{Чистая годовая экономия}} = \frac{15}{6{,}34} = 2{,}4 \text{ года}$$

Сравнение предлагаемого способа очистки сточных вод с существующим способом приведено в таблице 7.

Таблица 7 − Сравнение предлагаемого способа очистки сточных вод с существующим

Параметр	Предлагаемый метод	Существующий метод
Капитальные затраты	12-15 млн руб.	20-25 млн руб.
Эксплуатационные расходы	2,1-2,4 млн руб./год	4,5-6 млн руб./год
Срок службы реактора	8-10 лет	5-7 лет

Таким образом, рассчитанные показатели очистки сточных вод аэропорта Пулково от этиленгликоля (степень очистки η = 98,8%, снижение концентрации этиленгликоля в сточных водах с 20 мг/дм^3 до 0,25 мг/дм^3, снижение капитальных затрат на 8-10 млн руб. и снижение эксплуатационных расходов на 2,4-3,6 млн руб./год) подтверждают целесообразность внедрения технологии каталитической очистки сточных вод от этиленгликоля с помощью медного катализатора на сетчатом носителе в присутствии озона и показывают высокую рентабельность проекта в результате снижения энергопотребления, минимизации расходов на катализатор и дополнительных доходов от рециклинга этиленгликоля. Предлагаемая технология соответствует экологическим стандартам и может быть применена в промышленных масштабах.

3.3 Направления совершенствования технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод

Непрерывное повышение выработки объёмов производственных сточных вод, содержащих такие токсичные органические соединения, как фенол и этиленгликоль, требует внедрения эффективных и экономически оправданных технологий доочистки. Каталитические методы, базирующиеся

на применении цельнометаллических каталитических элементов, позволяют значительно повысить степень удаления этих загрязнителей, обеспечивая стабильную работу очистных сооружений и снижение эксплуатационных затрат.

Разработка цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля в настоящей ВКР – это многогранный процесс, в ходе реализации которого на основе материалов опубликованных научных работ должны быть разработаны стадии синтеза получения катализатора, а каждая из стадий должна иметь строго определенную цель и для нее должна быть решена задача подбора необходимого оборудования и реагентов.

Основной стадией технологии изготовления цельнометаллических катализаторов является гальваническое осаждение металла. В настоящее время такое осаждение осуществляется преимущественно с помощью выпрямленного переменного синусоидального тока частотой 50 Гц, зачастую с высоким уровнем пульсаций. Но в ряде случаев уже становится обыденным применение реверсивного, асимметричного и импульсного тока, хотя исследовательский потенциал этих процессов еще недостаточно изучен. Применение нестационарных режимов осаждения гальванических покрытий можно считать перспективным для изготовления катализаторов, поскольку электроосаждение на реверсивных, асимметричных и импульсных формах тока обеспечивает получение лучших характеристик покрытия, например, в части повышения адгезии покрытия к основе и снижения затрат на проведение гальванического осаждения.

В статье Д.А. Деморецкого с соавторами «Гальваническая установка для нанесения покрытий на асимметричном переменном токе» [17, с. 541] отмечается, что использование переменного асимметричного тока при нанесении металлических покрытий позволяет в широком интервале изменять физико-химические свойства гальванических покрытий.

В статье С.Ю. Киреева с соавторами «Влияние различных режимов нестационарного электролиза на скорость формирования гальванических покрытий металлами и сплавами, их состав и свойства» [43, с. 90] указывается, что импульсный электролиз влияет на морфологию покрытий., Исследуя влияние переменного тока на процессы электроосаждения покрытий, С.Ю. Киреев с соавторами делает вывод, что потенциостатический режим импульсного электролиза «позволяет эффективно управлять процессом электрокристаллизации и формировать гальванические покрытия металлами и сплавами с заданным комплексом эксплуатационных свойств».

Изучение воздействия параметров импульсного тока на процесс формирования электрохимических покрытий сплавом олово-медь было предпринято научными сотрудниками Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники Д.Ю. Гульпа, И.И. Кузьмаром и Л.К. Кушнером. Было установлено, что «использование нестационарного тока позволяет регулировать состав осадков в широком интервале концентраций, управлять структурой и свойствами» [33, с. 27].

