

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение

«Санкт – Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

«Разработка волокнистого катализатора для
деструкции красителей методом нанесения
комплексов полиэтиленполиами́на на его
поверхность»

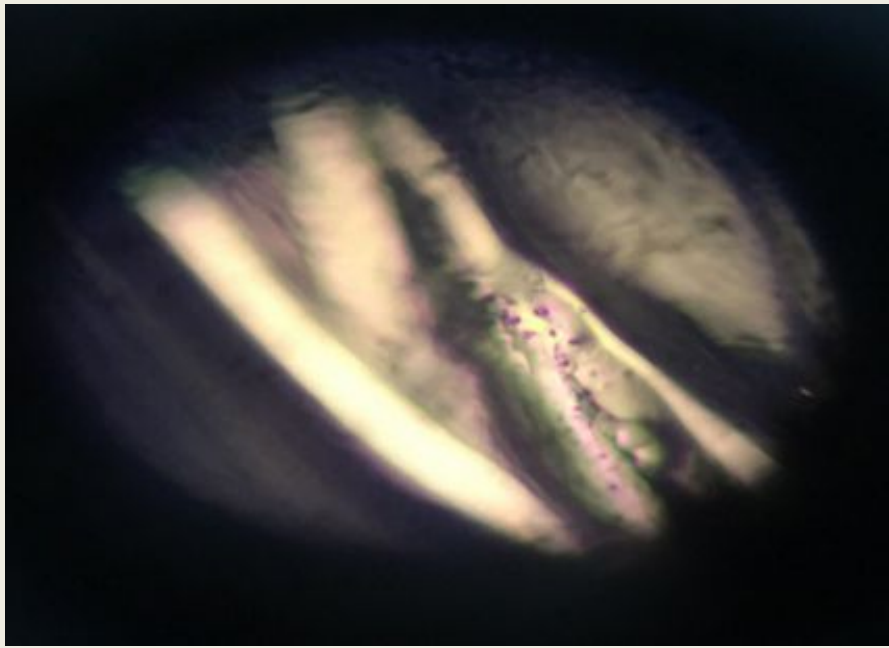
Исполнитель: Кузьмина Дарья Борисовна
Руководитель: доц., к.т.н., Петров Сергей
Викторович

Санкт – Петербург
2017 г

Цель работы – разработка указанного метода для получения катализатора пригодного для окисления антрахиноновых красителей в сточной воде пероксидом водорода при нормальной температуре.

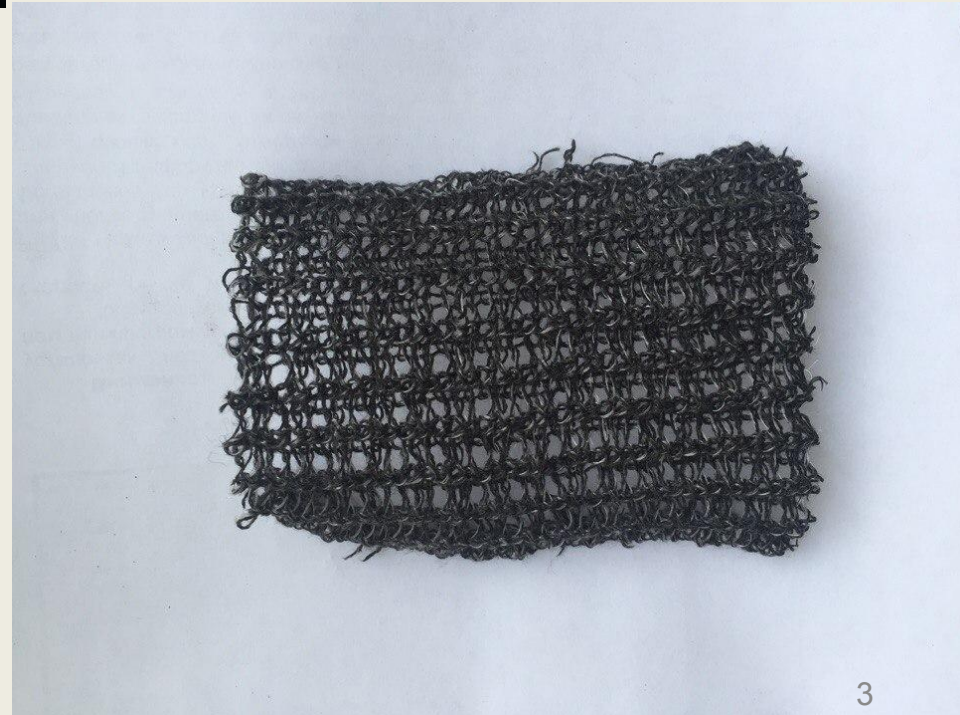
Задачи:

1. Подобрать количество компонентов таким образом, чтобы получить тонкую пленку, не меняющую механических свойств волокна, но обладающую достаточной каталитической активностью в реакции жидкофазного окисления антрахиноновых красителей пероксидом водорода
2. Изучить влияние механических и каталитических свойств волокна технологических параметров.
3. Изучить влияние типа переходного металла на активность катализатора.
4. Изучить кинетику разложения красителя при разных рН, концентрации пероксида и количества катализатора
5. Изучить активность катализатора на разных типах антрахиноновых красителей. Антрахиноновые красители выбраны как один из наиболее химически и физически устойчивых соединений, ярко окрашены, хорошо сорбируемых тканями, дешевых, часто используемых и в то же самое время, токсичных и трудно удаляемых из сточных вод.
6. Разработать и рассчитать промышленную установку для очистки сточных вод этим методом и дать рекомендации для ее применения



