

ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ВОЛОКНИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТДЕЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.В. МАСЛЕННИКОВА, В.М. БАРАНЦЕВ, Н.Н. ПАВЛОВ, И.И. МЕНЬШОВА

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)
E-mail: office@msta.ac.ru

Разработан простой и дешевый способ иммобилизации оксидных катализаторов на волокнистых материалах. Дана оценка фотокаталитической активности модифицированных волокон в процессах очистки сточных вод красильного производства.

A simple and cheap way of immobilization of oxide catalysts for fibrous materials is developed. The estimation of photocatalytic activity of modified fibers in the processes of wastewater cleaning of dyeing manufacture.

Ключевые слова: оксиды металлов, золь-гель метод, микроволновое излучение, деструкция красителей, очистка сточных вод.

Полупроводниковые оксиды (SnO₂, TiO₂, ZnO) нашли широкое применение не только в электронике, но и в качестве электроактивных компонентов различных композиционных материалов в виде наполнителей в ультрадисперсном состоянии или тонких структурированных пленок [1]. Возможность использования полупроводниковых свойств оксидов в сочетании с ценными физико-химическими свойствами волокнообразующих полимеров позволяет получать текстильные материалы, способные реагировать на различные изменения окружающей среды (температура, УФ- и ИК-излучение, pH и др.). Одним из проявлений электронной активности оксидного компонента является его способность участвовать в фотостимулированных процессах деструкции органических красителей. Золь-гель технология получения оксидных структур на поверхности волокнистых материалов основана на способности солей

ряда металлов вступать в реакцию гидролитической поликонденсации [2]. Среди большого числа методов получения ультрадисперсных частиц и наноструктурированных покрытий золь-гель технология отличается простотой аппаратного оформления и исходных реагентов. Возможность использования водных растворов неорганических солей делает этот процесс более привлекательным с экономической и экологической точек зрения. Проведение обработки под воздействием энергии электромагнитного излучения позволяет значительно ускорить основные стадии получения конечного продукта определенной структуры и химического строения. Методика совместного осаждения гидроксидов двух и более металлов дает возможность регулировать не только химический состав пленки, но и степень ее дисперсности, а применение волокнистых носителей в качестве подложки может су-

щественно упростить процессы фильтрации и регенерации, серьезно усложняющих применение этих катализаторов в ультрадисперсной форме.

В качестве волокнистого материала, наиболее полно отвечающему по своим физико-химическим характеристикам условиям получения и применения в качестве носителя фотокатализатора, использовали кремнеземное стекловолокно. Синтез на поверхности стекловолокнистой, аморфной по фазовому состоянию кремнеземной матрицы тонкого слоя оксидов осуществлялся в условиях воздействия

микроволнового излучения, в ходе которого осуществлялся ряд последовательных этапов гетерогенной коагуляции на поверхности стекловолокна продуктов гидролиза, способных трансформировать энергию электромагнитного излучения в тепловую. В качестве прекурсоров использовали хлориды цинка, олова и сульфат титанила, водные растворы которых различной концентрации применяли для плетения холста из стекловолокон. Часть образцов подвергали дополнительной термообработке в муфельной печи при температуре 500°C в течение 60 минут.

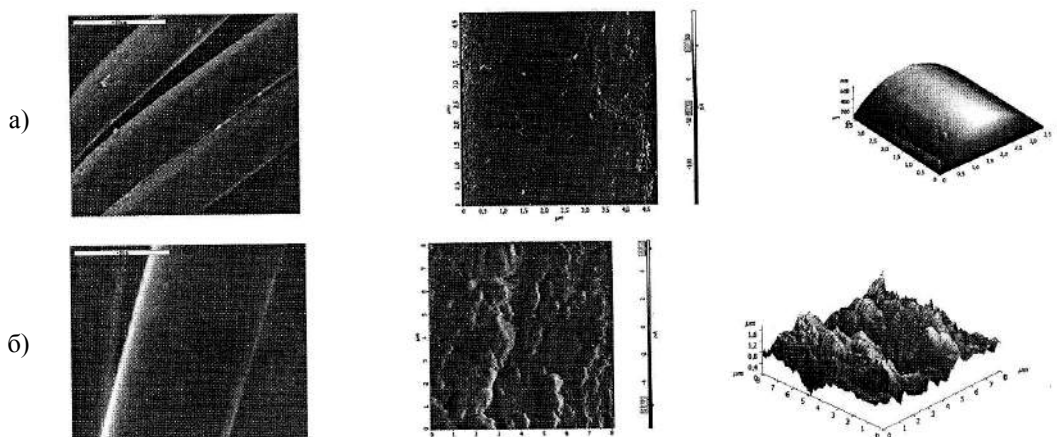


Рис. 1

Исследование рельефа поверхности оксидного покрытия проводилось методами сканирующей – электронной и атомно-силовой микроскопии. На рис. 1 представлены микрофотографии стекловолокон, обработанных смесью солей олова и цинка (рис. 1-б) с последующей обработкой в микроволновом поле. В сравнении с исходным (необработанным) волокном (рис.1-а) в результате микроволновой обработки формируются металлооксидные пленки, имеющие пористую структуру и развитый рельеф (рис. 1-б).

Использование солей олова для получения бикомпонентных оксидов обосновано их способностью образовывать в условиях микроволнового воздействия тонкие пористые пленки (порядка 1 мкм) и регулировать ультрадисперсное состояние смешанных оксидов.

Фотокаталитическая активность волокнистых катализаторов оценивалась в условиях облучения модельных растворов, содержащих прямые азокрасители (прямой синий СВ 2К и прямой красный 2С) и краситель активный ярко-красный 6С лампой ДРТ-125. Концентрация красителей в растворах $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрация катализатора – 20 г/л.