Специфической особенностью получения электроосажденных медных покрытий, предназначенных для использования в качестве катализаторов, является применение сернокислого электролита меднения, который принципиально не может работать при катодных плотностях тока более 2 А/дм^2 [7, с. 9]. Применение перемешивания электролита лишь в незначительной степени повышает значение допустимой катодной плотности тока.

М.Н. Тюрьков указывает, что при высокой плотности тока в процессе электроосаждения меди создаются условия, благоприятствующие образованию и перемещению вакансий [65, с. 344] (для кристаллического материала вакансия − это узел кристаллической решетки, в котором отсутствует атом [69]). Вакансии представляют собой простейшие точечные дефекты, они влияют на транспортные свойства материалов, поскольку создают условия для диффузии ионов и атомов, что важно для каталитических

процессов. Следовательно, применение электролита меднения, допускающего применение высоких катодных плотностей тока, будет способствовать повышению каталитической активности электролитически осажденной меди. Такой электролит предложен в статье Е.Н. Муратовой «Получение пленок меди с развитой морфологией поверхности и микрокристаллической структурой при высоких плотностях тока» [54], он имеет состав $CuSO_4$ – 50 г/л, H_2SO_4 – 150 г/л и предназначен для электроосаждения на медной фольге толщиной 0,2 мм медных покрытий толщиной до 100 мкм с развитой морфологией. Катодная плотность тока такого электролита составляет 10-20 А/дм^2. В качестве анодов используются нерастворимые непассивируемые аноды. В процессе электроосаждения электролит должен перемешиваться.

При осаждении меди из этого электролита при катодной плотности тока 10 А/дм^2 происходит пирамидальный рост кристаллов с образованием кристаллических агрегатов с четкими гранями и однородной формой по всей площади поверхности. Кристаллы состоят исключительно из электролитической меди. При дальнейшем повышении катодной плотности тока увеличивается количество зародышей, из которых вырастают кристаллы, то есть повышение катодной плотности тока способствует повышению поверхности покрытия меди.

Описанный электролит меднения, позволяющий получать покрытия с развитой поверхностью, может быть применен для получения эффективных медных катализаторов.

Традиционно в гальваностегии используют выпрямленный двухполупериодный ток, получаемый от выпрямителей, построенных по мостовой схеме со сглаживающим фильтром. Такой ток использовали для электроосаждения меди в патенте 2613553 [51], в статье А.А. Викарчука с соавторами «Фуллереноподобные медные микрочастицы: механизмы роста, структура и свойства» [16], в статье А.А. Викарчука с соавторами «Пентагональные кристаллы меди электролитического происхождения:

строение, модели и механизмы их образования и роста» [52], в докторской диссертации Н.Н. Грызуновой [31].

Двухполупериодный выпрямленный ток используют для получения в той или иной степени выровненных гальванических покрытий. Шероховатые поверхности получаются при нанесении покрытий однополупериодным выпрямленным током. Шероховатость поверхности не только увеличивает площадь поверхности, но на ней образуется больше активных центров, что важно для создания эффективных катализаторов.

На рисунке 8 представлена схема лабораторной установки для осаждения медных покрытий с помощью однополупериодного выпрямленного тока. На рисунке 8 использованы следующие обозначения: Тр – трансформатор питания; VD – диод; Сф – конденсатор фильтра; А – амперметр; V – вольтметр; «−» − катод: «+» анод; UВХ – напряжение на входе; iВХ – ток на входе; UВЫХ – напряжение на выходе; UД – напряжение на диоде; Т – период: Т/2 – полупериод; Um амплитуда напряжения.

Следует отметить, что однополупериодный ток можно считать частным случаем асимметричного синусоидального тока при условии полного подавления в нем анодного периода.

Для подтверждения высокой эффективности катализаторов, которые могут быть получены с помощью описанного способа, требуется выполнение опытно-экспериментальной работы.