Фотография
полученного
образца

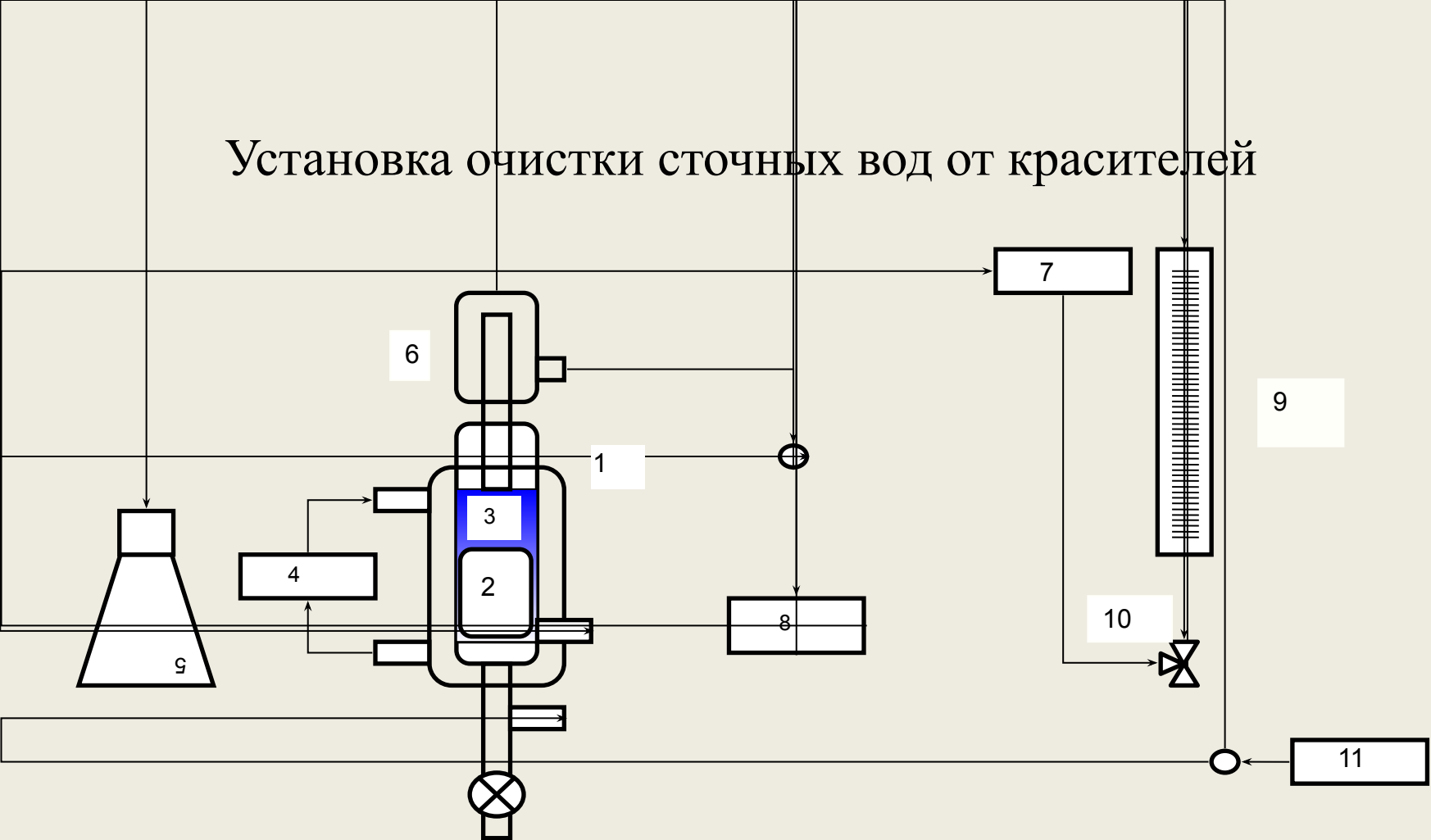
Микрофотография
волокна при 800
кратном
увеличении



Расходные коэффициенты

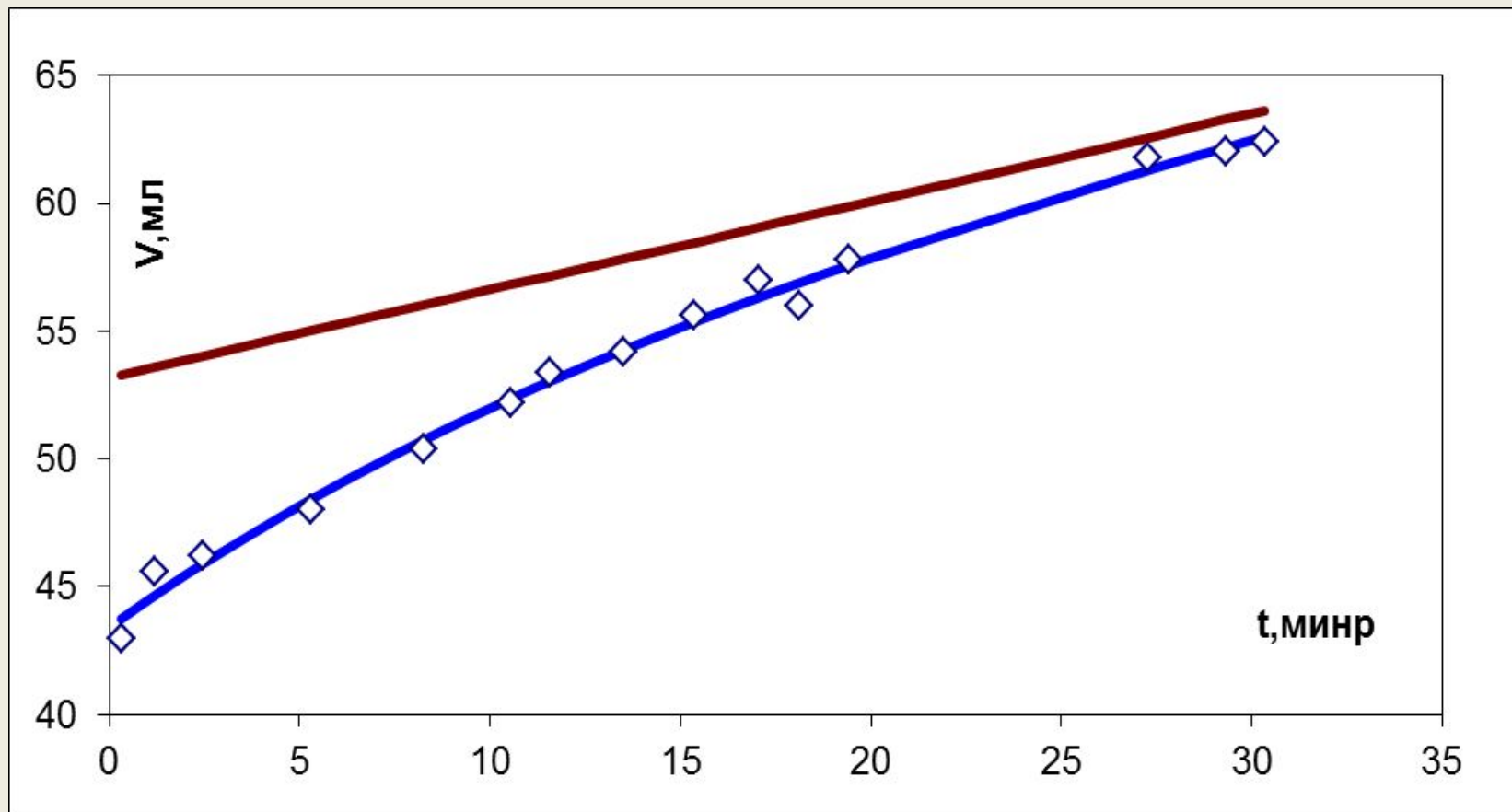
Стадия обработки	Реагент	Доза на кг исходной сетки	Условия обработки
Обезжиривание ацетоном	Ацетон	10 л	Пропитка 10 минут при комнатной температуре и сушка на воздухе 30 мин
Обработка водным раствором ПЭПА NiSO_4	Вода	3 л	Пропитка в кювете, сушка при 105 °C, 30 мин
	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1 моль Ni^{2+} = 26,3 г	
	ПЭПА	28,72 г	
Стадия обработки	Реагент	Доза на кг исходной сетки	Условия обработки
Обработка ацетоновым раствором эпоксидной смолы	Ацетон	3 л = 2,37 кг	Пропитка в кювете, сушка, 30 мин, прогрев при 130 °C, 30 мин
	Эпоксидная смола ЭД-20	$28,72 \cdot 5 = 143,6$ г	

