

ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

Г.Г. Михайлов, Т.М. Лонзингер, А.Г. Морозова, В.А. Скотников

Разработаны методы получения фотокаталитического покрытия на основе оксидов титана на ценосферах с использованием активированного пирогидролита хлорида титана на поверхности, аппретированной неорганическими полимерами. Показано, что эффективность фотокаталитического воздействия на органические загрязнители воды опытных образцов ценосфер превосходит известные решения при уменьшенной в четыре раза по сравнению с используемыми концентрациями ценосфер. Присутствие на поверхности воды ценосфер с фотокаталитическим покрытием существенно ускоряет процесс минерализации нефтепродуктов под воздействием ультрафиолетового излучения.

Ключевые слова: фотокаталитическое покрытие, ценосферы, аппретирование, неорганические полимеры, минерализация нефтепродуктов, очистка воды.

Введение

Фотокаталитическое окисление – один из наиболее новых методов, используемых для удаления органических загрязнителей из воды и ее обеззараживания. Метод относится к деструктивным способам очистки, но не требует специально приготовленных окислителей. Окисление происходит за счет растворенного в воде кислорода воздуха. В отличие от существующих в настоящее время деструктивных методов очистки воды с применением сильных и нежелательных для выброса в окружающую среду окислителей типа хлора и озона фотокаталитический подход оказывается более безопасным. Используемые в технологии водоподготовки сорбция, фильтрация, осмос, флотация и т.д. главным образом перемещают загрязнители с одного объекта на другой, а не удаляют их полностью. Фотокатализ является экологически чистым, так как при его использовании не остается требующих захоронения, обезвреживания или утилизации отходов, отсутствуют выделения в атмосферу токсичных газов, таких как хлор и озон [1, 2]. С экономической точки зрения фотокатализ практически на равных может конкурировать с самыми дешевыми сорбционными методами очистки [3, 4].

В зарубежной практике известно использование ценосфер в качестве носителей фотокаталитического покрытия в установках для очистки воды от органических загрязнений [5, 6]. В процессах очистки воды и воздуха от органических примесей в качестве фотокатализатора используются исключительно оксиды титана. На поверхности оксида титана могут быть окислены (минерализованы) до CO_2 и H_2O практически любые органические соединения.

В гетерогенном фотокатализе давно признана важность роли координационной ненасыщенности поверхностных атомов (центров) [7]. Существует огромное множество примеров тому, что нанесенные системы значительно более активны, нежели массивные оксиды. Как правило, нанесенные оксидные системы представляют собой инертные или малоактивные подложки (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 и др.), содержащие частицы или отдельные ионы переходных металлов. В нанесенных системах примесные атомы (ионы) обычно хорошо диспергированы на поверхности носителя и не образуют поверхностной фазы оксида. Одними из первых на пути моделирования фотокатализаторов с помощью нанесенных оксидных систем были работы Ляшенко [8]. В этих экспериментах использовали реакцию взаимодействия силановых групп кремнезема (силикагеля) с растворами в четыреххлористом углероде хлоридами титана и олова, после чего следовала обработка парами воды. Примененный способ синтеза назвали методом химической прививки титана (или олова) к силикагелю. Из результатов проведенных работ был сделан важный вывод, что нанесенные оксидные системы проявляют активность в фотокаталитических реакциях окисления углеводородов. При этом предполагалось, что нанесенные ионы переходных металлов находятся на поверхности в весьма малых количествах (0,1–2 мас. %) и что их фотокаталитическая актив-

ность в реакциях окисления углеводов определяется процессами поглощения и обмена энергией в пределах одного локального каталитического центра.

В работах [5–13] рассматриваются способы получения пленок TiO_2 на поверхности полых ценосфер, представляющих собой золу-унос, образующуюся при сжигании топлива. Общепринятым способом получения пленок фотокатализатора являются золь-гель технологии. Золь TiO_2 на поверхности ценосфер получают путем частичного гидролиза и поликонденсации спиртового раствора тетрабутила титана. Для получения прочных пленок поверхность ценосфер, как правило, аппретируют этилсиликатом. Полученные пленки подвергают сушке и обжигу при температурах, не превышающих 650°C . Золь-гель технология является трудоемкой, сопряжена с использованием токсичных органических реагентов. Другие способы получения фотокатализатора с использованием ценосфер в качестве носителя в мировой практике не используются.

Цель работы: исследование и разработка химических и технологических приёмов получения гранулированного фотокатализатора для очистки сточных и питьевых вод от органических загрязнений.