О необходимости прочного закрепления осадка электролитической меди на сетчатом носителе говорилось в статье А.А. Викарчука «Физические основы создания металлических нанокатализаторов нового поколения» [10]; в статье Н.И. Китаева с соавторами «Исследование модификации поверхности медицинской стали марки 12Х18Н10Т посредством нанесения защитного антибактериального покрытия» [44, с. 82] указывается на недостаточную адгезию гальванически осажденного серебра к стали 12Х18Н10Т. Серебро и медь относятся к побочной подгруппе I группы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, поэтому есть все основания считать,

что и медные покрытия также будут иметь низкую адгезию к стали 12Х18Н10Т. Механоактивация катода не может полностью решить эту проблему.

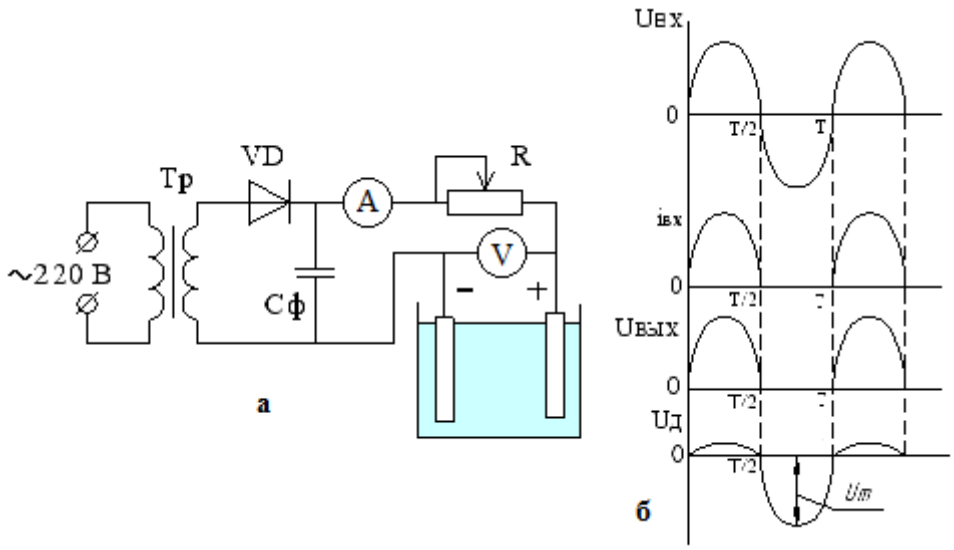


Рисунок 8 − Схема лабораторной установки для осаждения медных покрытий с помощью однополупериодного выпрямленного тока
а – установка; б – форма тока

В докторской диссертации Н.Н. Грызуновой [31] указывается, что при электроосаждении медных частиц с пентагональной симметрией в виде совершенных икосаэдров, усеченных икосаэдров, звездчатых пентагональных частиц, а также частиц других промежуточных форм наблюдается слабая адгезия меди к носителю из сталей 1218Н10 и 12Х18Н10Т.

На слабость адгезионного взаимодействия меди к основе и невозможность непосредственного осаждения меди на сталь из кислых электролитах меднения указывает Ю.И. Капустин в статье «Исследование процессов скоростного меднения из сульфатных электролитов» [41, с. 26-29]. Также для осаждения медных покрытий с высокими адгезионными показателями автор этой статьи рекомендует электролит состава: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 210 г/ дм^3; H_2SO_4 – 60 г/дм^3; HCl – 0,03 г/ дм^3; PEG 8000 – 3 г/л; 1-метил-2-меркаптоимидазол – 0,001 г/ дм^3; RSO_3H – 0,003 г/ дм^3. Рабочая температура электролита 20-30ºС, катодная плотность тока 20 А/дм^2.

Это направление можно также считать перспективным для совершенствования стадии осаждения электролитической меди в технологии получения цельнометаллических катализаторов.

Таким образом, изложенные выше материалы подтверждают перспективность применения нестационарных режимов электролиза при изготовлении цельнометаллических медных катализаторов.

