

На правах рукописи

ИЩЕНКО ВЕРА ВИТАЛЬЕВНА

РГБ



15

СОЗДАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
ДЕСТРУКЦИИ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В
СТОЧНЫХ ВОДАХ

Специальность 05.17.15 – Технология химических волокон и пленок

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2000

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна и университете De Montfort (Великобритания)

Научный руководитель: заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор технических наук, профессор Терещенко Леонид Яковлевич

Научный консультант: кандидат технических наук, доцент Витковская Раиса Федоровна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор Фридман Леонид Израилевич; кандидат технических наук, доцент Ананьева Тамара Алексеевна

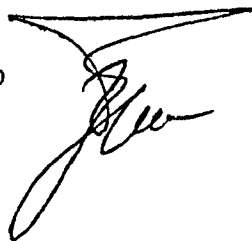
Ведущая организация: ОАО 'Невская Мануфактура', г. Санкт - Петербург

Защита состоится 29 июня 2000 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 063.67.01 в Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



Рудин А.Е

М 305.033.094

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Известно, что основная масса воды, потребляемая предприятиями текстильной промышленности, приходится на долю красильно-отделочных производств (ОП). По целому ряду показателей сточные воды этих производств не удовлетворяют требованиям приема стоков в городскую систему канализации.

Основной вклад в экологическую нагрузку на стоки дает незафиксированная часть красителей, среди которых выделяются два основных класса: азо- и антрахиноновые, отличающиеся высокой токсичностью и стойкостью к биоразложению. В большинстве стран не разрешается сбрасывать окрашенные сточные воды в муниципальную канализационную сеть или напрямую в водосмы. Поэтому удаление окраски (обесцвечивание) сточных вод является одной из важных проблем красильно-отделочных производств перед сбросом стоков на городские очистные сооружения.

Наряду с органическими красителями, опасными токсикантами для окружающей среды являются фенолы, которые содержатся не только в сточных водах красильно-отделочных производств, но и в стоках нефтяной, коксохимической, целлюлозно-бумажной промышленности, производствах полимерных материалов. В большинстве случаев фенолы, как и красители, являются биологически трудно разлагаемыми веществами, а определенные соединения (хлорированные фенолы) особо пагубно влияют на микроорганизмы, входящие в состав активного ила.

Методы, направленные на решение проблем очистки сточных вод от указанных органических соединений (процессы флотации, адсорбции, электролиза и др.) требуют совершенствования, ввиду недостаточной их эффективности, высоких затрат энергии и реагентов, не обеспечивают при этом требуемый уровень очистки стоков.

Перспективным, на наш взгляд, представляется разработка деструктивных методов очистки сточных вод, базирующихся на глубоких превращениях органических загрязнений в результате окислительных процессов с использованием катализаторов волокнистой структуры на основе модифицированной ПАН комплексной нити,

содержащей ионы металлов переменной валентности, работающих во внешнедиффузионной области.

Работа выполнена в рамках программы мин. обр. РФ 'Лентек 10', программы 'Перспективные материалы текстильной и легкой промышленности', совместных научно-исследовательских работ с Университетом De Montfort (Великобритания). Руководитель с английской стороны - доктор Кэтрин Хаддерсман. Предварительные результаты работы были отмечены следующими грантами: для студентов, аспирантов и молодых ученых в области технических наук, мин. обр. РФ 'Исследование и оценка свойств низкотемпературных объемных волокнистых катализаторов'.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы было создание катализаторов волокнистой структуры для деструкции красителей и фенолов применительно к технологии очистки сточных вод красильно-отделочного производства.

В соответствие с целью диссертационной работы были определены следующие задачи:

- разработка принципиальных основ технологии гетерогенных катализаторов волокнистой структуры, содержащих ионы металлов переменной валентности для осуществления окислительной деструкции красителей и фенолов в сточных водах красильно-отделочных производств текстиля;
- исследование физико-химических и технологических условий модификации ПАН волокна, влияния вида и сочетания металлов на активность и свойства катализаторов, выбор рациональных условий синтеза;
- разработка текстильной структуры катализатора, обладающей рациональными гидродинамическими характеристиками;
- определение оптимальных условий деструкции красителей и фенола на волокнистых катализаторах;
- исследование деструкции красителей в реальных сточных водах;
- поиск возможностей и условий локальной очистки промывных и сточных вод с организацией водооборота.

