

А. Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук,
О.А. Алисиенок, ст. преп., канд. хим. наук,
А. В. Дубина, мл. науч. сотр.
man@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ФОТОКАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ И ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

В настоящее время модифицирование диоксида титана катионными и анионными допантами является наиболее действенным способом расширения спектра поглощения и улучшения фотокаталитических свойств. При катионном допировании используют катионы редкоземельных, благородных и переходных металлов, допирование которыми позволяет существенно расширить спектр поглощения диоксида титана, увеличить окислительный потенциал образующихся радикалов, и повысить квантовую эффективность за счет снижения степени рекомбинации электронов и дырок. Образцы диоксида титана, допированные неметаллическими элементами, демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в видимой и УФ-области солнечного спектра, причем наиболее часто используемыми неметаллическими допантами являются азот, фтор, фосфор. Наноразмерный диоксид титана является еще более фотокаталитически активным, поскольку в этом случае активизируются поверхностные процессы. Сохранить развитую удельную поверхность диоксида титана при термообработке удается за счет введения модифицирующих компонентов, существенно влияющих на протекание структурно-фазовых превращений [1], а также путем формирования нанодисперсных слоев диоксида титана на частицах, обладающих высокой удельной поверхностью и межчастичной пористостью [2].

Актуальность данных исследований обусловлена необходимостью очистки сточных вод ряда предприятий от органических соединений, в частности вод, которые содержат: 1,0–5,0 г/дм³ формальдегида, 50,0–80,0 г/дм³ компонентов карбамидо-формальдегидных смол (КФС), химическое потребление кислорода (ХПК) составляет 15,0–60,0 г О₂/дм³. Особенности такой очистки связаны с нестабильным составом сточных вод, отложением продуктов конденсации КФС на стенках емкостей и трубопроводов, изменением концентрации формальдегида в широких пределах в течение непродолжительного времени. Большинство клеевых составов, которые используются в производстве фанеры ДСП, МДФ, мебельных щитов получают из

КФС. В Республике Беларусь КФС составляют около 80% всех производимых аминсмов, в частности, в 2013 г произведено около 43 тыс. т КФС.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию фотокаталитической активности индивидуального наноразмерного диоксида титана, полученного золь-гель методом из растворов тетрахлорида титана, и слоев наноразмерного диоксида титана, сформированных на частицах диоксида кремния, модифицированного катионами (Al^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+}) и неметаллическими элементами (F, N, P). Диоксид титана получали золь-гель методом, модифицирующий компонент (соли Al, Ce, Nd, H_3PO_4) вводили в золь TiO_2 , что при последующей термообработке предполагает возможность протекания гетеровалентного замещения ионов титана трехвалентными ионами металлов с образованием носителей зарядов. Формирование композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » происходило путем электростатического взаимодействия микросферических частиц ядра диоксида кремния с частицами золя диоксида титана, характеризующихся различными размерами и зарядами. Частицы золя диоксида титана размером 10–20 нм, имеющие в области значений pH < 6 положительный заряд, притягивались к большим (300–500 нм) отрицательно заряженным частицам диоксида кремния. Анионное допирование слоев нанодисперсного диоксида титана в композите проводили, вводя на заключительной стадии синтеза растворы фторида и гексафторсиликата аммония в гидратированный продукт перед сушкой. Фотокаталитическую активность оценивали в реакции разложения красителя Родамина FL–BM, используемого в текстильной промышленности, при массовом соотношении (TiO_2 в фотокатализаторе)/краситель=6 и модельных растворов формальдегида.

Согласно результатам, приведенным на рисунке 1, для нанодисперсного диоксида титана, обладающего после термообработки при 700–800°C удельной поверхностью 90–120 м²/г и размером кристаллитов анатаза 10–15 нм, наиболее эффективным модификатором оказался катион Al^{3+} при содержании 3,5 мол. % по отношению к TiO_2 . Анионное допирование слоев диоксида титана в композите «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » фосфором позволяет существенно улучшить его фотокаталитическую активность (рисунок 2).

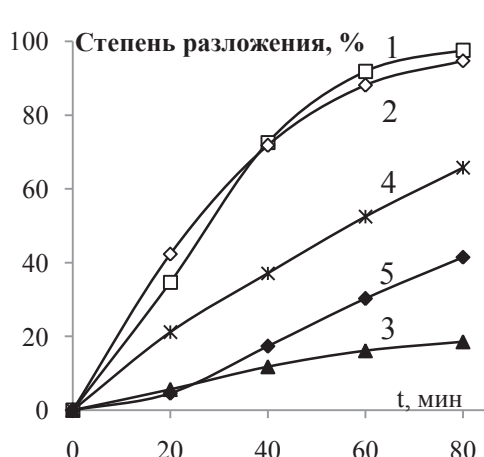


Рисунок 1 – Зависимость степени разложения Родамина FL–BM от времени обработки УФ- излучением в присутствии TiO_2 с различными добавками (Т обработки ФК 700 °C):

1 – Al_2O_3 ; 2 – P_2O_5 ; 3 – Ce_2O_3 ;
4 – Nd_2O_3 (600 °C); 5 – без модификатора