Вывод к главе 3

Конструкция каталитического реактора с блочным расположением каталитических элементов позволяет оптимизировать гидродинамические характеристики процесса очистки сточных вод и повысить эффективность очистки. Технико-экономические расчеты подтверждают высокую степень очистки сточных вод при снижении эксплуатационных затрат.

Перспективы совершенствования технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод связаны с применением нестационарных режимов электоосаждения металла катализатора и разработкой электролита для осаждения при высоких плотностях тока, что позволит в то же время улучшить адгезионные и каталитические свойства покрытий.

Заключение

Выполненное в данной выпускной квалификационной работе исследование по проблеме технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод подтверждает актуальность проблемы загрязнения сточных вод токсичными химическими соединениями и показывает необходимость разработки технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод от этих соединений. Анализ научной литературы по теме исследования, выполненный в первой главе ВКР показал, что существующие в настоящее время методы очистки и доочистки сточных вод, несмотря на достаточно высокую их эффективность, часто имеют высокие эксплуатационные затраты, построены по сложной аппаратурной схеме и зачастую допускают образование токсичных вторичных отходов.

Одним из перспективных направления решения проблемы доочистки сточных вод от опасных химических соединений может служить разработка и внедрение цельнометаллических каталитических элементов, которые могут быть получены по описанной в ВКР технологии. Такие каталитические элементы, получаемые путем электрохимического осаждения металла на сетчатый носитель, имеют высокую каталитическую активность, стабильно сохраняемую в течение срока эксплуатации, они способны обеспечить глубокую деструкцию органических соединений до безопасного уровня содержания в сточных водах.

Материалы ВКР показывают, что дальнейшее развитие систем доочистки сточных вод должно быть сориентировано на разработку и внедрение новых эффективных катализаторов, способных обеспечить глубокую очистку сточных вод до нормативных показателей. Практическая реализация этого направления должна быть неразрывно связана с разработкой и применением цельнометаллических каталитических элементов, обладающих икосаэдрической и пентагональной симметрией.

Таким образом, результаты исследования в ВКР свидетельствуют о высокой значимости инновационных подходов к проблеме очистки сточных вод и определяют дальнейшее направление исследований в области разработки и совершенствования катализаторов нового поколения.

Личный вклад автора ВКР в разрешение проблемы исследования выражается в обосновании актуальности исследования; в формулировке задач исследования; в постановке и формулировке проблемы исследования; в разработке технологии изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля; в формулировке авторского подхода к разработке цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод; в выполнении ориентировочного расчета каталитического реактора, содержащего блок цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля аэропорта Пулково, а также в формулировке выводов и заключения.

Теоретическая значимость выполнения ВКР состоит в установлении структурно-каталитических зависимостей, влияющих на свойства разрабатываемых каталитических элементов.

Практическая значимость ВКР состоит в разработке цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля и в ориентировочном расчете каталитического реактора, содержащего блок цельнометаллических каталитических элементов для доочистки сточных вод от этиленгликоля.

Считаем, что тема исследования ВКР раскрыта, поставленные во введении задачи решены, а цель исследования − разработать технологию изготовления цельнометаллических каталитических элементов для систем доочистки сточных вод от фенола и этиленгликоля – достигнута.