Задачи работы: исследование химических и технологических приёмов, позволяющих наносить фотокатализатор на гладкую стекловидную поверхность ценосфер; разработка составов аппретирующих покрытий, прочно удерживающих фотокатализатор на поверхности ценосфер с сохранением низкой плотности товарного продукта ($0,7\text{--}0,8\text{ кг/м}^3$); проведение исследований физико-химических характеристик фотокаталитического покрытия на ценосферах, исследование эксплуатационных показателей ценосфер с фотокаталитическим покрытием при очистке воды от нефтепродуктов.

Методика исследования

Исследование структуры и состава фотокаталитического покрытия на ценосферах проводили методами электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе JEOL JSM 6460 LV. Фотокаталитический эффект оценивали на лабораторной установке с лампой ДРБ 841 (ТУ 16535659), позволяющей получать ультрафиолетовое излучение с длиной волны $203\text{--}315\text{ нм}$ на примере разложения редокс-индикатора метиленового голубого ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией $0,15\%$.

Методика проведения эксперимента включала в себя приготовление рабочего раствора метиленового голубого, который в количестве 50 мл помещали в чашки Петри. Затем в раствор добавляли $1,44\text{ мас. \%}$ опытных образцов ценосфер с фотокаталитическим покрытием. Количество ценосфер было снижено в 4 раза по сравнению с аналогичными методиками, где обычно используется 6% -ная концентрация катализатора, то есть испытания проводились в более жёстких условиях. Для изучения кинетики разложения метиленового голубого через определённые промежутки времени отбирали пробы раствора из чашек Петри и анализировали интенсивность окраски методом фотоколориметрического анализа на фотоэлектроколориметре КФК-2-УХЛ 4.2.

Эксплуатационные свойства опытных образцов ценосфер с фотокаталитическим покрытием исследовали при разложении сложных органических соединений, которые являются наиболее трудноудаляемыми загрязнителями сточных и питьевых вод. В качестве объекта исследования использовали плёнку дизельного топлива на поверхности воды. В чашки Петри заливали 50 мл воды и $0,5\text{ мл}$ топлива, которое в начале эксперимента плёнкой темно-коричневого цвета покрывало всю поверхность воды. Плёнку облучали в течение заданных промежутков времени ультрафиолетовым излучением с длиной волны $203\text{--}315\text{ нм}$ на лабораторной установке. В качестве контролируемого параметра использовали результаты измерения площади плёнок топлива на поверхности воды, рассчитанные в программе Universal desktop ruler v.3.6.3481 (trial version).

Результаты и обсуждение

Анализ литературных источников показал, что основные затруднения при нанесении фотокаталитического покрытия связаны с подготовкой поверхности образца.

На рис. 1 приведён внешний вид исходной и покрытой ценосферы, а в табл. 1 химический состав её поверхности.

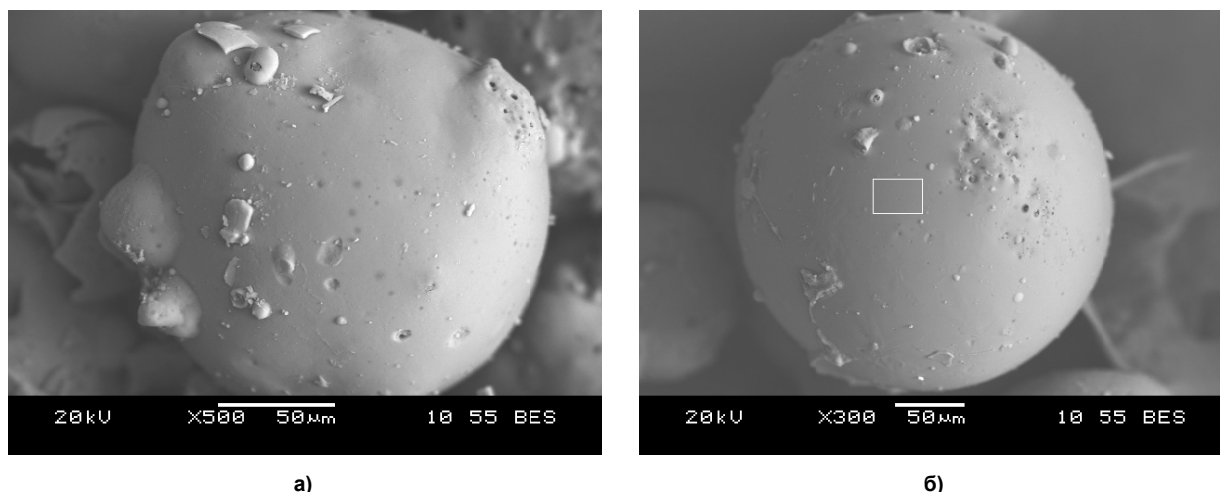


Рис. 1. Внешний вид «чистой» поверхности ценосфер (а) и внешний вид поверхности ценосфер при прямом нанесении анатаза на поверхность (б)