Объекты и методы исследования В данной диссертационной работе объектами исследования явились: промышленная ПАН комплексная нить, мононити которой были сформованы по роданидному способу из тройного сополимера акрилонитрила (92,3%), метилакрилата (6,2%) и итаконовой кислоты (1,5%); соли металлов переменной валентности (FeCl_3 , CuSO_4 , NiSO_4 , CoCl_2); водные растворы антрахиноновых красителей - кислотного синего 45, натурального красного 4 и фенола. Исследования строения и структуры катализаторов проводили методами ИК- и фотоэлектронной спектроскопии, электронной и оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа -EXAFS-спектроскопии, рентгено-флуоресценции, потенциометрического титрования, методом БЭТ. Исследование каталитической деструкции и идентификацию продуктов разложения красителей и фенола проводили методами УФ-спектроскопии, ЯМР, тонкослойной и жидкостной хроматографии.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- разработан способ получения катализатора волокнистой структуры на основе ПАН комплексной нити и предложен низкотемпературный метод каталитической деструкции красителей и фенолов в сточных водах красильно-отделочного производства;
- методами электронной и оптической микроскопии показано, что распределение и закрепление металла переменной валентности как на одиночном волокне, так и на комплексной нити модифицированного ПАН происходит на внешней поверхности, что должно способствовать протеканию катализа во внешнедиффузионной области;
- методом EXAFS-спектроскопии определено ближайшее соседнее окружение поглощающих атомов относительно металла;
- разработана текстильная структура, состоящая из инертной полипропиленовой мононити (каркаса) с вплетенной модифицированной ПАН комплексной нитью, содержащей ионы металлов переменной валентности (катализатором), позволяющая проводить катализ во внешнедиффузионной области в интенсивном гидродинамическом режиме;
- изучены физико-химические и технологические условия деструкции антрахиноновых красителей и фенола на катализаторах волокнистой структуры;

• впервые доказано методами УФ-спектроскопии, ЯМР, тонкослойной и жидкостной хроматографии, что процесс каталитического окисления антрахиноновых красителей и фенола, при использовании Fe^{3+} -содержащего катализатора, пероксида водорода и кислорода воздуха приводит к глубокой и необратимой деструкции вышеуказанных соединений с раскрытием ароматических колец и образованием нетоксичных биологически легкоокисляемых продуктов распада.

Практическая ценность работы. Промышленные испытания реальных сточных вод со стадии крашения текстильной фабрики 'William Baker Ltd' (Великобритания) методом окислительной каталитической деструкции полностью подтвердили результаты расчетов и лабораторных исследований и показали высокую эффективность разработанного метода. очистки На основании полученных результатов даны рекомендации по внедрению локальной каталитической очистки стоков красильно-отделочных производств с организацией оборотного водопользования на текстильных предприятиях.

Реализация работы в промышленности. Разработанный метод каталитической деструкции сточных вод красильно-отделочного производства от токсичных органических соединений с использованием катализаторов волокнистой структуры, прошел успешные испытания на текстильной фабрике 'William Baker Ltd' (Великобритания) на стадии крашения текстильных материалов, что подтверждено актом производственных испытаний.

Апробация материалов диссертационной работы проведена на Всероссийской научно-практической конференции офицеров и ППС '200 лет служения России' (Санкт - Петербург, 1998); I Всероссийской научной конференции 'Физика, химия процессов переработки полимеров' (Иваново, 1999); международных научно-практических конференциях: 'Техника и технология экологически чистых химических производств' (Москва, 1998 г.); 'Жидкофазные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии' (Иваново, 1999); Catalysis Technology 'Car Boot Sale' (г. Манчестер, Великобритания, 1998); RS Annual Conference 2000 (г. Манчестер, Великобритания, 2000); научных семинарах СПГУТД.