Учитывая, что эффективность гетерогенного катализа процесса окисления органического красителя зависит от его сорбции на поверхности оксидного катализатора, имеющего отрицательный заряд, исследовали влияние рН раствора на степень деструкции анализируемых красителей. На рис. 2 представлены данные, характеризующие процент деструкции красителей в растворах с различным значением рН.

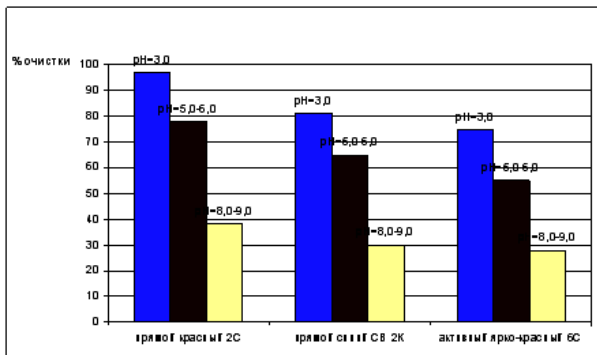


Рис. 2

Высокая фотокаталитическая активность образцов объясняется перезарядкой поверхности катализатора в кислой среде за счет сорбции катионов водорода. В щелочной среде эффективность участия катализатора в реакции окислительной деструкции анионных красителей незначительна в результате одинакового заряда поверхности и частиц красителя.

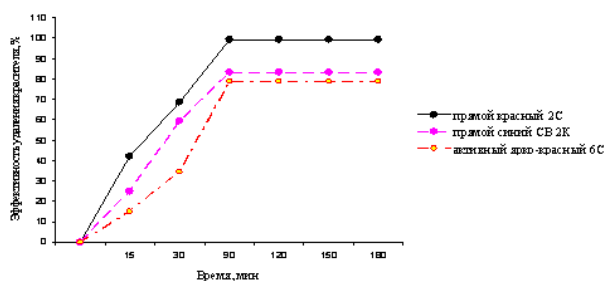


Рис. 3

Дальнейшие исследования роли катализатора в процессе окислительной деструкции проводились в кислой среде при pH=3. Кинетика деструкции красителей в водных растворах представлена на рис. 3.

Скорость фотолиза красителя прямого красного 2С, характеризующегося низкой светопрочностью, значительно выше, чем у синего светопрочного 2К и активного ярко-красного 6С. Исследования показали, что активный краситель разрушается медленнее, чем прямые красители, при этом уже через 90 мин прямые красители полностью разрушаются, а активный краситель на 20% еще остается в растворе.

В отличие от модельных растворов красителей сточные воды отделочного производства имеют более сложный состав, компоненты которого могут внести существенные изменения в результаты проведенного исследования. С целью максимального приближения условий эксперимента к реальному производственному процессу провели крашение образца хлопчатобумажной ткани исследованными красителями в периодическом режиме, а промывные воды подвергали очистке по разработанному способу. Результаты фотокаталитической очистки промывных вод представлены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование красителя в промывных водах	m (образец) = 200 мг V(промывных вод) = 0,040 л		
	C ₀ , мг/л	C _к , мг/л	эффективность очистки, %
Прямой красный 2С	24	0,2	99,2
Прямой синий СВ 2К	27	0,7	97,4
Активный ярко-красный 6С	30	3	80,0

Высокая степень деструкции трех исследованных красителей подтверждает ранее полученные результаты и позволяет рекомендовать способ получения и использования модифицированных кремнеземных волокон для эффективной очистки сточных вод красильного производства.

После очистки промывные воды были повторно использованы в крашении периодическим способом. Качество окраски при повторном крашении на очищенной

фотокаталитическим методом воде не уступает качеству окраски при первоначальном крашении, что доказывает рассчитанная по формуле (1) величина общего цветового различия [3]:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где ΔE – общее цветовое различие; ΔL – цветовое различие по светлоте;

$(\Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ – цветовое различие по насыщенности.

В табл. 2 представлены данные для расчета величины общего цветового различия ΔE для образцов, окрашенных прямыми красителями.

Величину допусков по цветовым различиям 0,5...1 единицы ΔE в системе L·a·b следует считать незначимой. Различие в 2...5 единиц и выше следует считать значимым [3].

Т а б л и ц а 2

Наименование красителя	Эталон	Образец					Цветовые различия			
	L_0	a_0	b_0	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Прямой красный 2С	44,17	45,50	2,44	45,16	45,59	2,44	0,99	0,09	0,01	0,99
Прямой синий СВ 2К	30,49	6,62	-29,60	29,51	6,54	-29,61	-0,98	-0,08	-0,01	0,98

ВЫВОДЫ

1. Предложен простой и эффективный метод иммобилизации металлооксидных катализаторов на кремнеземном стекловолокне и исследована их фотокаталитическая активность в процессах очистки сточных вод отделочного производства, содержащих прямые и активные красители.

2. Результаты использования очищенной воды в крашении показывают целесообразность ее повторного применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahne-mann D.W. // Chem. Rev. – V. 95, №1, 1995. P.69...96.
2. Баранцев В.М., Ларионов О.С., Павлов Н.Н. Химические волокна. – 2007, №3. С.18...20.
3. Базовый лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов: Учеб. для вузов / Колл. авт./ Под ред. Булушевой Н.Е. – М.: РИО МГТУ, 2000.

Рекомендована кафедрой общей и неорганической химии. Поступила 09.04.10.