

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТРИКОТАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ

Р.Ф.ВИТКОВСКАЯ, А.Ю.СМИРНОВ, М.В.ОРЛОВА, С.В.ПЕТРОВ

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)

В результате несовершенства систем очистки сбросов и выбросов предприятий текстильной, кожевенной, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности техногенные потоки от их источников оказывают значительную антропогенную нагрузку на окружающую среду. Снижение эмиссии газовых и жидких сред этих предприятий остается актуальной задачей. Часто наиболее токсичные ингредиенты потоков являются химически активными веществами восстановительного характера. Это органические и неорганические сульфиды, сульфиты, некоторые красители, СПАВ, азотистые основания, другие органические и неорганические соединения. Многие из этих соединений могут быть обезврежены методом низкотемпературного жидкофазного каталитического окисления кислородом воздуха.

Перспективной основой для создания катализаторов, отвечающих необходимым требованиям, являются волокнистые материалы [1]. Волокна легки, прочны, позволяют создавать самые разнообразные тканые, трикотажные и нетканые формы. Как основа для катализатора целесообразны, в частности, объемные трикотажные сетки с регулярной структурой [2]. Подобные материалы легко создаются на типовом текстильном оборудовании, удобны в монтаже и эксплуатации, способствуют интенсификации гидродинамических режимов, тепло- и массообменных процессов в аппаратах.

Одним из вариантов может быть трикотажный материал, состоящий из инертных прочных полипропиленовых монопнитей, в качестве каркаса, модифицированных полиакрилонитрильных (ПАН) комплексных нитей. Модификация, с целью придания полотну каталитических свойств, заключалась [3] в обработке волокнистого мате-

риала водными растворами: солей гидразина и гидроксилamina при повышенной температуре и соли металла переменной валентности. Взаимодействие нитрильных групп ПАН с гидразином и гидроксилaminом приводит к образованию азот- и кислородсодержащих групп кислого и основного характера, способных присоединять ионы переходных металлов и прочно удерживать их за счет солевых связей и комплексообразования. При этом материал приобретает каталитические свойства в различных жидкофазных окислительно-восстановительных реакциях [4...7]. Кроме того, присоединение гидразина к нитрильным группам приводит к образованию межмолекулярных сшивок, способствующих повышению стойкости материала к воздействию различных агрессивных сред и высоких температур. Для исследования скорости каталитического окисления на волокнистом катализаторе в качестве тестовых в работе были выбраны следующие реакции:

– окисление аминокислоты цистеина в цистин кислородом воздуха в 0,03М растворе, содержащем кроме этого 1 моль/л карбоната натрия для создания буферной щелочной (рН=10,5) среды;

– разложение пероксида водорода в 0,1М водном растворе (рН = 7);

– обесцвечивание антрахинонового красителя кислотный синий 45 в водном растворе с концентрацией 10 мг/л (рН = 3), соответствующей концентрации сточных вод красильно-отделочных предприятий, с окислителем пероксидом водорода.

Окислительные процессы изучались в проточном барботажном реакторе при соотношении каталитического материала к объему жидкости 1:10 при прочих равных условиях.

При изучении влияния состава модифицирующего раствора, температуры и времени модификации замечено, что в зависимости от условий реакции можно получать образцы различной степени сшивки, что сказывается на механических свойствах ПАН волокон, уменьшении длины ПАН нити при модификации, прочности связи полимер – металл и каталитической активности. При этом происходит усадка волокна, тем большая, чем более жесткие условия модификации. Одним из параметров, который может характеризовать степень межмолекулярной сшивки, является степень уменьшения длины ПАН нити при гидразингидратной обработке ($\alpha = \ell_{исх} / \ell_{кон}$, где $\ell_{исх}$, $\ell_{кон}$ – длина ПАН нити до обработки и после), поэтому он использован в качестве характеристики степени сшитости полимера. Прочность связи полимер – металл оценивалась путем выдерживания образца в 0,1 н растворе H_2SO_4 в течение суток при $30^\circ C$. Количество металла (К), оставшегося на волокне в долях от исходного количества, использовалось как характеристика прочности закрепления металла на волокне.

Были изготовлены пять образцов материала с разной степенью межмолекулярной сшитости, содержащие в качестве каталитически активного компонента ионы трехвалентного железа в количестве 0,9 ммоль Fe^{3+} /грамм волокна.