Публикации. По результатам работы опубликовано 10 печатных работ, в т.ч. патент на изобретение № 2145653 от 20.02.2000.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из четырех глав, выводов к каждой главе, общих выводов, списка использованных информационных источников и приложений. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков, 35 таблиц и список источников из 135 наименований.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние основных физико-химических и технологических параметров модификации ПАН комплексной нити на прочность закрепления металла на ней и каталитическую активность с целью создания волокнистого катализатора.
2. Результаты исследования поверхности волокнистых катализаторов.
3. Результаты исследования каталитической деструкции органических соединений на катализаторах волокнистой структуры.
4. Принципиальная схема каталитического обезвреживания сточных вод красильно-отделочного производства со стадии крашения с организацией системы оборотного водопользования.

Содержание работы.

В первой главе рассмотрено современное состояние проблемы очистки сточных вод текстильной промышленности.

Выявлены основные источники образования токсичных органических загрязнений сточных вод красильно-отделочных производств. В сточных водах стадии крашения образуется сложная смесь продуктов, среди которых особого внимания заслуживают азо- и антрахиноновые красители, как наиболее токсичные органические вещества и биологически трудно разлагаемые.

Наряду с органическими красителями, опасным токсикантом для окружающей среды является фенол, характеризующийся исключительно низким значением предельно-допустимой концентрации (ПДК) в водах, равной 0,001 мг/л. Многие фенольные соединения являются токсичными для микроорганизмов, входящих в состав активного ила.

Используемые методы очистки сточных вод от указанных соединений не позволяют достичь желаемой эффективности, отличаются высокой стоимостью, сложностью аппаратного оформления, образованием вторичных загрязнений, трудностью их утилизации, высокими реагентными расходами. Поэтому актуальны исследования по поиску высокоэффективных методов обработки стоков красильно-отделочных

производство, приводящих к глубокой деструкции токсичных органических ингредиентов, снижению энергетических и реагентных расходов, капитальных затрат, повторному использованию очищенных вод в технологических процессах.

Перспективным, в этом плане, представляется использование метода окислительной деструкции органических соединений с применением для ускорения процесса катализаторов волокнистой структуры на основе ПАН волокна.

В заключении первой главы обоснована цель диссертационной работы и определены задачи исследования.

Во второй главе предложен режим модификации ПАН комплексной нити щелочными растворами, содержащими в качестве модифицирующих агентов соединения с различными амино-группами для получения ПАН с комплексобразующими свойствами. Учитывая способность нитрильной группы ПАН к реакциям гидразидирования и гидроксаминирования, а также щелочного гидролиза, в качестве модифицирующих агентов были выбраны солянокислый гидразин, солянокислый гидроксилламин, гидроксид натрия. Последовательность обработки ПАН комплексной нити была следующей. На первой стадии ПАН нить обрабатывалась при температуре 100 °С в течение двух часов раствором, содержащим гидразин в концентрации 5-50 г/л, гидроксилламин - 7-70 г/л, бикарбонат натрия с целью регулирования рН среды при модуле ванны равном 50. На второй стадии модификации производилась обработка нити горячим щелочным раствором в течение 0,5 минут при температуре 100 °С. Увеличение продолжительности обработки щелочью приводило к уменьшению механических показателей ПАН комплексной нити. Промывка нити от модифицирующих компонентов, не вступивших в реакцию, осуществлялась обессоленной водой до нейтральной среды. Критерием модификации служила величина сорбционной способности модифицированной ПАН комплексной нити к ионам металлов переменной валентности. Показателем прочности закрепления металла на волокнистом носителе служила величина десорбции металла с модифицированной нити после ее обработки элюирующим раствором.

В работе исследовалось влияние состава модифицирующей ванны на способность к связыванию получаемых волокон с ионами переходных

металлов. На рис. 1 показано, что на количество закрепленного металла на модифицированной комплексной нити влияют не только концентрации гидразина и гидроксиламина, но и соотношения этих агентов в модифицирующей ванне. В результате проведенных исследований выяснилось, что в широких пределах концентраций модифицирующих агентов оптимальным является их отношение в модифицирующем растворе, равное 0.715. Анализ результатов показывает, что наиболее прочно металл закрепляется на ПАН комплексной нити при концентрациях гидразина и гидроксиламина в модифицирующем растворе, равных 30 и 42 г/л, соответственно. Влияние pH среды на количество закрепленного металла и его десорбцию с модифицированного носителя показано на рис.2, из которого видно, что наилучшие по прочности закрепления металла образцы катализатора получаются при pH равном 9.5.



