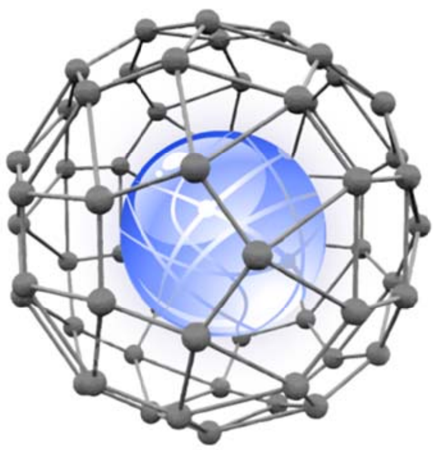
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.

Том 2



Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ В ПРОЦЕССАХ ДЕКОЛОРИЗАЦИИ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

Скворцова Лидия Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lnskvorcova@inbox.ru
Чухломина Людмила Николаевна, д-р техн. наук, вед. науч. сотр., Томский научный центр СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический 10/3, E-mail: liudnik@yandex.ru
Бадмаева Дарима Булатовна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: darimabadmaeva@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью очистки сточных вод красильно-отделочных производств от органических красителей, загрязняющих водные ресурсы.
Цель работы: заключалась в применении композитов на керамической основе для деградации красителей (метиловый оранжевый, метиленовый синий, тимоловый и бромтимоловый синий) в условиях УФ излучения с добавлением реагентов-активаторов (H_2O_2, $H_2C_2O_4$).
Методы исследования: метод рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD6000), микрорентгеноспектральный анализ (анализатор Shift ED 3000), метод спектрофотометрии (спектрофотометр Evolution-600), УФ излучение (ртутная лампа ДРЛ-250).
Результаты: проведен анализ элементного и фазового состава композитов на основе нитридов бора, кремния, хрома и сиалона. Показано, что наряду с основой в композитах присутствуют фазы железа и полупроводниковых соединений (B_4C, FeB, SiC). Исследована активность композиционных материалов в процессах деколоризации растворов красителей в присутствии реагентов-активаторов (H_2O_2, $H_2C_2O_4$) для создания в растворе фотоактивных систем (Раффа-Фентона, ферриоксалатная). Наибольшая степень деколоризации (90–98 %) достигается при использовании композитов на основе нитрида бора, что обусловлено совмещением процессов фотоадсорбции и фотоокисления. Высокая активность композитов на основе нитридов кремния, хрома и сиалона наблюдается только в присутствии $H_2C_2O_4$, что связано с образованием в растворе фотоактивных оксалатных комплексов железа(III) и хрома(III). Методом сканирующей спектрофотометрии показано, что происходит деградация красителей.
Ключевые слова: красители, фотокатализ, композит, нитриды, сиалон.

CATALYTIC ACTIVITY OF METAL-CONTAINING CERAMIC BASED COMPOSITES IN THE PROCESS OF DECOLORIZATION OF DYE SOLUTIONS UNDER UV-IRRADIATION

Lidia N. Skvortsova, Ph.D., Associate Professor of Analytical Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemical Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lnskvorcova@inbox.ru
Liudmila N. Chukhlomina, D.Sc., Leading Researcher, Department of Structural Macrokinetics of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (TSC SB RAS), 10/3, Akademicheskiy Avenue, Tomsk, 634021, Russia, E-mail: iudnik@yandex.ru
Darima B. Badmaeva, student, National Research Tomsk State University, Chemical Faculty, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: darimabadmaeva@mail.ru

Relevance of the work is justified by the need to purify dye and finishing plants wastewater from organic dyes.
The main aim of the study: The application of ceramic based composites for the degradation of dyes (methyl orange, methylene blue, thymol and bromthymol blue) under UV-irradiation with addition of the activating reagents (H_2O_2 and $H_2C_2O_4$).
The methods used in the study: X-ray diffraction (Shimadzu XRD 6000 Diffractometer), micro-X-ray spectroscopy (analyzer Shift ED 3000), spectrophotometry (Evolution-600 UV-Vis Spectrophotometer, Thermo Scientific), UV-radiation (mercury-vapor lamp DRL-250).