Установка очистки сточных вод от красителей



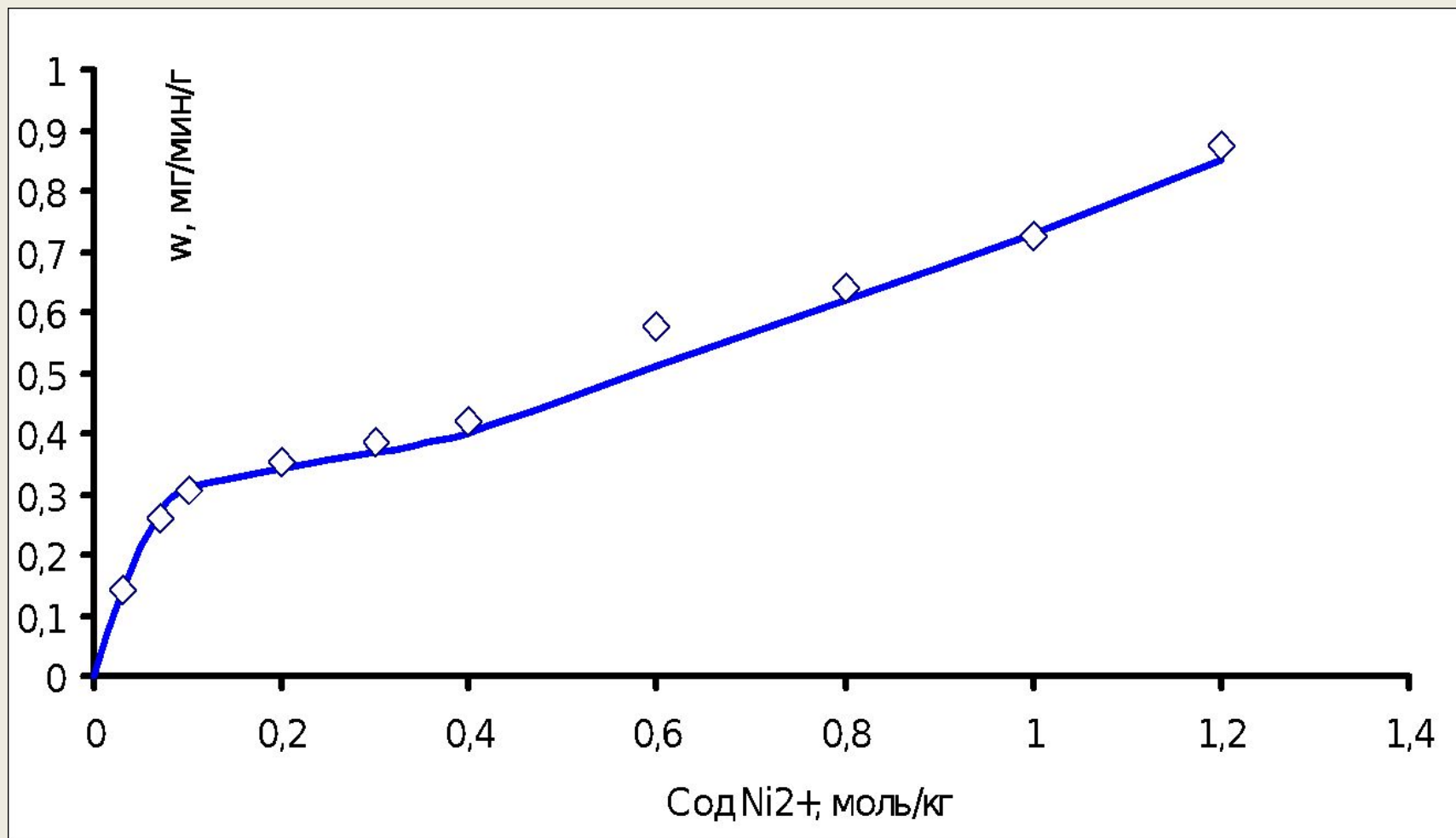
1- Реактор с водяной рубашкой и стеклянным фильтром , 2 - навеска катализатора, 3 - реакционный раствор, 4 –водяной термостат, 5 – колба, 6 – аэролифт, 7 - блок автоматического титрования, 8 –фотоэлектроколориметр, 9 – бюретка, 10- клапан, 11- воздуходувка.

Определение объемного расхода рабочего раствора красителя в стационарных условиях