Список используемых источников

1. Адеева, Л.Н. Очистка воды от органических веществ и ионов металлов углеродминеральным сорбентом из сапропеля / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко // Журнал прикладной химии. − 2012. − Т. 85. − № 4. − С. 535-541.
2. Айкенова, Н.Е. Очистка промышленных сточных вод от фенолов / Н.Е. Айкенова, Л.А. Николаева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. − 2019. − № 3. − С. 9-18.
3. Акимова, А.С. Проблема загрязнения поверхностных и сточных вод нефтью и нефтепродуктами и пути ее решения / А.С. Акимова, Л.С. Филиппова // Международный научно-исследовательский журнал. − 2023. − № 3 (129). − С. 63-66.
4. Активность меди и серебра в процессе парциального окисления этиленгликоля / А.С. Князев, В.С. Шмотин, А.А. Магаева [и др.] // Катализ в промышленности. − 2006. − № 5. − С. – 23-30.
5. Аникина, О.Е. Биологическая очистка и доочистка сточных вод нефтеперерабатывающего завода / О.Е. Аникина // Студенческая наука исследования в области архитектуры, строительства и охраны окружающей среды : тезисы докладов 33-1 межвузовской студенческой научно-технической конференции по итогам научно-исследовательской работы студентов в 2013 г. – Самара, 2014. – С. 212-213.
6. Баришполец, В.А. Анализ глобальных кологических проблем / В.А. Баришполец // РЭНСИТ. – 2011. – С. 79-96.
7. Брусницына, Л.А. Электрохимическая металлизация печатных плат : электронный образовательный ресурс УрФУ : учебное пособие / Л.А. Брусницына. – Екатеринбург, 2017. – С. 9. – URL: https://study.urfu.ru/Aid/Publication/13615/1/Brusnizcina.pdf.

8. Бухтияров, В.И. Металлические наносистемы в катализе / В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 2. – С. 167-181.
9. Вигдорович, В.В. Экологическая характеристика фенола, его миграция и очистка сточных вод, содержащих оксибензол / В.И. Вигдорович, А.Ю. Пудовкина // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. − 2011. − № 2. – С. 45-51.
10. Викарчук А.А. Физические основы создания металлических нанокатализаторов нового поколения / А.А. Викарчук // Физическое материаловедение. – 2013. – С. 3-4.
11. Викарчук А.А. Функциональные материалы и изделия из них, предназначенные для реализации эффективных нанотехнологий глубокой очистки сточных вод от токсических загрязнений / А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова // Актуальные проблемы прочности. – 2018. – С. 327-343.
12. Викарчук, А.А. Механизмы образования и роста металлических пентагональных частиц и кристаллов с дефектной структурой и развитой поверхностью / А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, А.Е. Романов // Перспективные материалы и технологии. − 2017. − С. 311-324.
13. Викарчук, А.А. Новые каталитически активные материалы на основе металлов: технология получения, структура, свойства и области применения / Викарчук А.А., Грызунова Н.Н. // ББК 22.25 А-43. − С. 300-302.
14. Викарчук, А.А. Особенности эволюции структуры и морфологии поверхности икосаэдрических частиц меди в процессе отжига / А.А. Викарчук, М.В. Дорогов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. − 2013. − Т. 97. − № 10. − С. 682-686.
15. Викарчук, А.А. Получение из пентагональных нанообъектов готовых изделий и нанопорошковых материалов / А.А. Викарчук // Вестник

российских университетов. Математика. – 2010. – Т. 15. – № 3-1n. – С. 794-795.

16. Викарчук, А.А. Фуллереноподобные медные микрочастицы: механизмы роста, структура и свойства / А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, А.А. Назаров // Актуальные проблемы прочности. − С. 166-176.
17. Гальваническая установка для нанесения покрытий на асимметричном переменном токе / Д.А. Деморецкий, С.Ю. Ганигин, И.Д. Ибатуллин, А.Р. Галлямов [и др.] // Известия Самарского научного центра РАН. − 2012. − № 1-2. − 541-543.
18. ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические требования : дата введения 1976-01-01. − Москва : Стандартинформ, 1976. − 19 с.
19. ГОСТ 19608-84. Каолин обогащенный для резинотехническихи пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей : дата введения 01.01.1986. – Москва : Государственный комитет по стандартам, − 1984.
20. ГОСТ 19710-2019. Этиленгликоль. Технические условия : дата введения 2020-05-01. – Москва : Стандартинформ, 2019. –16 с.
21. ГОСТ 24104-2001. Весы лабораторные. Общие технические требования : дата введения 2002-01-06. − Минск : Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2002. − 8 с.
22. ГОСТ 25336-92. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры : дата ввода 1984-01-01. − Москва : Стандартинформ, 1992. − 103 с.
23. ГОСТ 332-91. Ткани хлопчатобумажные и смешанные суровые фильтровальные. Технические условия : дата введения 01.01.93. − Москва : Стандартинформ, 2004. − 10 с.
24. ГОСТ 4165-78. Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия : дата ввода 1978-23-02. – Москва : ИПК Издательство стандартов. − 11 с.

25. ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия : дата ввода 1977-0107. − Москва : Стандартинформ, 1077. − 14 с.
26. ГОСТ 9.305-84.Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий : дата введения 01.01.1986 г. − Москва : ИПК Издательство стандартов, 1990. − 104 с.
27. ГОСТ 9805-84. Спирт изопропиловый. Технические условия : дата введения 1984-28-08. − Москва : ИПК Издательство стандартов, 1984. − 16 с.
28. ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия : дата введения 2018-29-05. − Москва : Стандартинформ, 2019. − 14 с.
29. Грызунова Н.Н. Получение материалов с развитой поверхностью путем термообработки и последующего химического травления икосаэдрических малых частиц меди, полученных методом электроосаждения / Н.Н. Грызунова, А.Г. Денисова, И.С. Ясников, А.А. Викарчук // Электрохимия. – 2015. – Т. 51. – № 12. – С. 1317-1317.
30. Грызунова, Н.Н. К вопросу об увеличении удельной поверхности металлических катализаторов и носителей для них / Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук // Новости материаловедения. − Наука и техника. − 2015. − № 1. − С. 1-6.
31. Грызунова, Н.Н. Механизмы формирования и способы получения медных пентагональных кристаллов и икосаэдрических частиц с дефектной структурой, развитой поверхностью и высокой каталитической активностью : дисс. … доктора физико-математических наук : 01.04.07 / Грызунова Наталья Николаевна. − Тольятти, 2019. − 308 с.
32. Грызунова, Н.Н. Создание развитой поверхности у сетчатого металлического носителя / Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, М.Р. Шафеев // Письма о материалах. − 2015. − Т. 5. − № 2. − С. 211-214.

33. Гульпа, Д.Ю. Нестационарный электролиз сплава олово-медь / Д.Ю. Гульпа, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер // Доклады БГУИР. − 2022. − № 8. − С. 21-27.
34. Гурьева М.А. Глобальные экологические проблемы современности: тенденции / М.А. Гурьева // Теория и практика общественного развития. − 2015. − №15. – С. 42-45.
35. Джувеликян, Х.А. Современные проблемы природного и техногенного загрязнения окружающей среды (обзор) / Х.А. Джувеликян, И.В. Черепухина // Живые и биоокисные системы. – 2017. – №. 22. – С. 8-35.
36. Доочистка сточных вод с помощью фиторемедиации / Е.Э. Нефедьева, Н.О. Сиволобова, М.В. Кравцов, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. − 2017. − № 10. − С. 145-148.
37. Елинский, В.И. Проблема загрязнения окружающей среды при нефтедобыче: актуальные вопросы / В.И. Елинский, Р.М. Ахмедов, Ю.А. Иванова / Вестник Московского университета МВД России. − 2020. − № 7. − С. 118-122.
38. Жмаков, Г.Н. Разработка и реализация проектов очистных сооружений ливневых стоков аэропортов России / Г.Н. Жмаков // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. − № 6. – С. 151-153.
39. Иванов В.В. Кинетика окисления фенолов в сточных водах / В.В. Иванов, Ю.В. Александрова, Е.А. Власов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2011. – №. 12. – С. 60-61.
40. Иванцова, Н.А. Фотокаталитическая очистка воды от фенола и формальдегида / Иванцова Н.А., Кузин Е.Н., Чурина А.А. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. − 2022. − Т. 22. − № 3. − С. 275-281.
41. Исследование процессов скоростного меднения из сульфатных электролитов / Капустин Ю.И., Аверина Ю.М., Нырков Н.П. [и др.] /

Успехи в химии и химической технологии. − 2018. − Т. 32. − № 14 (210). − С. 79-83.