Рис. 1 Зависимость содержания металла на модифицированной ПАН нити и десорбции металла с волокнистого носителя от концентрации гидразина в модифицирующем растворе при постоянном отношении гидразин/гидроксиламин - 0,715.

Здесь катализатор, содержащий ионы: 1-Cu²⁺, 2-Ni²⁺, 3-Fe³⁺, 4-Co²⁺.

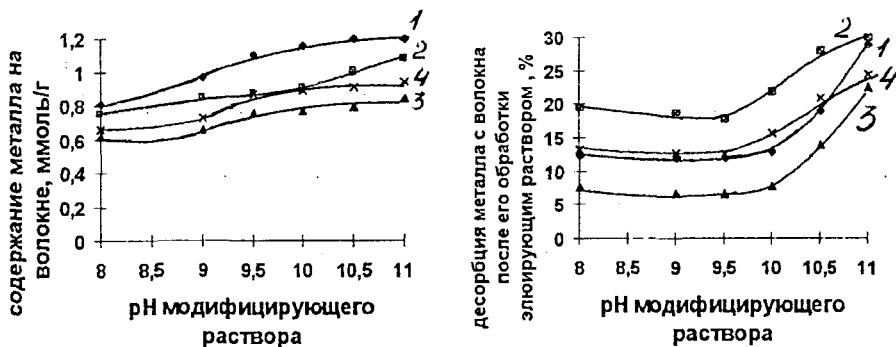


Рис.2 Зависимость содержания металла на волокне и десорбции металла с волокна от рН модифицирующего раствора.

Здесь катализатор, содержащий ионы: 1- Cu^{2+} , 2- Ni^{2+} , 3- Fe^{3+} , 4- Co^{2+} .

ИК-спектроскопические исследования модифицированной комплексной нити показали, что основным направлением реакции взаимодействия модифицирующих агентов с ПАН является образование амидных, имидных, amino-, гидразидных и карбоксилат-ионных групп, по которым происходит дальнейшее закрепление металла на волокне по механизму комплексообразования и ионного обмена. Методом EXAFS-спектроскопии установлено, что ближайшим окружением металла являются атомы азота и кислорода. Длины связей Me-O / Me-N составляют 1.994 Å. При этом, среднее количество соседних атомов (O/N) по отношению к металлу не превышает величины 5,7. По-видимому, закрепление металла на ПАН комплексной нити происходит по механизму комплексообразования с первичными и вторичными группами азота, по механизму ионного обмена с карбоксильными группами и возможным присоединением металла по гетеросопряженным циклическим структурам. Методами электронной и оптической микроскопии было показано, что распределение и закрепление металла происходит на внешней поверхности как одиночного волокна (филамента) (рис.3), так и комплексной нити. Были определены физико-механические показатели модифицированной ПАН комплексной нити, содержащей ионы металлов перемснной

валентности, которые являются удовлетворительными для условий работы катализатора и его переработки в текстильные формы. Методом ВЭТ была рассчитана удельная поверхность катализаторов. Анализ каталитической активности модифицированной нити, содержащей ионы переходных металлов на разложение пероксида водорода в растворе показал, что наилучшими являются Fe^{3+} -содержащие катализаторы. Показано, что количество закрепленного железа на модифицированной ПАН нити оказывает существенное влияние на каталитическую активность образцов. Оптимальное содержание металла - 0,78 ммоль/г. Показано, что металл достаточно прочно удерживается модифицированной нитью в кислых и щелочных средах в интервале pH от 2 до 12. По результатам исследований предложен вариант технологической схемы процесса модификации ПАН нити и получения катализатора.