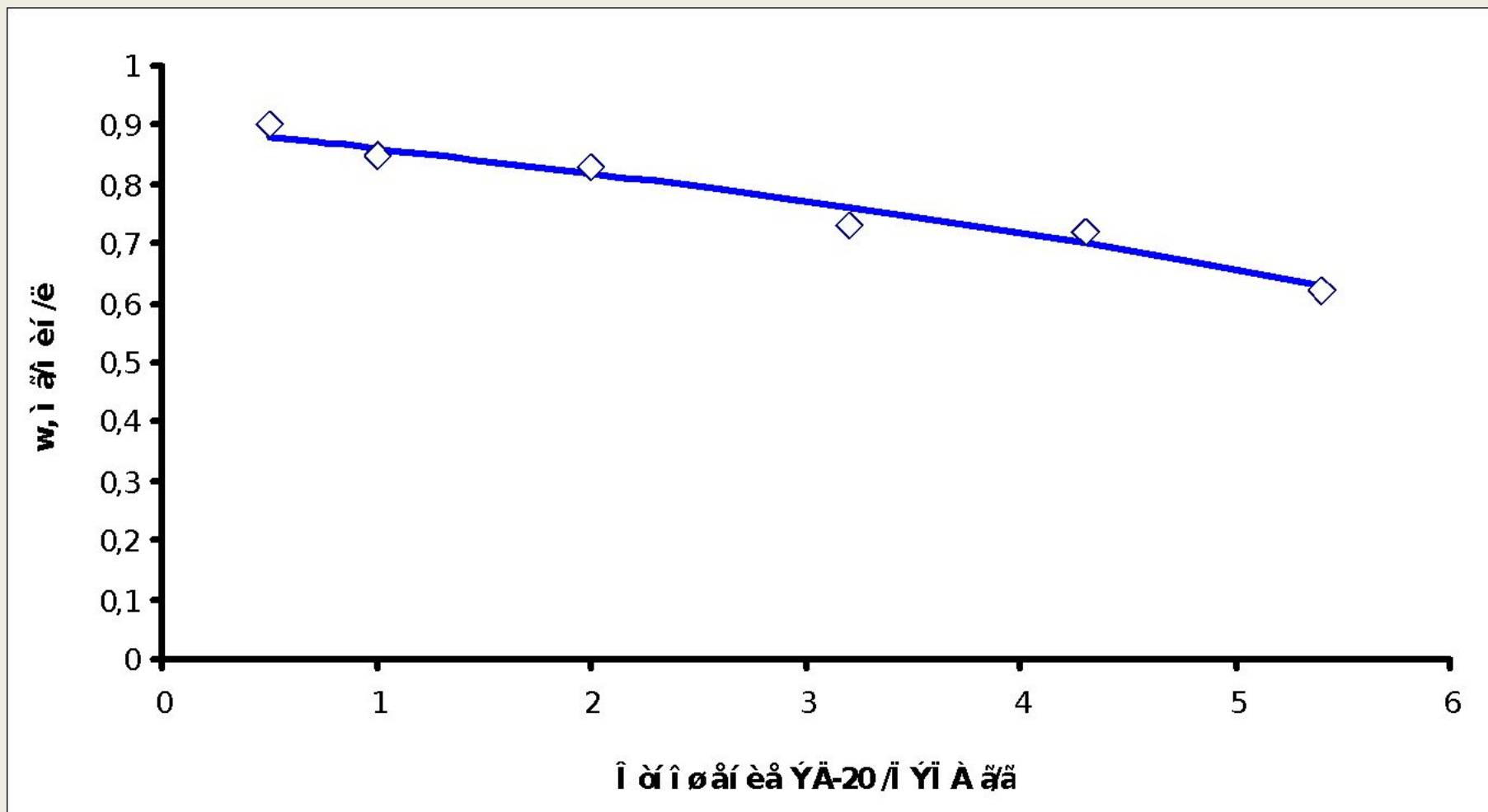


$$t_p = V_r / Q,$$
$$w = (C_0 - C) / t_p$$

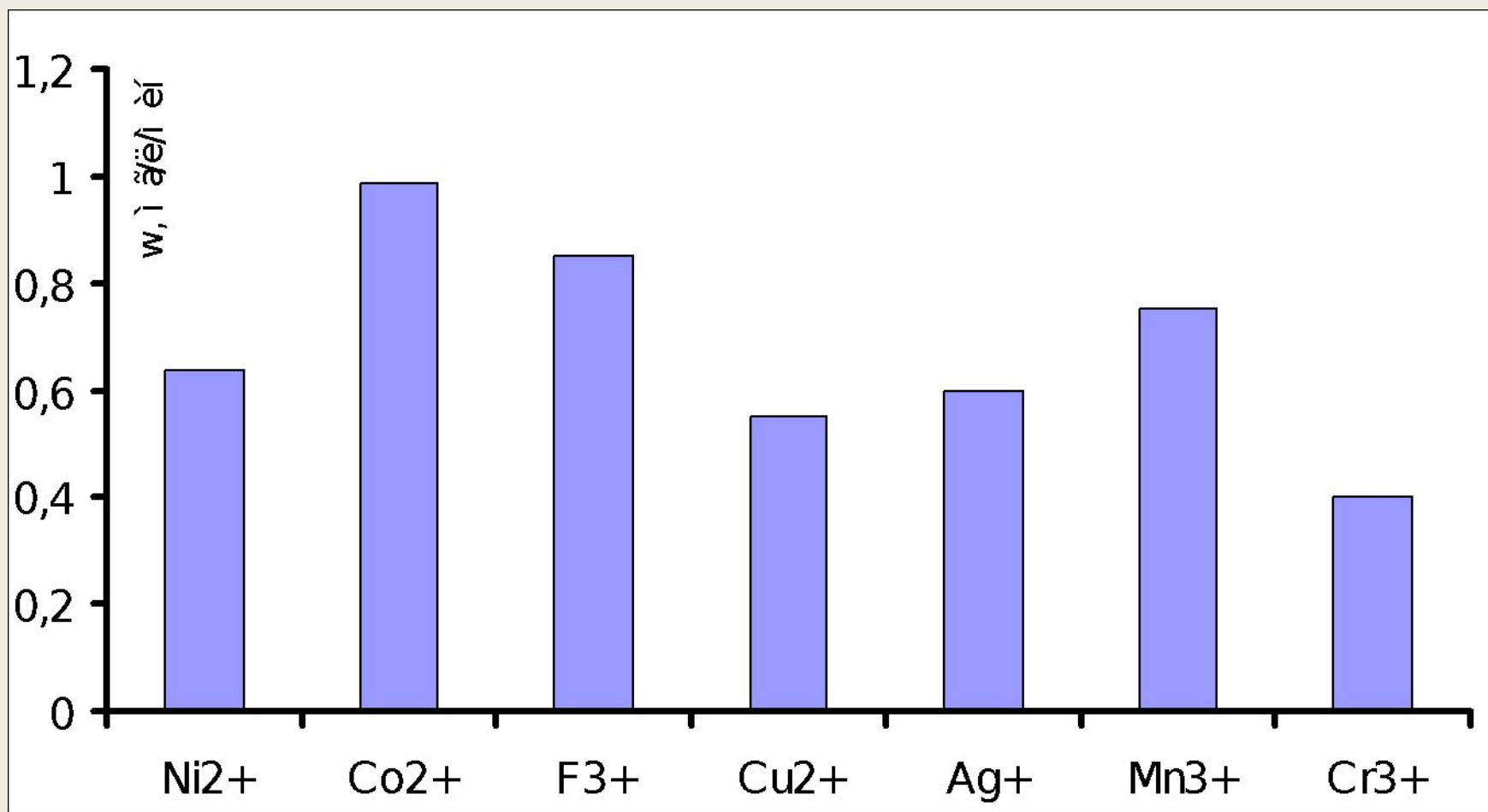
Зависимость скорости разложения красителя от содержания Ni^{2+} на волокне



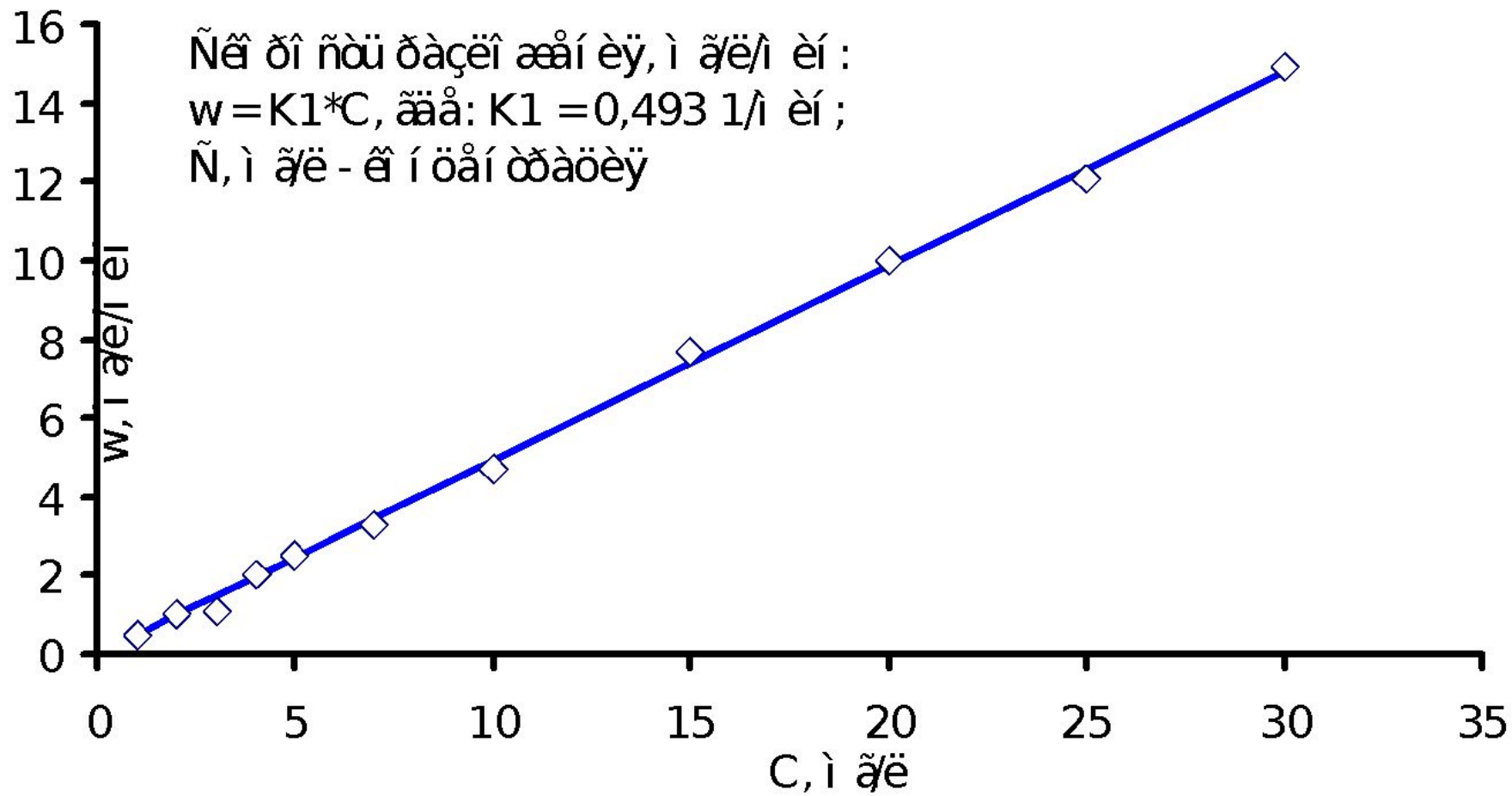
Зависимость каталитической активности от отношения ЭД-20:ПЭПА на волокне