42. Камалова, Ф.Р. Экологическая проблема современности как глобальная проблема человечества / Ф.Р. Камалова, Ш.А. Холова // Academic research in educational sciences. – 2022. – Т. 3. – № 2. – С. 452-456.
43. Киреев, С.Ю. Влияние различных режимов нестационарного электролиза на скорость формирования гальванических покрытий металлами и сплавами, их состав и свойства / С.Ю. Киреев, А.З. Янгуразова, С.Н. Киреева // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. − 2017. − № 4 (20). − С. 86-95.
44. Китаев, Н.И. Исследование модификации поверхности медицинской стали марки 12Х18Н10Т посредством нанесения защитного антибактериального покрытия / Н.И. Китаев, М.А. Викулова, К.Б. Костин // Молодежь и наука: шаг к успеху : сборник научных статей 4-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых (г. Курск, 19-20 марта 2020 г.). − Курск : Юго-Зап. гос. ун-т, 2020. − С. 79-83.
45. Короленко, П.В. Электроосаждение меди в присутствии некоторых серосодержащих добавок / П.В. Короленко, И.Б. Ильчибаева, В.Н. Селиванов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. − 2008. – С. 7-19.
46. Мирошниченко, Ю.Ю. Химические загрязнения в биосфере и их определение : учебное пособие / Ю.Ю. Мирошниченко, Т.А. Юрмазова, Н.Б. Шахова. – Томск : Изд. Национального исследовательского Томского политехнического университета, 2010. − 86 с.
47. Молчанов, В.В. / Механохимия катализаторов / В.В. Молчанов, Р.А. Буянов // Успехи химии. − 2000. − Т. 69. − № 5. − С. 476-493.
48. Нанотехнология глубокой очистки сточных вод аэропортов от токсических загрязнений, материалы и оборудование для ее реализации / А.А. Викарчук, И.М. Соснин, С.В. Степанов, А.С. Степанов //

Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. − 2018. − №. 12. – С. 18-23.

49. Нуруллин, А.Р. Анализ процесса изомеризация лёгких бензиновых фракций. практикум по дисциплине: «процессы и аппараты нефте- и газохимической переработки» / А.Р. Нуруллин, Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов // Природные энергоносители и углеродные материалы & Natural energy sources and carbon materials. – 2023. – № 04. – URL: https://s.esrae.ru/energy-sources/pdf/2023/04/19.pdf.
50. Патент 2322532 C2 Российская Федерация, МПК C25D 3/38, C25D 1/04. Способ получения электроосажденной меди : заявл. 10.01.2006 : опубл. 20.04. 2008 Бюл. № 11 / А.А. Викарчук, И.С. Ясников, М.Н. Тюрьков, О.А. Довженко. – 7 с.
51. Патент 2613553 Российская Федерация, МПК C25D 3/38, C25D 5/34, BOIJ 37/34, BOIJ 35/10. Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью : № 2015138512 : заявл. 09.09.2015 : опубл. 17.03.2017 / Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, А.М. Грызунов, А.Е.Романов. − 11 с.
52. Пентагональные кристаллы меди электролитического происхождения: строение, модели и механизмы их образования и роста / А.А. Викарчук, И.С. Ясников, О.А. Довженко [и др.] // Вестник Самарского государственного университета. – 2006. – №. 3-3. – С. 51-64.
53. Полихим. Группа компаний. Установка очистки сточных вод аэропорта Пулково. – URL: https://polihim.ru/objects/ochistka-promyshlennyh-stochnyh-vod/ustanovka-ochistki-stochnyh-vod-aeroporta-pulkovo/.
54. Получение пленок меди с развитой морфологией поверхности и микрокристаллической структурой при высоких плотностях тока / Е.Н. Муратова, И.А. Врублевский, А.К. Тучковский [и др.] // Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. − 2023. − № 3 (132). − С. 357-364.
55. Проблема обезвреживания отходов, содержащих этиленгликоль / С.А. Пруцакова, А.С. Кулакова, П.С. Мазуров [и др.] // Химия и химическая

технология: достижения и перспективы : материалы V Всероссийской конференции. – Ростов-на-До-ну : ДГТУ, 2020. – С. 111.1-111.5.