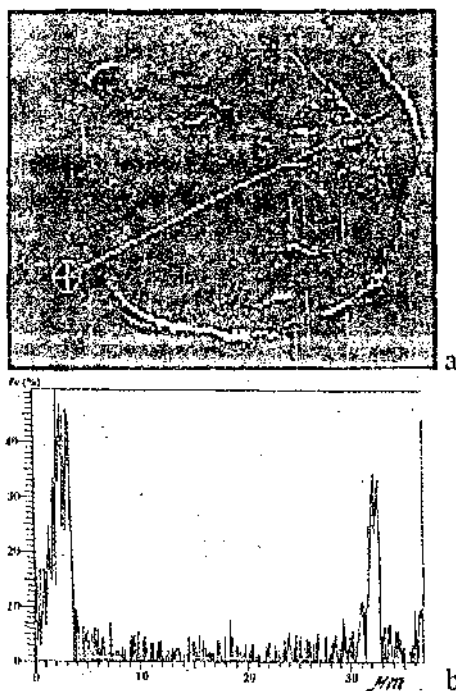


Рис. 3 Поперечное сечение модифицированной ПАН комплексной нити, содержащей ионы Fe^{3+} : (а)- одиночное волокно; (б)- спектр распределения железа вдоль сечения волокна.

В третьей главе приведены данные лабораторных исследований по изучению закономерностей процесса гетерогенного каталитического окисления органических красителей и фенола при различных физико-химических и гидродинамических условиях с использованием Fe^{3+} -содержащих катализаторов и окислителей: пероксида водорода и кислорода воздуха, в условиях периодического и непрерывного процессов. Основное внимание уделено поиску технологических условий каталитической деструкции органических соединений. На основании полученных результатов было установлено, что скорость каталитического разложения красителей в существенной степени зависит от рН среды, дозы окислителя и начальной концентрации красителя в растворе. Оптимальные параметры процесса: рН=3, концентрация пероксида водорода - 10-34 мг/л, начальная концентрация красителя в растворе - 50 мг/л, температура 20 °С, соотношение массы катализатора к объему реакционного раствора - 1:35, приведенная скорость движения воздуха в аппарате w - 0,07 м/с. Начальное содержание красителя в растворе выше 75 мг/л приводит к ингибированию скорости процесса обесцвечивания, что, по-видимому, связано с образованием димерных соединений, являющихся еще более сложными, с точки зрения деструкции, органическими веществами, чем исходный краситель.

Изучено влияние окислителей на процесс каталитической деструкции антрахиноновых красителей. Выявлено, что наиболее быстро обесцвечивание растворов красителей достигается при одновременном использовании пероксида водорода (10 мг/л) и кислорода воздуха в присутствии катализатора (рис.4). Время, необходимое для полной деструкции красителей в растворе, составляет: 10 минут - для кислотного синего 45 (рис.4) и 30 минут - для природного красного 4. Использование в качестве окислителя только кислорода воздуха (без добавления H_2O_2) представляется весьма перспективным, так как при указанных интервалах времени степень деструкции органических красителей достигает 73 %.

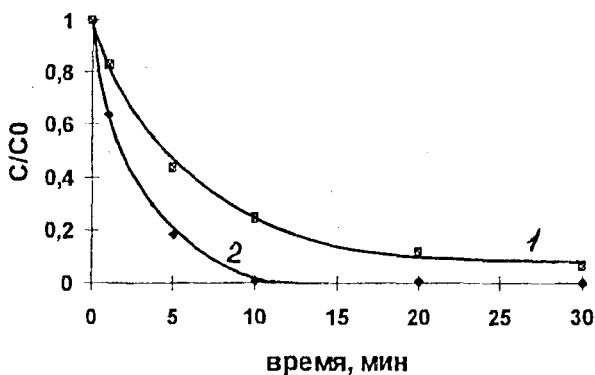


Рис.4 Изменение отношения текущей концентрации красителя кислотного синего 45 к исходной в растворе во времени при использовании Fe^{3+} -содержащего катализатора и окислителей: 1-кислорода воздуха, 2-кислорода воздуха и пероксида водорода.

Показана высокая эффективность работы катализаторов волокнистой структуры, содержащих один и пару видов ионов металлов переменной валентности при каталитической деструкции антрахинонового красителя кислотного синего 45 в условиях непрерывного процесса. Проведенные исследования по каталитической деструкции фенола с использованием Fe^{3+} -содержащего катализатора, пероксида водорода и кислорода воздуха также показали высокую эффективность данного метода. За 10 минут каталитической обработки степень деструкции фенола при его начальной концентрации в растворе 24 мг/л составила 40 %, а после 60 минут обработки наличия фенола в растворе обнаружено не было.