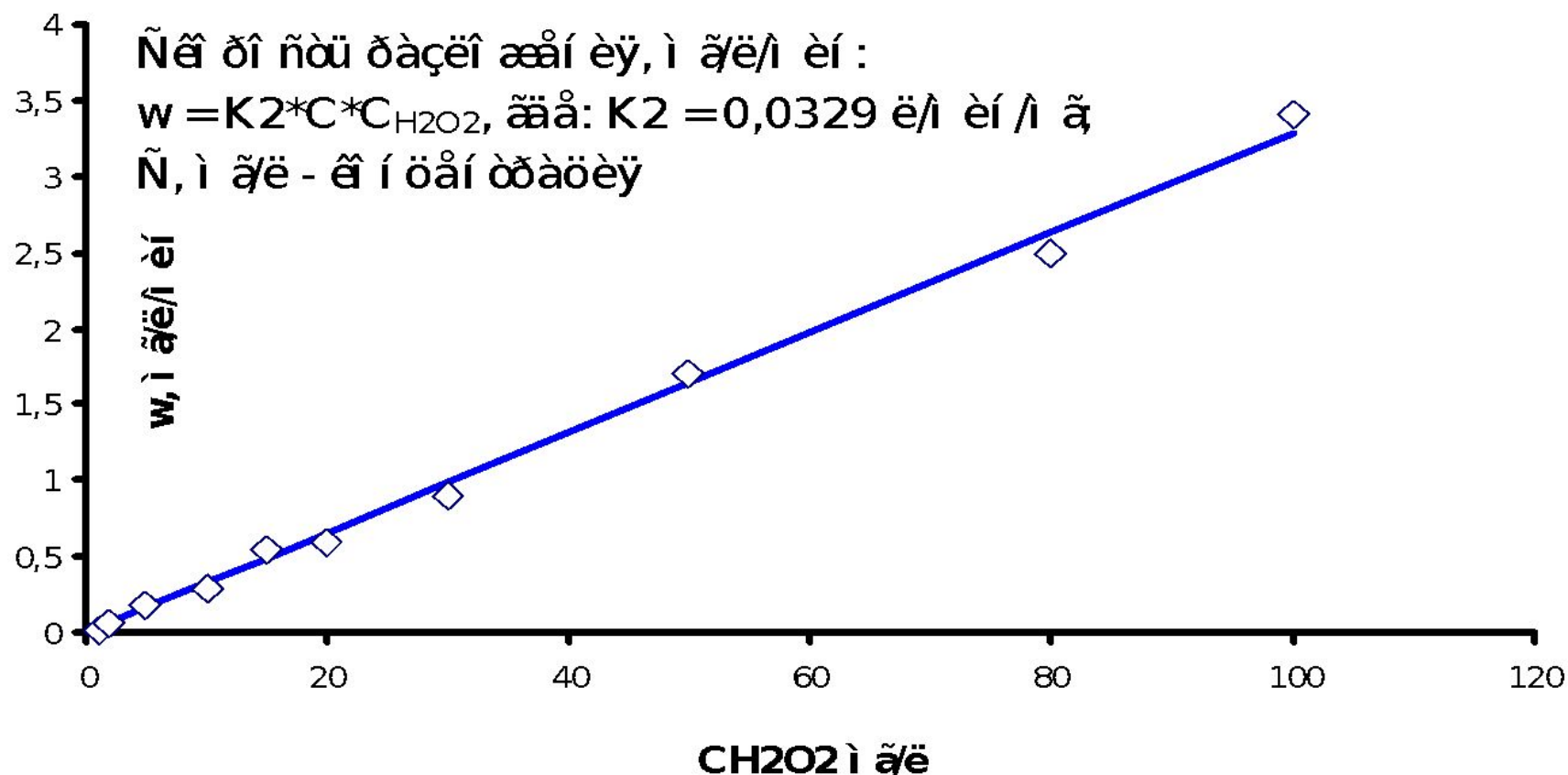
Влияние природы металла на каталитическую активность волокна



Влияние концентрации красителя на скорость окисления



Влияние содержания пероксида на скорость реакции



Зависимость скорости разложения красителя от отношения масса катализатора/объём раствора

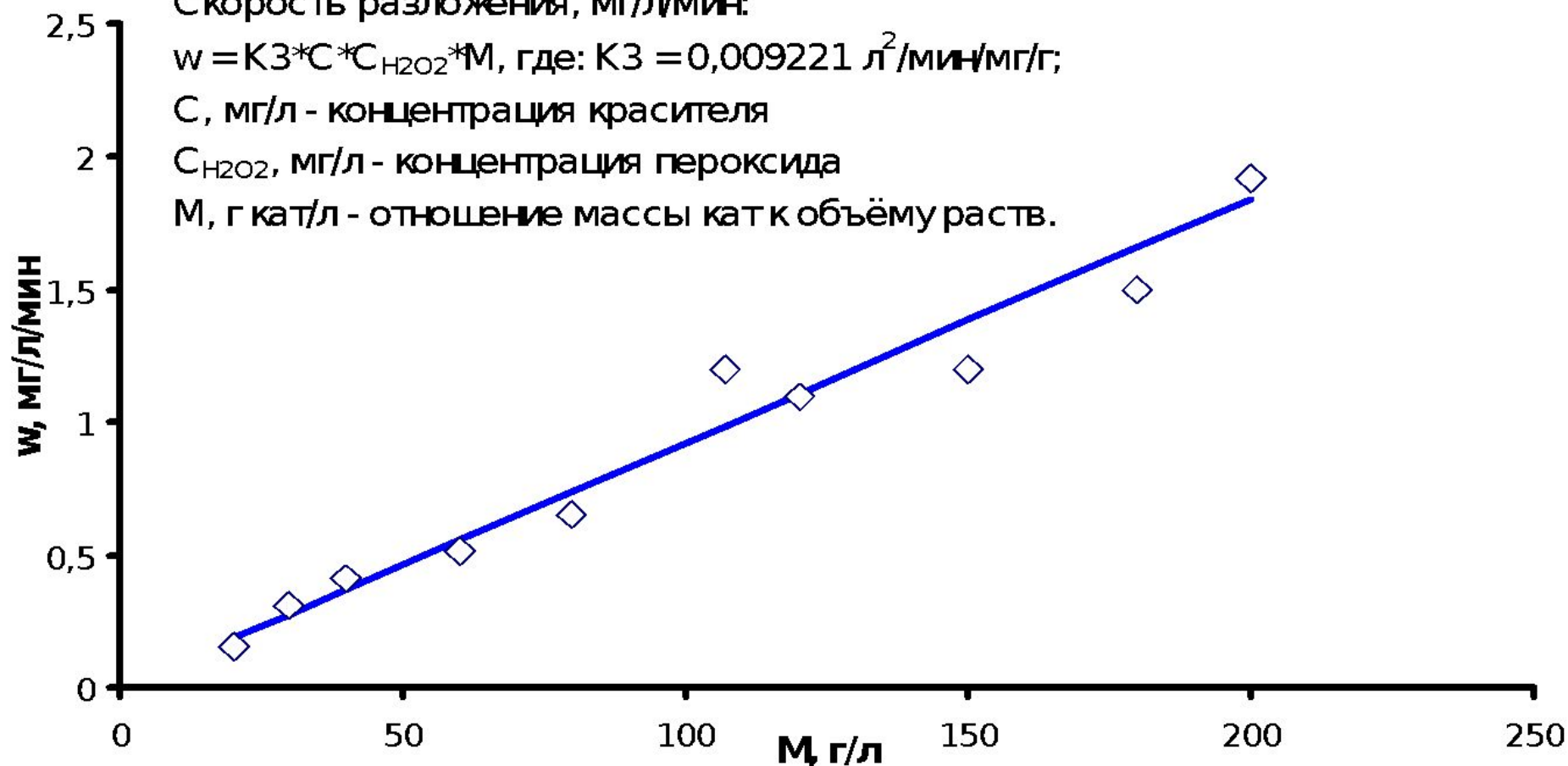
Скорость разложения, мг/л/мин:

$w = K_3 \cdot C \cdot C_{H_2O_2} \cdot M$, где: $K_3 = 0,009221 \text{ л}^2/\text{мин}/\text{мг}/\text{г}$;

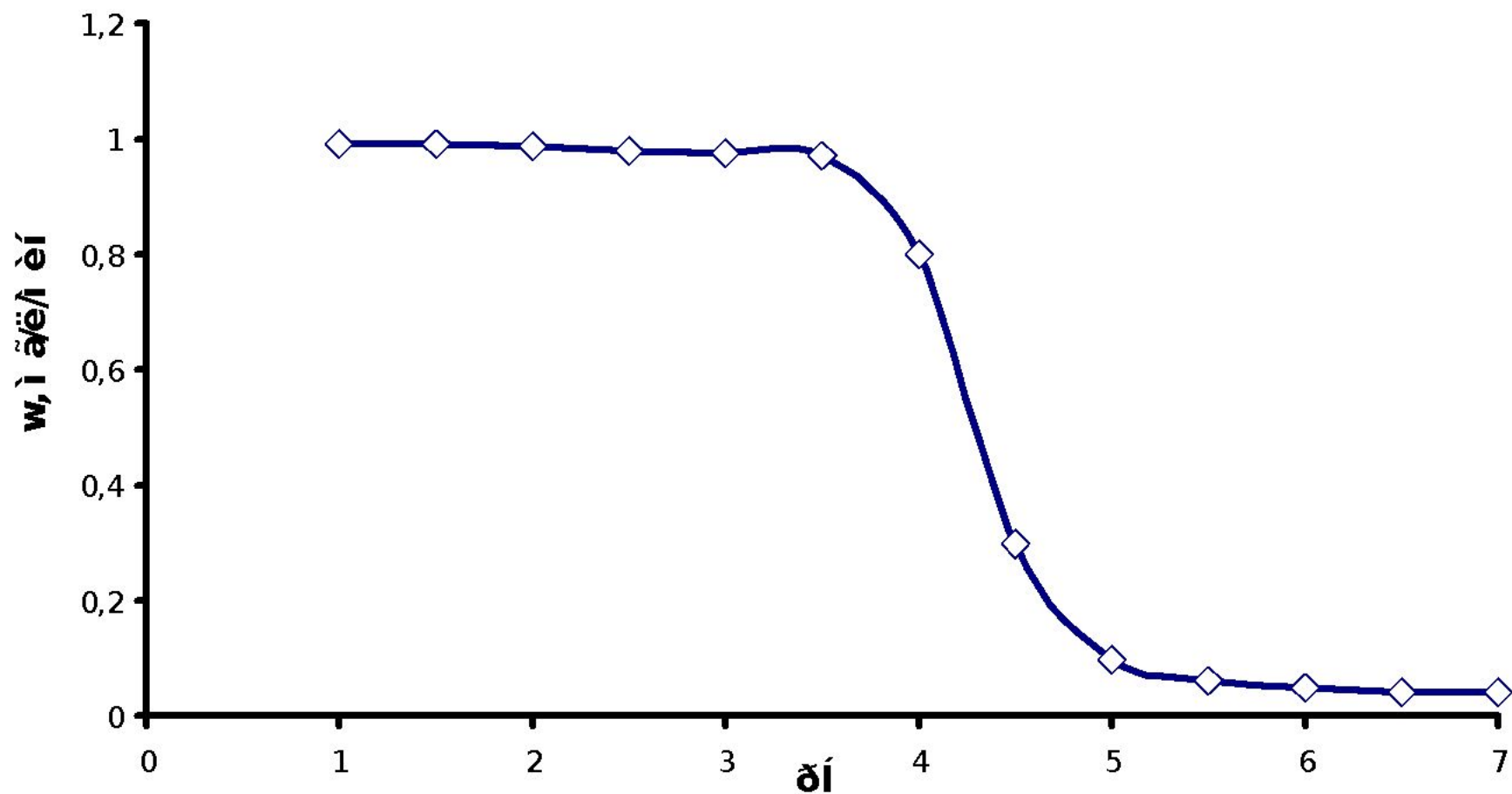
C , мг/л - концентрация красителя

$C_{H_2O_2}$, мг/л - концентрация пероксида