56. Романов, Э.В. Проблемы экологии: загрязнение почвы / Э.В. Романов, А.В. Лелецкий, К.А. Лабунин // Проблемы экологии: загрязнение почвы // Вопросы науки и образования. − 2019. − №22 (70). − С. 11-13.
57. Рост металлических кристаллов в процессе электрокристаллизации с одновременной механоактивацией их поверхности / А.А. Викарчук, Н.Н. Грызунова, А.М. Грызунов, А.Е. Романов // Вестник российских университетов. Математика. − 2016. − № 3. − С. 730-733.
58. Сиренко, А.И. Загрязнения поверхностных стоков противообледенительными средствами, используемыми на авиапредприятиях, на примере международного аэропорта Шереметьево / А.И. Сиренко // Новое слово в науке и образовании. − 2021. − С. 368-372.
59. Систер, В.Г. Очистка сточных вод АЗС от нефтепродуктов / В.Г. Систер, Н.И. Миташева, Е.С. Кольцова // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. − 2013. − Т. 2. − № 3 (17). − С. 35-40.
60. Смирнова, В.С. Очистка высококонцентрированных сточных вод промышленных предприятий от фенолов / В.С. Смирнова, С.А. Худорожкова, О.И. Ручкинова // Construction and Geotechnics. − 2017. − Т. 8. − №. 2. − С. 52-63.
61. Создание развитой поверхности медных электролитических покрытий методом механоактивации катода и последующей термообработки / Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, В.В. Бекин, А.Е. Романов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. − 2015. Т. 79. − № 9. С. − 1238-1242.
62. Сычёва, Е.В. Критерии оценки экологического риска воздействия фенолов на водную экосистему / Е.В. Сычёва // Известия

Петербургского университета путей сообщения. − 2008. − № 3. − С. 256-261.

63. ТУ 14-4-507-99. Сетка тканая с квадратными ячейками микронных размеров. Технические условия. − Взамен ТУ 14-4-507-74. – Утвержд. и введ. в действие» с 06.09.1999. − ОАО «Коломенский завод металлоконструкций. − 16 с.
64. ТУ 2149-132-10968286-2001. Средство моющее техническое «Лабомид». – Введ. в действие с 01.01.2001 г. – ООО «ИНТЕХПРОМ». – 18 с.
65. Тюрьков, М.Н. Механизм образования из икосаэдрических наночастиц пентагональных кристаллов / М.Н. Тюрьков, В.В. Сирота, А.А. Викарчук // Сборник материалов III Международной школы «Физическое материаловедение. Наноматериалы технического и медицинского назначения». − Тольятти, 2007. – С. 342-344.
66. Ультразвуковая ванна ПСБ-1325-05. URL: https://cip-system.ru/oborudovanie/ultrazvukovye-vanny/ultrazvukovaya-vanna-psb-1325-05.
67. Фенолы. URL: https://chimfak.sfedu.ru/images/files/Organic_Chemistry/phenoles/phenoles-4.htm.
68. Физические основы создания каталитических элементов для систем доочистки сточных вод / А.М. Грызунов, Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, А.В. Мальцев // Вестник российских университетов. Математика. − 2016. − Т. 21. − № 3. − С. 944-946.
69. Филиппова, В.П. Взаимодействие точечных дефектов и растворенных атомов в кристаллической решетке α-Fe / В.П. Филиппова, Е.Н. Блинова, О.П. Жуков // Актуальные проблемы прочности. − 2020. − С. 81-92.
70. Часова, Е.В. Эколого-химическая характеристика и методы защиты окружающей среды от фенола / Е.В. Часова, В.В. Ивчук // Вісник Криворізького національного університету. − 2013. − № 34. − С. 209-213.

71. Шинкарук, Н.А. Очистка сточных вод от фенола: технологии и перспективы / Н.А. Шинкарук, С.Г. Ницкая // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2024. – Т. 16. – №. 3. – С. 182-189.