При установлении химизма процесса каталитического окисления органических соединений важными вопросами являются выявление и идентификация конечных продуктов их деструкции, что также необходимо и для токсикологической оценки качества очищенных сточных вод. В данной диссертационной работе методами УФ-спектроскопии, ЯМР, тонкослойной и жидкостной хроматографии,

установлено, что процесс каталитического окисления органических соединений: антрахиноновых красителей и фенола, при использовании Fe^{3+} -содержащего катализатора волокнистой структуры, пероксида водорода и кислорода воздуха приводит к глубокой и необратимой деструкции вышеуказанных соединений с раскрытием ароматических колец и образованием низкомолекулярных продуктов распада. Для примера на рис. 5,6 представлены УФ спектры поглощения водных растворов антрахинонового красителя натурального красного 4 и фенола до и после процесса каталитического окисления. В спектрах растворов красителя после взаимодействия с катализатором (кривая 2) исчезают полосы поглощения в области 200-600 нм, принадлежащие натуральному красному 4. Обращает на себя внимание то, что спектр обесцвеченных растворов не содержит полос, характерных для поглощения ароматических соединений. Поглощение, наблюдаемое в УФ-спектре обесцвеченного раствора красителя в области ~200 нм, обусловлено низкомолекулярными продуктами, которые при этом образуются.

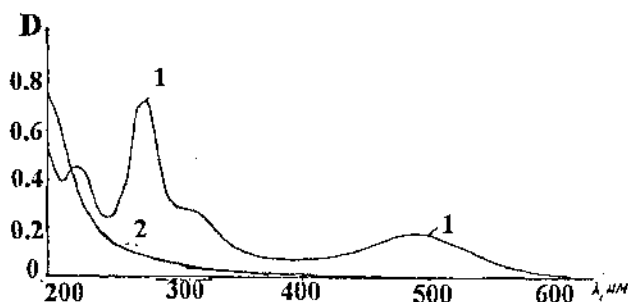


Рис.5 УФ спектры поглощения водного раствора антрахинонового красителя натурального красного 4 до и после каталитической обработки на Fe^{3+} -содержащем катализаторе в присутствии кислорода воздуха ($0.0342 \text{ м}^3/\text{ч}$) и пероксида водорода (10 мг/л).

1- исходный раствор красителя (50 мг/л); 2 - обесцвеченный раствор красителя после каталитической обработки.

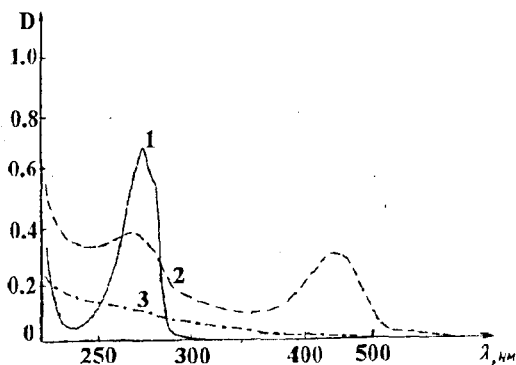


Рис.6 УФ спектры поглощения водного раствора фенола до и после каталитической обработки на Fe^{3+} -содержащем катализаторе в присутствии кислорода воздуха ($0.0342 \text{ м}^3/\text{ч}$) и пероксида водорода (10 мг/л).

1- исходный раствор фенола (24 мг/л); 2 - раствор фенола после 20 минут каталитической обработки; 3- раствор фенола после 60 минут каталитической обработки.

ИК-спектроскопические исследования показали, что никаких полос красителя или функциональных групп из продуктов его распада на катализаторе нет. Проведенные исследования по каталитическому обезвреживанию фенола также показали, что в присутствии Fe -содержащего катализатора и окислителя - пероксида водорода происходит деструкция чистого фенола до более простых низкомолекулярных соединений (рис. 6). Наблюдаемое в спектре на одной из промежуточных стадий окисления поглощение в области $\sim 270 \text{ нм}$ (спектр 2) может свидетельствовать в пользу пути реакции, проходящего через образование орто-бензохинона.

В четвертой главе приведены результаты каталитического обезвреживания реальных сточных вод со стадии крашения текстильной фабрики 'William Baker Ltd' (г. Лестер, Великобритания). Полученные результаты по обработке указанных стоков с применением катализатора волокнистой структуры, пероксида водорода и кислорода воздуха, позволили сделать следующие выводы:

1) пероксид водорода и кислород воздуха, в отсутствие катализатора,

не влияют на процесс обесцвечивания растворов красителей.