Таблица 1

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	O	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Сумма
Содержание элемента, мас. % (рис. 1, а)	47,02	23,53	27,87	0,43	–	0,64	0,50	100,00
Содержание элемента, мас. % (рис. 1, б)	51,02	17,20	28,80	1,08	0,65	1,25	–	100,00

Из данных табл. 1 видно, что ценосфера состоит из алюмосиликатов с незначительными примесями оксидов титана и железа. Особенностью структуры ценосфер является твёрдая стекловидная оплавленная поверхность и высокая преимущественно закрытая пористость, поэтому насыпной вес сфер не превышает $0,6\text{--}0,7 \text{ кг/м}^3$. Данные ранее проведённых исследований показали, что для достижения фотокаталитического эффекта на поверхности материала должно содержаться не менее 1,5–2,0 % оксида титана в форме анатаза. Прямое нанесение покрытия анатаза из растворов на водной и органической основе на поверхность ценосфер неэффективно из-за особенностей структуры поверхности. На рис. 1, а представлен внешний вид ценосферы после прямого нанесения на поверхность суспензии анатаза и результаты микрорентгеноспектрального анализа состава поверхности (см. табл. 1). На поверхности сферы при прямом нанесении закреплены отдельные частицы анатаза, поэтому общее содержание титана на поверхности сферы только в 2 раза превышает исходное значение.

Увеличение и варьирование содержания анатаза на поверхности ценосфер возможно при применении специальных приёмов по активированию поверхности. Основой нового подхода к нанесению фотокатализатора на поверхность ценосфер является использование доступных и нетоксичных материалов – неорганических полимеров (силикатов и фосфатов) для создания аппретированного слоя, который при затвердевании под воздействием температурной и химической обработки закрепляется на остеклованной поверхности ценосфер и удерживает оксиды титана, полученные методом активированного пирогидролита.

Для исследования эксплуатационных свойств ценосфер с фотокаталитическим покрытием были изготовлены опытные образцы с использованием следующих химических и технологических приёмов. Первый вариант технологии основан на нанесении аппретировочного слоя силиката и последующего получения на нём анатаза методом пирогидролита из раствора солей титана. Во втором варианте в качестве аппрета использован алюмофосфат. Для сравнения выбран широко известный способ получения фотокаталитического покрытия из тетрабутилтитана по золь-гель технологии.

Методами электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа исследовали состав и структуру фотокаталитического покрытия на поверхности опытных образцов ценосфер. На рис. 2 и в табл. 2 показан внешний вид сфер и состав фотокаталитического покрытия на их поверхности.