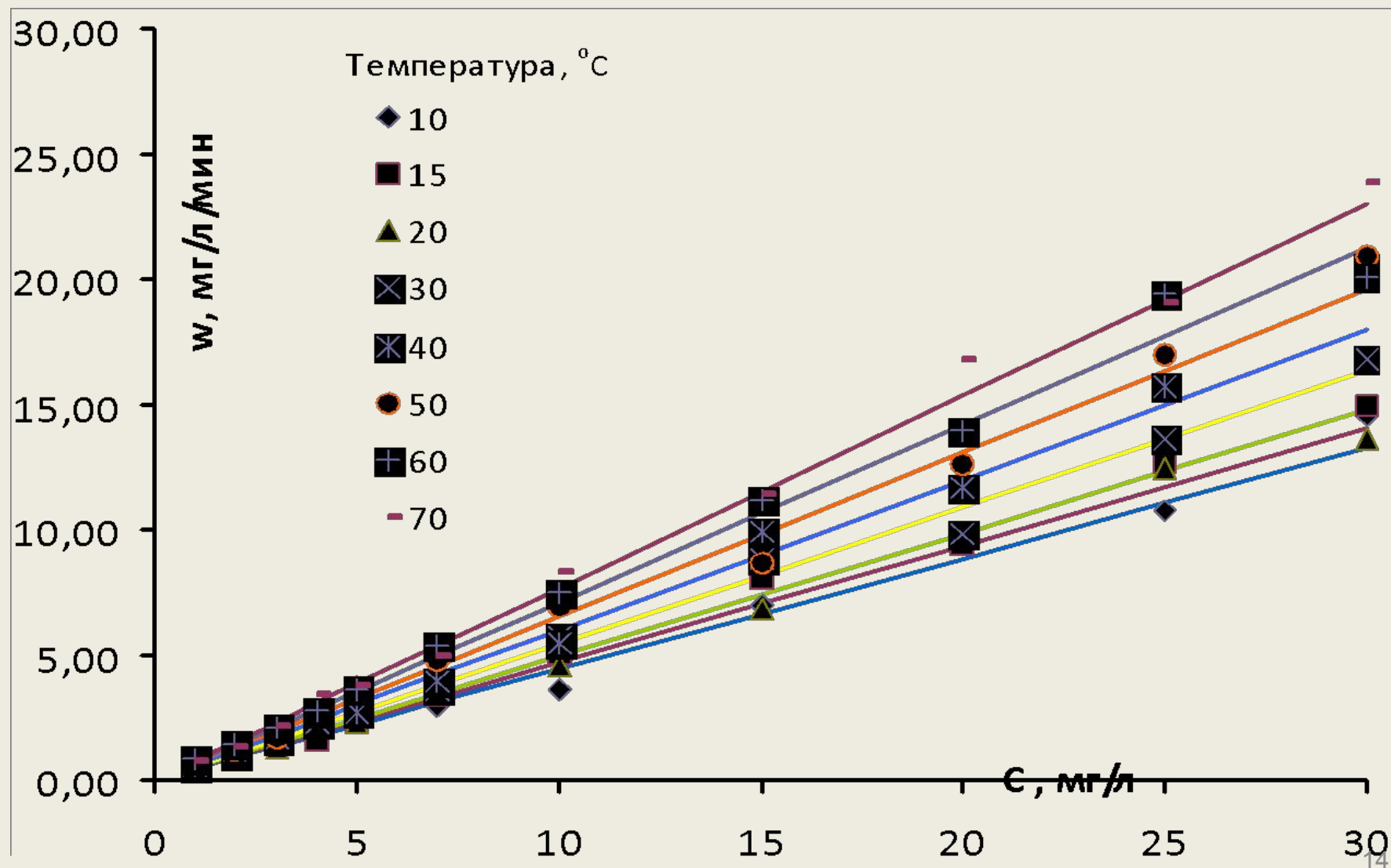
M , г кат/л - отношение массы кат к объёму раств.



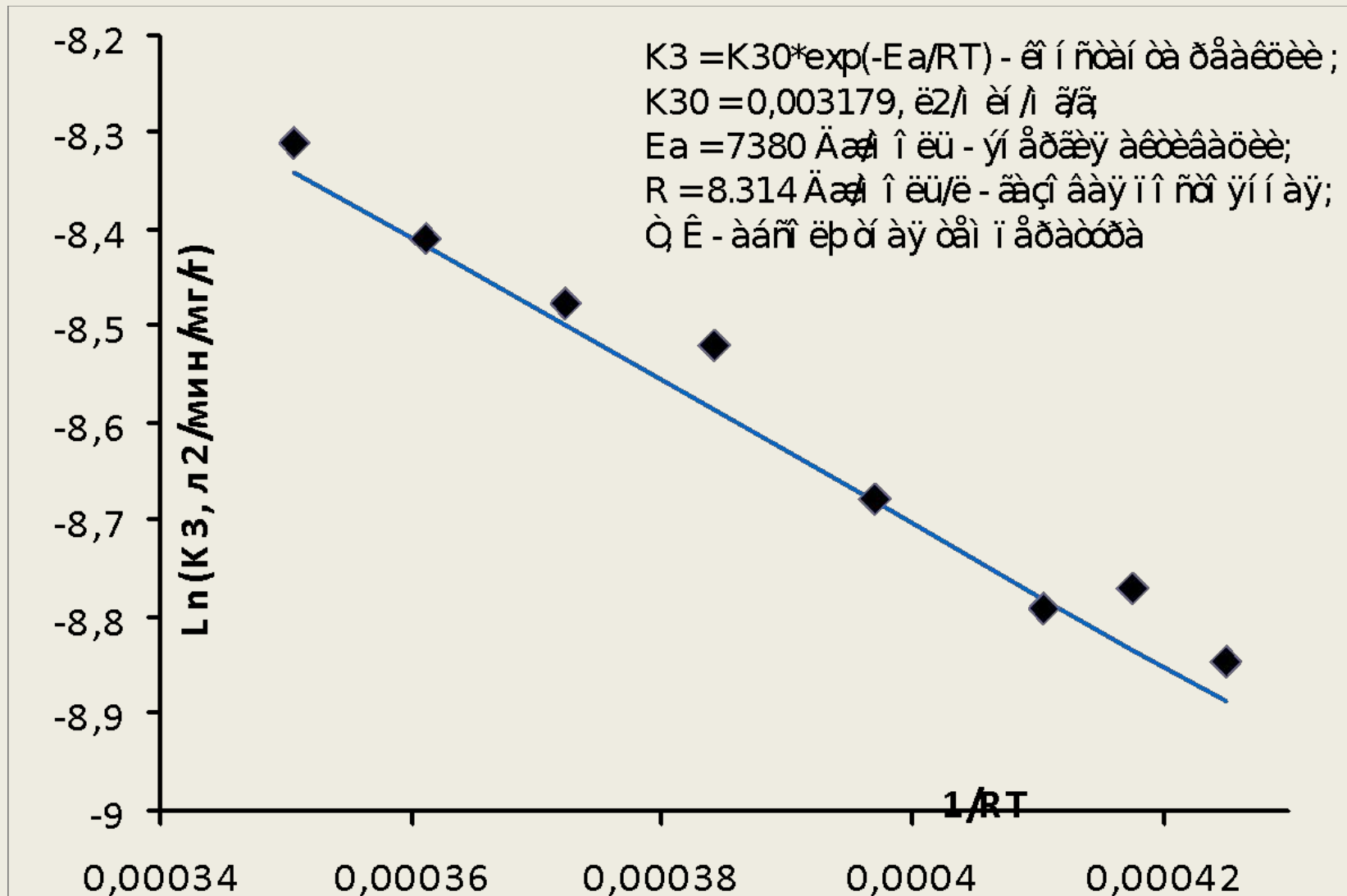
Зависимость скорости окисления от кислотности среды