- 2) в присутствии Fe^{3+} -содержащего катализатора, пероксида водорода и кислорода воздуха достигается полное обесцвечивание растворов красителей: активного синего 19 и активного красного К₄ВС за 30 и 60 минут, соответственно.
- 3) каталитическое обезвреживание реальной сточной воды со стадии крашения, содержащей помимо указанных красителей текстильно-вспомогательные вещества (ТВВ), приводит к полному обесцвечиванию раствора за 60 минут обработки. Наличие в стоке ТВВ не приводит к ингибированию процесса обесцвечивания.
- 4) в процессе каталитической обработки сточной воды и растворов красителей происходит полная деструкция молекул красителя, с раскрытием ароматических колец, до более простых низкомолекулярных соединений.

На основании проведенных исследований, предложена технологическая схема локальной очистки стоков красильно-отделочных производств с частичным возвратом очищенной воды в технологический процесс.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. Показана актуальность проблемы очистки сточных вод красильно-отделочных производств от токсичных органических соединений, оказывающих крайне неблагоприятное воздействие на окружающую природную среду.
2. На основании анализа существующих методов деструкции органических красителей и фенолов выбран метод окислительного обезвреживания указанных соединений с применением для ускорения процесса катализаторов волокнистой структуры на основе ПАН волокна, позволяющих проводить катализ во внешнедиффузионной области в интенсивном гидродинамическом режиме.
3. Разработана технология получения каталитически активной ПАН комплексной нити, содержащей ионы металлов переменной валентности. Получены оптимальные параметры режима модификации:

концентрация гидразина - 30 г/л, концентрация гидроксилamina - 42 г/л, pH модифицирующего раствора - 9.5, время обработки волокна на первой стадии модификации - 2 часа, концентрация NaOH - 50 г/л, время щелочной обработки - 0.5 мин., температура модифицирующего раствора - 100 °С. Установлено, что при данных технологических параметрах процесса модификации достигается высокая прочность закрепления металла на волокнистом носителе и высокая каталитическая активность. Новизна подтверждена получением патента на изобретение 'Способ получения текстильного объемного волокнистого катализатора', № 2145653 от 30.12.1998. Предложена схема процесса получения катализатора.

4. Изучены структурные характеристики катализатора, химический состав, распределение металла по поверхности модифицированной ПАН комплексной нити методами ИК-спектроскопии, электронной и оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа - EXAFS-спектроскопии. Установлено, что прочностные характеристики катализатора являются удовлетворительными для условий его работы. Проведенные исследования по механизму образования активных центров катализатора указывают на наличие карбоксилат-ионных, аминно-, имино- и амидных групп на модифицированном ПАН, по которым происходит дальнейшее закрепление металла на волокнистом носителе и образование каталитически активных комплексов. Показано, что распределение металла происходит на внешней поверхности модифицированного волокна. Установлено, что ближайшими соседями металла являются атомы кислорода и азота. Длины связей Fe-O /Fe-N составляют 1.994 Å. При этом, среднее количество соседних атомов (O/ N) по отношению к металлу не превышает величины 5.7.

5. Предложен к использованию катализатор геометрической формы, удобной в эксплуатации, состоящий из носителя трикотажной объемной структуры - стки из полипропиленовой мононити, с введенной сопроводительной активной ПАН комплексной нитью, содержащей ионы металлов переменной валентности (катализатором). Использование полипропиленового каркаса обеспечивает равномерное

распределение модифицированной ПАН нити, по объему аппарата и предохраняет нить катализатора от механических нагрузок в процессе работы.

6. Определены основные технологические условия процесса каталитической деструкции органических красителей и фенола. Показано, что скорость каталитического разложения красителей в существенной степени зависит от pH среды, дозы окислителя и начальной концентрации красителя в растворе. Выявлено, что наиболее быстро обесцвечивание растворов красителей в присутствии катализатора достигается при одновременном использовании в качестве окислителей пероксида водорода и кислорода воздуха. Использование в качестве окислителя только кислорода воздуха (без добавления H_2O_2) представляется также весьма перспективным, в связи с высокой степенью обесцвечивания (до 70 %) растворов красителей за короткий промежуток времени процесса.