The results: The elemental and phase analyses of composites based on boron, silicon, chromium and sialon nitrides have been done. It was shown that besides the composite base there were phases of Fe and semiconducting compounds (B_4C, FeB and SiC) in the composite. The activity of the composite materials has been investigated in the process of decolorization of dye solution in the presence of the activating reagents (H_2O_2 and $H_2C_2O_4$) forming photoactive Raff-Phenton and ferrioxalate systems. The highest rate of decolorization (90–98%) has been achieved using boron nitride based composite due to the combination of photo-adsorption and photo-oxidation. The high activity of the composites based on silicon, chromium and sialon nitrides was observed only in the presence of $H_2C_2O_4$ because of the formation of photoactive oxalic complex of Fe(II) and Cr(III) in a solution. The dye degradation has been confirmed by scanning spectrophotometry.
Key words: dyes, photocatalysis, composite material, nitrides, sialon.

Перспективными методами деколоризации сточных вод являются деструктивные методы с использованием высокой окислительной способности гидроксильных радикалов [1]. Фотокаталитическая деградация органических красителей в настоящее время рассматривается в сочетании с их биодеградацией [2]. Нами показано [3], что Fe-содержащие композиты на основе нитридов кремния и бора перспективны для деструкции органических загрязнителей в условиях УФ излучения. Эффективность связана с созданием в растворе фотокаталитических систем (Раффа-Фентона, ферриоксалатная) посредством совмещения гетерогенного и гомогенного катализа.

В работе проведена оценка фотокаталитической активности металлокерамических композитов в процессах деградации красителей (метиловый оранжевый (МО), метиленовый синий (МС), тимоловый синий (ТС) и бромтимоловый синий (БТС)). Исследованы композиты на основе сиалона и нитридов кремния, бора и хрома, полученные методом СВС в ТНЦ СО РАН. Содержание красителей контролировали методом СФ: МС – при λ 661 нм, МО – при λ 661 нм, ТС – при λ 544 нм; БТС – при λ 435 нм. Степень деколоризации (R,%) оценивали по убыли красителя из раствора.

Таблица 1

Фазовый состав композиционных материалов и содержание (масс. %) элементов в исследуемых материалах по данным микрорентгеноспектрального анализа

Образец	Фазовый состав	Содержание, масс. %				
		Fe	Si	C	O	Mg
Б35	BN, Fe, FeB + Fe_2B	15–35	0,3–0,8	1,2–4,1	3,5–5,7	0,3–1,2
Б156	BN, Fe, FeB + Fe_2B, Fe_3C	46–50	0,8	11–17	8–9	0,6
Б179	BN, B_4C, H_3BO_3	–	0.11	10–28	3.0–4.4	0.8–4.9
ФС75–N	Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y	0,7–1,1	41–47	8–17	1,2–3,9	0,11
ФС65–N	Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y	2,6–9	38–42	17–25	5,2–6,5	0,12
ФС45–N	Si_3N_4, Fe, Fe_xSi_y	4–34	24–33	8–9	1,5–6	0,08
SiAlON	$Si_3Al_3O_3N_5$, Fe, Si_3N_4, SiC	1,6–2,5	9–10	44–46	9–10	–
CrN	CrN, Cr_2N	–	0.1–0.2	5–7	–	–

Из табл. 1 видно, что образцы на основе нитридов бора (BN) и кремния (Si_3N_4) содержат также фазы не вступивших в реакцию ферробора (FeB + Fe_2B) и ферросилиция Fe_xSi_y, продуктов горения – Fe, Fe_3C (в присутствии мочевины), борную кислоту. Композиты на основе нитрида бора и сиалона включают в свой состав полупроводниковые соединения (BN, B_4C, FeB, SiC), что позволяет ожидать проявления активности их матрицы в условиях УФ излучения.