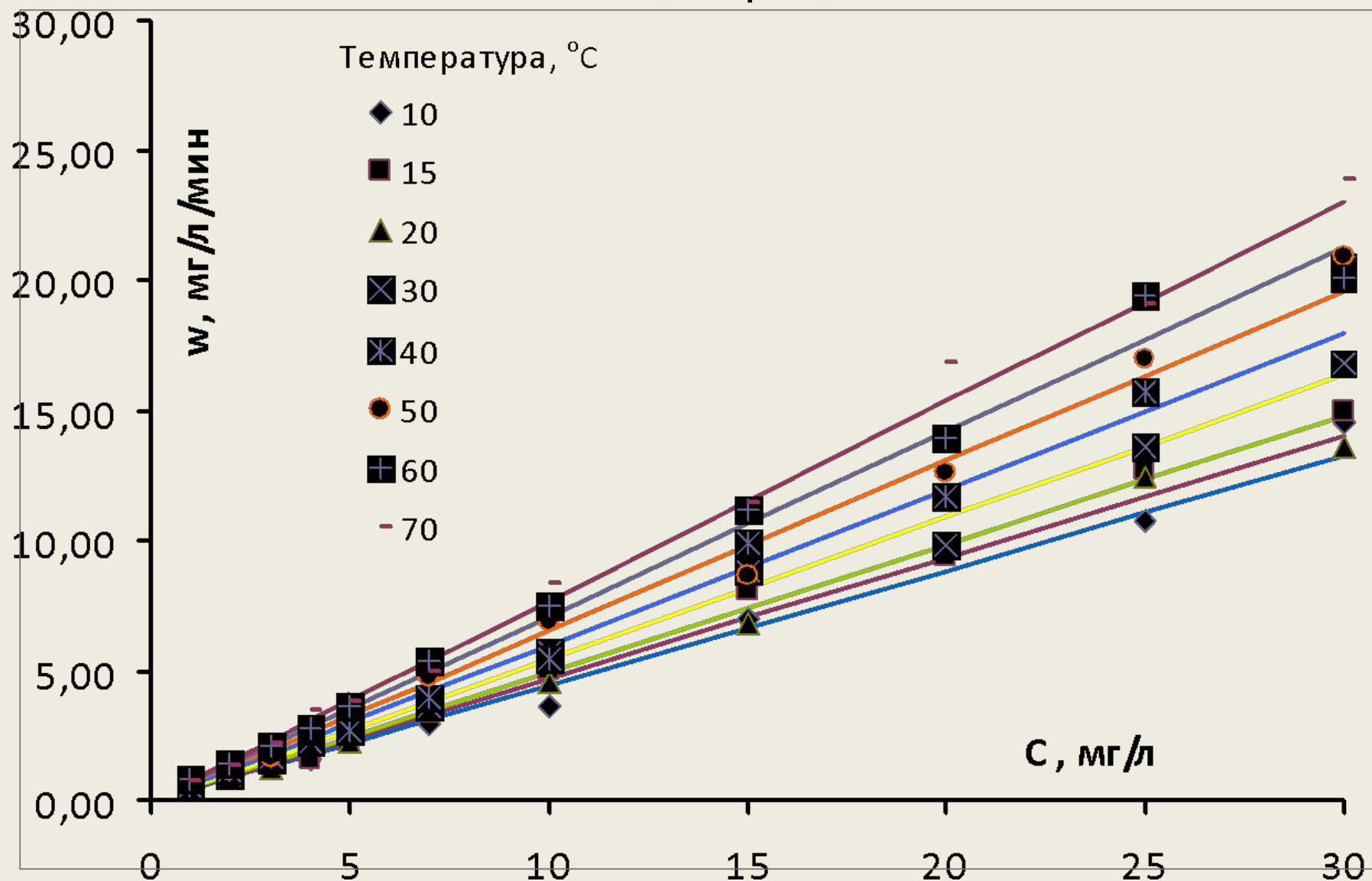
Зависимость скорости реакции разложения красителя от концентрации красителя и температуры



Зависимость константы разложения красителя от температуры в координатах Аррениуса



Зависимости скорости окисления различных красителей от концентрации



Промышленная установка

1 – колонна, 2 –
ситчатые перегородки,
3 – каталитический
материал, 4, 5 –
дозаторы кислоты и
пероксида, 6 – узел
механической очистки,
7 – подача воздуха, 8 –
сепаратор.



Объёмный расход сточной воды $Q = 10000 \text{ м}^3/\text{сут}$, 6944 л/мин , $0.1157 \text{ м}^3/\text{сек}$.
Концентрация красителя на входе, $C_0 = 15 \text{ мг/л}$, на выходе, $C_1 = 0.5 \text{ мг/л}$.
Доза пероксида $\text{CH}_2\text{O}_2 = 15 \text{ мг/л}$, рН реакции – 3.5, температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Отношение масса катализатора : объём раствора в колонне примем такое же, как и в опытах $M = 107 \text{ кг/м}^3 = \text{г/л}$.

Расчёт диаметра колонны. Примем скорость движения жидкости по колонне $v = 0.02 \text{ м/с}$.

Тогда сечение колонны $S = Q/v = 0.1157/0.02 = 5.8 \text{ м}^2$, диаметр колонны $D = \sqrt{4 \cdot S / \pi} = \sqrt{7.37} = 2.71 \text{ м}$.

Расчёт константы K_1 для данного случая. $K_1 = K_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}_2 \cdot M = 0.00015369 \text{ л}^2/\text{мин/мг/г} \cdot 15 \text{ мг/л} \cdot 107 \text{ г/л} = 0.247 \text{ 1/мин}$.

Расчёт времени пребывания жидкости в колонне. Анализ показывает, что пяти – шести секций достаточно для достижения режима, близкого к поршневому течению. После этого, можно использовать найденные кинетические закономерности. Тогда расчёт ведём по кинетическому уравнению $C = C_0 \cdot \exp(-K_1 \cdot t_p)$, $t_p = \ln(C_0/C)/K_1 = \ln(15/0.5)/0.247 = 13.77 \text{ мин} = 826.2 \text{ сек}$.

Расчёт объёма колонны. $V = Q \cdot t_p = 0.1157 \text{ м}^3/\text{сек} \cdot 826.2 \text{ сек} = 95.6 \text{ м}^3$.

Расчёт высоты колонны $H = V/S = 95.6 \text{ м}^3 / 5.8 \text{ м}^2 = 16.5 \text{ м}$.

Расчёт количества катализатора $M_k = M \cdot V = 107 \text{ кг/м}^3 \cdot 95.6 \text{ м}^3 = 10230 \text{ кг} = 10.23 \text{ т}$.

Выводы

1. Из литературных данных следует, что перспективным методом очистки сточных вод от красителей является окисление на гетерогенно волокнистом катализаторе, содержащим ионы переходных металлов.
2. В качестве волокнистого носителя удобно использовать объемный трикотажный материал, состоящий из полипропиленовых монопилей придающих материалу форму и упругость и комплексных полиакрилонитрильных нитей.
3. В качестве метода нанесения каталитически активного слоя была выбрана пропитка материала водным раствором комплекса полиэтиленполиамин(ПЭПА)- переходный металл. С дальнейшей сушкой на воздухе при 105 градусах Цельсия. На второй стадии волокно пропитывается ацетоновым раствором эпоксидной смолы ЭД-20 с дальнейшей сушкой и прогревом на воздухе при 130 градусах.
4. Разработан способ измерения стационарного расхода исходного раствора красителя в реакторе.
5. Установлены оптимальные расходные коэффициенты для модифицирующих реагентов.
6. Изучено влияние природы переходного металла на каталитическую активность.
7. Изучено влияние концентрации красителя, пероксида водорода и кислотности среды на скорость реакции. Получено математическое выражение для вычисления скорости.
8. Изучено окисление нескольких антрахиноновых красителей, получены коэффициенты для расчёта скорости их окисления.
9. На основе полученных экспериментальных данных по кинетике рассчитан пример каталитической колонны для очистки сточной воды от красителей.

**Благодарю
за внимание!**