7. Установлено методами УФ-спектроскопии, ЯМР, тонкослойной и жидкостной хроматографии, что процесс каталитического окисления органических соединений: антрахиноновых красителей и фенола, при использовании Fe^{3+} -содержащего катализатора волокнистой структуры, пероксида водорода и кислорода воздуха приводит к глубокой и необратимой деструкции вышеуказанных соединений с раскрытием ароматических колец и образованием нетоксичных легкоокисляемых продуктов распада.

8. На основании проведенных исследований, предложена технологическая схема локальной очистки сточных вод красильно-отделочных производств методом каталитической деструкции органических красителей и фенолов с использованием катализаторов волокнистой структуры. По предложенной схеме происходит сокращение сброса окрашенных стоков в городскую канализационную сеть и частичный возврат очищенной воды в технологический процесс.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Витковская Р.Ф., Петров С.В., Ищенко В.В. Очистка охлаждающей воды ДВС от серосодержащих соединений и углеводородов // Сборник

- материалов Всероссийской научно-практической конференции офицеров и ППС '200 лет служения России', ВВМИУ им. Ф. Дзержинского, Санкт - Петербург, сентябрь, часть 2, 1998, С. 82-83.
2. Юнчева О.Б., Витковская Р.Ф., Ищенко В.В. Каталитическое окисление фенолов в сточных водах // Вестник научно-технической конференции студентов и аспирантов, СПГУТД, Санкт- Петербург, 1998, С. 51-52.
3. Витковская Р.Ф., Терещенко Л.Я., Ищенко В.В. Объемные волокнистые катализаторы для очистки сточных вод // Сборник материалов II Международного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых 'Техника и технология экологически чистых химических производств', Московская государственная академия химического машиностроения, Москва, 11-12 мая, 1998, С. 18-19.
4. Ищенко В.В., Витковская Р.Ф. Исследование низкотемпературных объемных волокнистых катализаторов методом электронной микроскопии // Вестник научно-технической конференции аспирантов и студентов 'Дни науки 99', СПГУТД, Санкт - Петербург, 1999, С. 48-49.
5. Кузьменко О.Н., Витковская Р.Ф., Ищенко В.В. Исследование механизма модификации ПАН волокон методом ИК-спектроскопии // Вестник научно-технической конференции аспирантов и студентов 'Дни науки 99', СПГУТД, Санкт - Петербург, 1999, С. 47-48.
6. Витковская Р.Ф., Ищенко В.В., Романова Е.П. Модифицирование ПАН волокон с целью получения низкотемпературных объемных волокнистых катализаторов // Сборник материалов международной научной конференции 'Жидкофазные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии', Иваново, 13-15 сентября, 1999, С. 19-20.
7. Витковская Р.Ф., Ищенко В.В., Румынская И.Г. Изучение процесса получения каталитически активных ПАН волокон для жидкофазного окисления // Сборник материалов I Всероссийской конференции 'Физика, химия процессов переработки полимеров', Иваново, 13-15 октября, 1999, С. 19-20.
8. Huddersman K.D., Tereschenko L.Y., Vitkovskaya R.F., Ishtchenko V.V. Modified fibres for oxidation catalysis // BULLETIN St.-Petersburg State University of Technology and Design, Special Issue 2000, p.38.

12

9. Huddersman K.D., Tereschenko L.Y., Vitkovskaya R.F., Ishtchenko V.V. Fibrous catalysts for the treatment of organic pollutants in textile effluents// BULLETIN St.-Petersburg State University of Technology and Design, Special Issue 2000, p.39-50.

10. Терещенко Л.Я., Витковская Р.Ф., Ищенко В.В. Способ получения текстильного объемного волокнистого катализатора. Патент Российской Федерации № 2145653. Бюл. № 5 от 20.02.2000.

Лицензия Серия ЛП № 000285 от 21.10.1999.

Оригинал подготовлен автором

Подписано к печати 12.05.00 Формат 60 x 84 1/16

Усл. печ. л. 1,2 Заказ 414.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии СПГУТД

191028, г. Санкт-Петербург, ул. Моховая, 26