Зависимость скоростей каталитических реакций (W) окисления цистеина, разложения пероксида, окисления красителя и прочности закрепления металла на волокне от степени уменьшения (α) показана на рис. 1 (зависимость свойств волокнистого катализатора от степени уменьшения длины волокна при модификации, где 1 – количество металла на волокне; 2 – скорость разложения пероксида; 3 – скорость окисления цистеина; 4 – скорость окисления красителя).

Полученные данные свидетельствуют, что, вероятно, с ростом количества азотсодержащих групп на волокне (и соответственно с ростом степени сшитости и линейной усадки) каталитическая активность образцов возрастает.

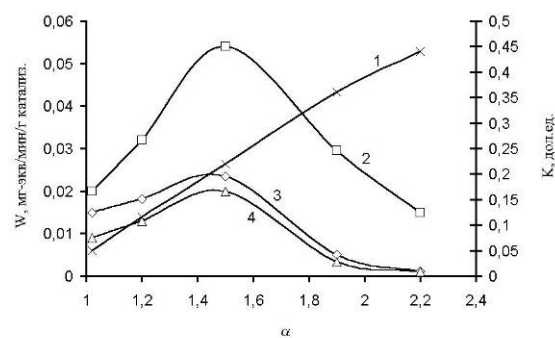


Рис. 1

Далее по мере возрастания межмолекулярных сшивок затрудняется проникновение субстрата в поры катализатора и, как следствие, каталитическая активность падает. Прочность закрепления ионов металла при этом возрастает за счет блокирования его в порах материала, но такие ионы металла мало доступны для реагентов, поэтому каталитическая активность образцов, модифицированных в более жестких условиях, уменьшается.

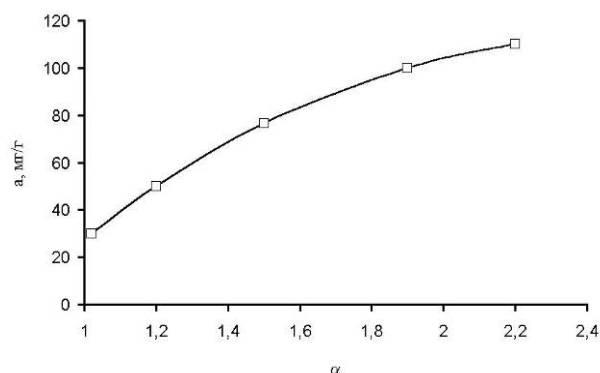


Рис. 2

Известно, что начальной стадией процесса катализа является сорбция субстрата на волокне. Поэтому представляет интерес величина сорбционной емкости красителя на волокнистом катализаторе. На рис. 2 (сорбционная емкость образцов катализатора по красителю кислотный синий 45) показана предельная сорбционная емкость (а), полученных образцов по красителю кислотный синий 45.

Из рисунка видно, что увеличение межмолекулярных сшивок ведет к росту сорбционной емкости ПАН волокна.

Таким образом, найдены условия, позволяющие на основе полиакрилонитрильных нитей получать эффективные каталитические системы для очистки сточных вод и газовых примесей от многих токсичных компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Исследован объемный трикотажный волокнистый материал, содержащий в своем составе полиакрилонитрильные комплексные нити с ионами Fe^{3+} , обладающие каталитической активностью.

2. Установлено влияние межмолекулярных сшивок ПАН волокна азотсодержащими основаниями гидразином и гидроксиламином на каталитическую активность, стабильность и механическую прочность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витковская Р.Ф. и др. // Химические волокна. – № 3, 2003. С.26...29.
2. Kiwi-Minsker L. //Chimia – № 56 (4), 2002. P.159...163.
3. Пат. 2346569 UK, INT CL7 B 01 Y 35/06. Способ получения волокнистого катализатора / R.G. Linford (UK), R.H. Dahm (UK), K.D. Huddersman (UK), Р.Ф. Витковская (РФ) и др. – № 9930781.1 – заявл. 30.12.1998; опубл. 30.12.99.– Выдан патент 2002. – 3 р.
4. Копылова В. Д. Ионитные комплексы в катализе. – М.: Химия, 1987.
5. Полянский Н.Г. Иониты и катализ. – М.: Знание, 1976.
6. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. – М.: Химия, 1973.
7. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. – М.: Наука, 1988.

Рекомендована кафедрой инженерной химии и промышленной экологии. Поступила 25.12.06.