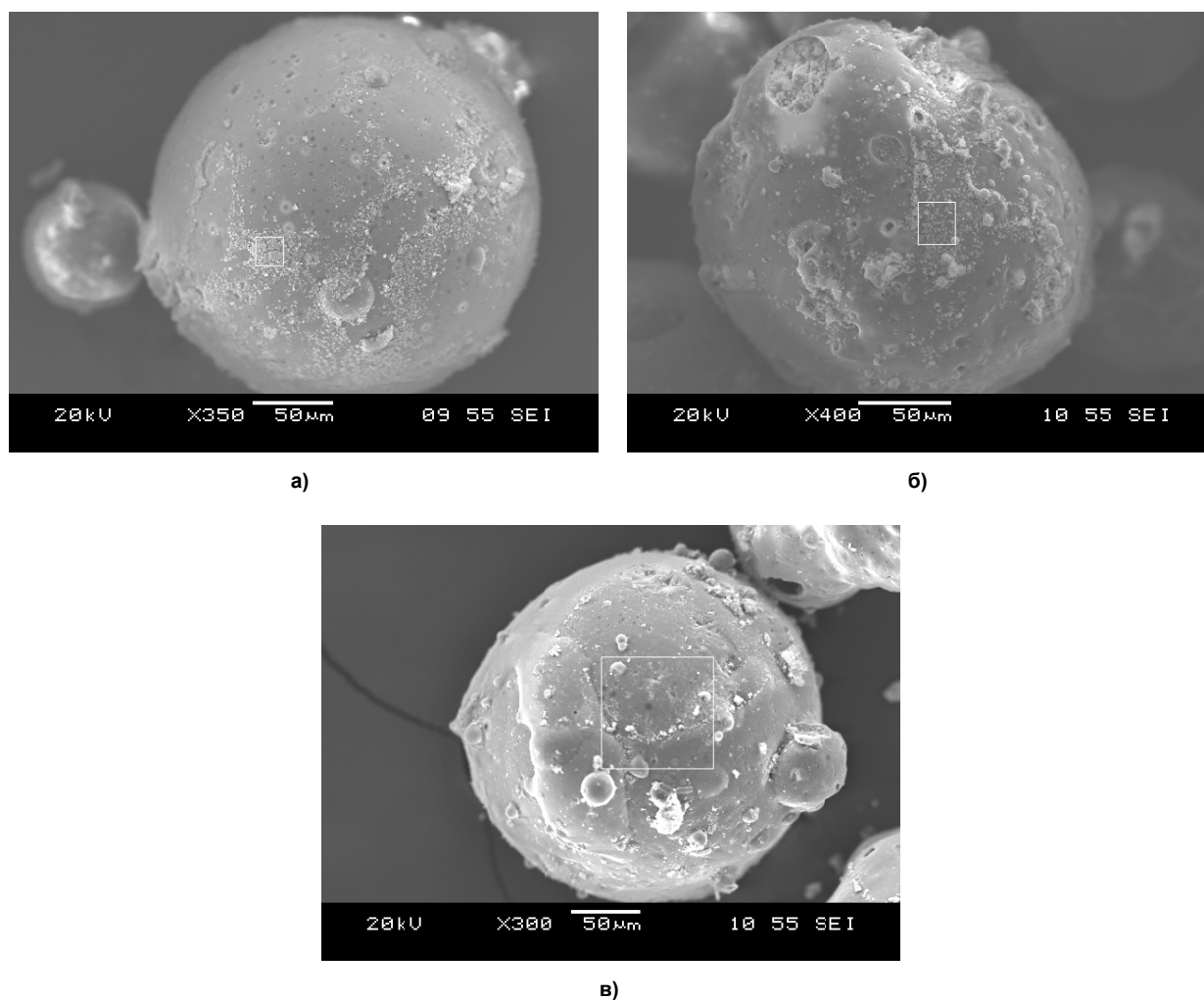


Рис. 2. Внешний вид образца ценосферы с двуслойным фотокаталитическим покрытием, изготовленного при нанесении аппретирующего слоя силиката и последующего пирогидролиза анатаза из раствора солей титана (а), с фотокаталитическим покрытием, изготовленного с использованием алюмофосфатного аппрета (б), и с фотокаталитическим покрытием, изготовленным по известной золь-гель технологии (в)

Таблица 2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Сумма
Содержание элемента, мас. % (рис. 2, а)	44,10	–	16,52	17,02	–	–	0,25	–	22,11	–	100,00
Содержание элемента, мас. % (рис. 2, б)	38,10	–	17,90	24,74	3,17	0,50	1,32	3,39	9,67	1,13	100,00
Содержание элемента, мас. % (рис. 2, в)	50,47	0,53	17,54	20,16	–	–	–	2,49	4,93	3,88	100,00

В табл. 3 приведена сравнительная характеристика фотокаталитического покрытия, полученного на ценосферах при использовании различных технологических приёмов активации поверхности.

Экспериментальные данные показывают, что содержание титана в составе оксида на поверхности ценосфер, изготовленных с использованием разработанных методов активации поверхности, соответствует или несколько превосходит результаты, полученные по известной золь-гель технологии. В фотокаталитических покрытиях анатаз сосредоточен на активных участках поверхности ценосфер, где содержание титана колеблется для первого варианта технологии в пре-

делах от 22,11 до 35,13 %, для второго 9,67–10,1 %, и для варианта сравнения 15,85–42,53 % по этому можно ожидать у опытных образцов высоких эксплуатационных характеристик.