Видно (табл. 2), что большая степень обесцвечивания растворов наблюдается в присутствии образцов на основе нитрида бора. Согласно [4], нитрид бора является широкозонным полупроводником и в условиях УФ излучения способен адсорбировать электронодонорные молекулы. Наиболее эффективной для очистки сточных вод от красителей является ферриоксалатная система (УФ/$H_2C_2O_4$), что согласуется с результатами авторов [5]. Высокая степень деградации красителей в присутствии композита CrN с добавкой $H_2C_2O_4$, по-видимому, связана с образованием фотоактивного комплекса $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Таблица 2

Результаты деколоризации растворов красителей в присутствии композитов ($c_{МС}$ 5 мг/л; $c_{МО}$ 10 мг/л; $c_{БТС}$ 10 мг/л; $c_{ТС}$ 100 мг/л; m_{kt} 200 мг; $v_{р-ра}$ 20 мл; $\tau_{(УФ)}$ 20 мин)

Образец	УФ				УФ/H_2O_2				УФ/$H_2C_2O_4$			
	МС	МО	БТС	ТС	МС	МО	БТС	ТС	МС	МО	БТС	ТС
Б156	92	90	76	47	91	96	60	32	96	97	88	67
Б35	97	32	27	40	90	83	55	27	98	95	85	44
SiAlON	35	7	26	~0	27	13	29	0	95	89	60	30
ФС75–N	26	2	~0	~0	37	2	27	25	93	39	30	8
ФС65–N	27	20	~0	32	56	8	–	17	70	92	–	–
ФС45–N	49	39	30	12	76	35	50	12	60	82	75	12
CrN	39	2	15	10	35	12	31	14	92	94	86	41

Выводы:

1) показано, что деградация красителей в присутствии композитов на основе нитрида бора связана не только с действием гидроксил-радикалов, образующихся в растворе в условиях фотокаталитических систем, но и с активностью керамической матрицы, в состав которой входят полупроводниковые соединения;

2) активность композитов на основе нитрида кремния прежде всего связана с содержанием железа, необходимого для образования систем Раффа-Фентона и ферриоксалатной в присутствии реагентов-активаторов.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд ТГУ им. Д.И. Менделеева» в 2015-2016 гг.

Список литературы

1. Ince N.H. UV/H202 degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: Remazol Black-B, a case study / Stefan M.I., Bolton J.R. // Journal of Advanced Oxidation Technologies. 1997. Vol. 2, No 3. P. 442–448.
2. Donlagic J., Levee J. Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo dye and effect on biodegradability // Environmental Science and Technology. 1998. Vol. 32, No 9. P. 1294–1302.
3. Skvortsova L.N. Catalytic Oxidation of Phenol in the Prestnce of Iron-containing Composites Based on Silikon and Boron Nitrides / Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Wu J.J. // Russian J. Appl. Chemistry. 2012. Vol. 85, No 1. P. 2021–2025.
4. Гарибов А.А. Фотолиз H_2O и CO_2 на поверхности графитоподобного нитрида бора / Гасанов Н.Г., Мехрабова М.А. //Физика и астрономия. 2005. No 5. С. 149–151.
5. Binsong W. Photodegradation of reactive dyes by UV/ferrioxalate/H_2O_2 system / Junli H., Jie Z. // High Technol. Lett. 2004. Vol.10, No 4. P.75–78.

References

1. Ince N.H. UV/H202 degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: Remazol Black-B, a case study / Stefan M.I., Bolton J.R. // Journal of Advanced Oxidation Technologies. 1997. Vol. 2, No 3.P. 442–448.
2. Donlagic J., Levee J. Comparison of catalyzed and noncatalyzed oxidation of azo dye and effect on biodegradability // Environmental Science and Technology. 1998. Vol. 32, No 9. P. 1294–1302.
3. Skvortsova L.N. Catalytic Oxidation of Phenol in the Prestnce of Iron-containing Composites Based on Silikon and Boron Nitrides / Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Wu J.J. // Russian J. Appl. Chemistry. – 2012. Vol. 85, No 1. P. 2021–2025.
4. Garibov A.A. Fotoliz H_2O i CO_2 na poverhnosti grafitopodobnogo nitrida bora / Gasanov N.G., Mehrabova M.A. //Fizika i astronomiya. 2005. No 5. S. 149–151.
5. Binsong W. Photodegradation of reactive dyes by UV/ferrioxalate/H_2O_2 system / Junli H., Jie Z. // High Technol. Lett. 2004. Vol.10, No 4. P.75–78.