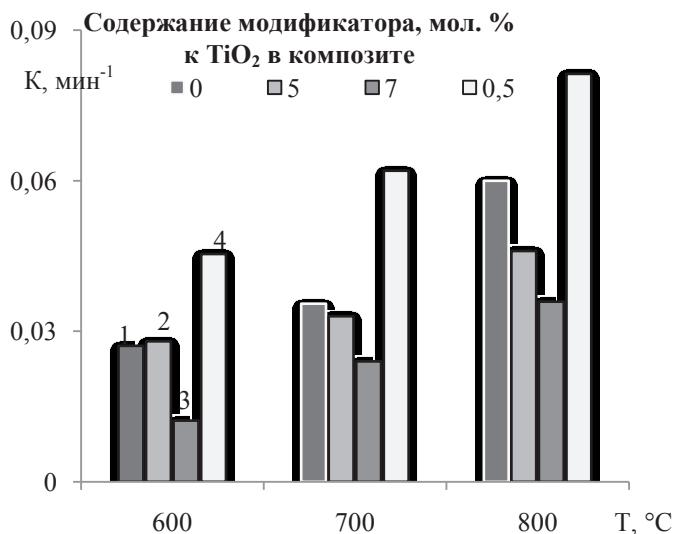


Рисунок 2 – Зависимость констант разложения Родамина FL–BM от температуры для образцов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », содержащих разное количество модификатора:

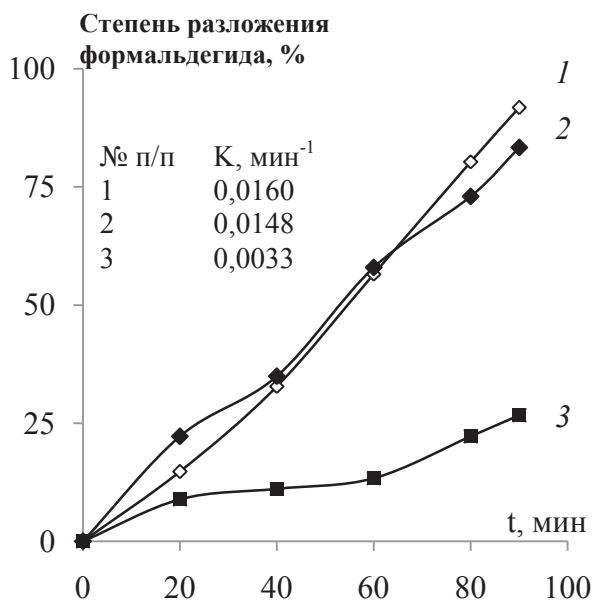
1 – без модификатора; 2, 3 – Al_2O_3 ;
4 – P_2O_5 (активирующее УФ-излучение)

Таблица – Результаты фотокаталитического разложения красителя Родамина FL–BM под действием УФ (№№1–3) и солнечного света (№№ 4–6) в присутствии композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », модифицированного анионными допантами (Т прокалки = 800 °C)

№ п/п	Модификатор	Количество, мас. %	Константа скорости разложения, мин^{-1}	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	–	–	0,0353	80–115
2	NH_4F	6–20	0,047	59–63
3	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	10–20	0,0508	26–31
4	–	–	0,00013	80–115
5	NH_4F	6–20	0,00028	59–63
6	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	10–20	0,00035	26–31

Введение в качестве источника анионных допантов растворов фторида и гексафторисиликата аммония на заключительной стадии синтеза композита позволило увеличить константу скорости разложения Родамина FL–BM в 1,3 раза при использовании УФ-излучения и в 3 раза при протекании фотокаталитической реакции в условиях естественного освещения (таблица). Это может быть связано с позитив-

ным влиянием фтора на кристаллизацию TiO_2 и изменением ширины запрещенной зоны диоксида титана при модификации азотом.



рН среды: 1 – 10; 2, 3 – 7.
Соотношение катализатор/формальдегид:
1 – 1,23; 2 – 1,19; 3 – 0

Рисунок 3 – Зависимость степени разложения формальдегида от времени

На рисунке 3 приведены кинетические зависимости фотокаталитического разложения формальдегида в модельных растворах при начальной концентрации 0,132 г/л. Доза УФ-облучения в зависимости от времени экспозиции находилась в диапазоне 0,15–10,8 Дж/см². В качестве фотокатализатора использовали композит «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », имеющий $S_{\text{уд}} = 132 \text{ м}^2/\text{г}$, содержащий 27,2 мас.% TiO_2 , в присутствии которого константа скорости разложения увеличилась в 4–5 раз. Остаточная концентрация

формальдегида после 90 мин обработки не превышала 10 мг/л, что позволяет сбрасывать воду в канализацию или направлять на повторное использование в водооборотный цикл.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Мурашкевич, А. Н. Физико-химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов / А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский и др. // Коллоид. жур. – 2014. – Т.76, №4. – С.506–512.
- 2 Мурашкевич, А. Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А. Н.Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский // Кин. и кат. – 2011. – Т. 52, №6. – С. 830–837.