Таблица 3

Характеристика фотокаталитического покрытия, полученного на ценосферах при использовании различных технологических приёмов

Технологические приёмы получения фотокаталитического покрытия	Содержание титана в составе оксида, мас. %		
	на поверхности ценосфер	в новообразованиях на поверхности ценосфер	на поверхности ценосфер, свободных от новообразований
Нанесение аппретирующего слоя силиката и получение на нём анатаза методом пирогидролиза из раствора солей	5,11	22,11–35,13	0,34
Использование аппрета из алюмофосфата с последующим нанесением покрытия из анатаза	4,67	9,67–10,1	0,62
Нанесение анатаза по золь-гель технологии из тетрабутилтитана	4,93	15,85–42,53	1,10

Эффективность разложения органических соединений в воде фотокатализаторами наиболее наглядно можно оценить на примере редокс-индикатора метиленового голубого. На рис. 3 представлены результаты исследования разложения метиленового голубого образцами ценосфер с фотокаталитическим покрытием. Снижение концентрации индикатора метиленового голубого при облучении ультрафиолетовым излучением складывается из суммарного воздействия ультрафиолетовых лучей и фотокаталитического воздействия ценосфер, поэтому в экспериментах для выделения влияния излучения на разложение метиленового голубого проводили измерения оптической плотности (A) исходного раствора без фотокатализатора.

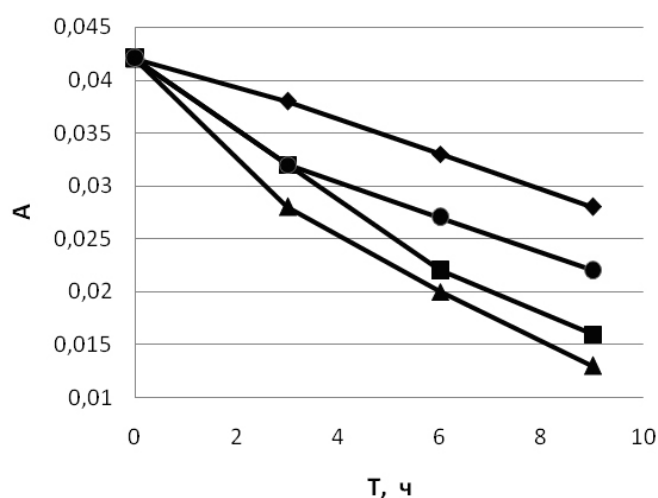


Рис. 3. Кинетика разложения метиленового голубого: 1 – нанесение аппретирующего слоя силиката и получение на нём анатаза методом пирогидролиза из раствора солей; 2 – использование аппрета из алюмофосфата с последующим нанесением покрытия из анатаза; 3 – нанесение анатаза по золь-гель технологии из тетрабутилтитана

Полученные экспериментальные данные (см. рис. 3) показывают, что фотокаталитическое покрытие на ценосферах, нанесённое с использованием разработанных приёмов, снижает оптическую плотность (A) и связанную прямо пропорционально с ней концентрацию органического индикатора – метиленового голубого на 62,5 %, что в 2 раза больше, чем для варианта ультрафиолетового облучения без фотокатализатора (снижение на 31,25 %). При воздействии контрольного образца ценосфер, изготовленного по золь-гель технологии, за 9 часов ультрафиолетового облучения достигнуто уменьшение концентрации метиленового голубого на 46,2 %, что значительно меньше, чем в присутствии на поверхности раствора опытных ценосфер.

Загрязнение питьевой и сточных вод нефтепродуктами вызывает губительные экологические последствия для живых организмов. Кинетику минерализации нефтепродуктов изучали с использованием образцов ценосфер с фотокаталитическим покрытием, наиболее интенсивно разлагающим редокс-индикатор. Экспериментальные данные, характеризующие эффективность фотокатализатора на поверхности ценосфер, по минерализации нефтепродуктов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Кинетика минерализации нефтепродуктов ценосферами с фотокаталитическим покрытием

Время работы установки, ч	Площадь плёнки топлива на поверхности воды, %		
	Образец без ценосфер	Ценосферы (вариант 1) на поверхности воды	Ценосферы (вариант 2) на поверхности воды
0	100	100	100
3	59,22	46,19	38,28
12	55,73	37,96	31,07

Данные табл. 4 позволяют сделать вывод, что фотокаталитическое покрытие на ценосферах, нанесённое по разработанной технологии, существенно ускоряет процесс минерализации нефтепродуктов под воздействием ультрафиолетового излучения.

Выводы

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что эффективность фотокаталитического воздействия на органические загрязнители воды ценосфер, покрытие на которые нанесено с использованием новых разработанных авторами технологических приёмов, соответствует, а в некоторых вариантах и превосходит известные, при этом количество ценосфер в водном растворе в 4 раза меньше общепринятых концентраций. Получено фотокаталитическое покрытие на основе оксидов титана на поверхности ценосфер, применены новые методы активированного пиролизиса хлорида титана на аппретированной неорганическими полимерами поверхности. Новые технологические приёмы в отличие от известных золь-гель технологий менее трудоёмки и не требуют использования дефицитных материалов.

Научная новизна разработки подтверждена патентом на полезную модель «Фотокаталитический элемент» №115686 от 02.11.2011г.

Литература

1. Артемьев, Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1999. – 304 с.
2. Воронов, А.В. Гетерогенная фотокаталитическая окислительная деструкция углеводсодержащих соединений на чистом и платинированном диоксиде титана: дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Воронов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2009.
3. Ollis, D.F. Photocatalysis Fundamentals and Applications / D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone. – New York: Wiley, 1989.
4. Mills, A. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis / A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley // Chem Soc. Rv. – 1993. – P. 417.
5. Chen, Shufu. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ beads by sunlight / Shufu Chen, Gengyu Cao // Solar Energy. – July 2005. – Vol. 79, iss. 1. – P. 1–9.
6. Novel photocatalytic reactor for degradation of DDT in water and its optimization model / Weihai Pang, Nai-yun Gao, Yang Deng, Yu-lin Tang // Journal of Zhejiang University. Science A. – Springer Journals – may 1, 2009. – Vol. 10, No. 5.
7. Савинов, Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е.Н. Савинов // Сороковский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 52–56.
8. Шелимов, Б.Н. Фотохимические процессы на поверхности нанесенных оксидных систем / Б.Н. Шелимов, В.Б. Казанский. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 109–137.
9. Surolia, Praveen K. TiO_2 -Coated Cenospheres as Catalysts for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *p*-Nitroaniline, *n*-Decane, and *n*-Tridecane under Solar Irradiation / Praveen K. Surolia, Rajesh J. Tayade, and Raksh V. Jasra // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – Vol. 49, iss. 19. – P. 8908–8919.
10. Photocatalytic thin films of TiO_2 formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor / M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paolo et al. // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 3802–3807.
11. Preparatio and characterization of Fe^{3+} -doped TiO_2 on fly ash cenosphere for photocatalytic application / Wang Bing, Li Qin, Wang Wei et al. // Applied Surface Science. – February 2011. – Vol. 257, iss. 8. – P. 3473–3479.

12. Chen, Shufu. Study on the photocatalytic oxidation of NO_2^- ions using TiO_2 beads as a photocatalyst / Shufu Chen, Gengyu Cao // Desalination. – 2006. – Vol. 194. – P. 127–134.

13. Chen, Shufu. Photocatalytic oxidation of nitrite by sunlight using TiO_2 supported on hollow glass microbeads / Shufu Chen, Gengyu Cao // Solar Energy. – July 2002. – Vol. 73, iss. 1. – P. 15–21.

Поступила в редакцию 11 июля 2012 г.

CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL MEANS OF PHOTOCATALYTIC COATING PRODUCTION

Methods of producing titanium oxide based photocatalytic coating for cenospheres have been developed using activated pyrohydrolysis of titanium chloride on a surface glazed with inorganic polymers. It has been proven that the efficiency of photocatalytic impact on organic water pollutants in prototype cenosphere models is greater than that of the known models while the prototype cenospheres concentration is four times less than that of the models currently in use. The presence of cenospheres with photocatalytic coating on the water surface substantially accelerates the process of petroleum products mineralization under ultraviolet radiation.

Keywords: photocatalytic coating, cenospheres, glazing, inorganic polymers, petroleum products mineralization, water purification.

Mikhailov Gennady Georgievich – Dr. Sc. (Technical), Professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Михайлов Геннадий Георгиевич – профессор, доктор технических наук, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: l2g@mail.ru

Lonzinger Tatyana Moprovna – PhD (Technical), Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Лонзингер Татьяна Модровна – кандидат технических наук, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: l2g@mail.ru

Morozova Alla Georgievna – PhD (Chemistry), Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Морозова Алла Георгиевна – кандидат химических наук, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: labchim@mail.ru

Skotnikov Vadim Anatolievich – junior researcher, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Скотников Вадим Анатольевич – младший научный сотрудник, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: v7690@mail.ru