

Химические науки

УДК 66.067:544.526.5

**Гринь Григорий Иванович**

*доктор технических наук, профессор кафедры  
химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии  
Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»*

**Gryn Gregory**

*Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of  
Chemical Technology Inorganic Substances, Catalysis and Ecology  
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"*

**Касьян Елена Сергеевна**

*магистр кафедры химической технологии  
неорганических веществ, катализа и экологии  
Национального технического университета  
«Харьковский политехнический институт»*

**Kasian Elena**

*Master of the Department of  
Chemical Technology Inorganic Substances, Catalysis and Ecology  
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"*

**Дейнека Дмитрий Николаевич**

*кандидат технических наук, доцент кафедры  
химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии  
Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»*

**Deineka Dmitriy**

*Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of  
Chemical Technology Inorganic Substances, Catalysis and Ecology  
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"*

**Кирнос Екатерина Виталиевна**

*магистр кафедры химической технологии  
неорганических веществ, катализа и экологии  
Национального технического университета  
«Харьковский политехнический институт»*

**Kirnos Ekaterina**

*Master of the Department of  
Chemical Technology Inorganic Substances, Catalysis and Ecology  
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"*

## **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ PHOTOCATALYTIC PURIFICATION OF WATER**

*Анотация. Фотокатализ играет важнейшую роль в живой природе. Так как, процесс фотосинтеза, обеспечивающий жизнь на Земле, фотокаталитический. С научной точки зрения исследование природы фотокаталитического эффекта, механизма действия фотокатализаторов чрезвычайно интересно. Из практики известно, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают образцы  $TiO_2$  с кристаллической модификацией анатаза и не содержащие большого числа примесей.*

*Одно из очень вредных органических веществ которое выбрасывается в окружающую среду, в частности в водные бассейны это гидроксибензол. Его воздействие на окружающую среду приводит к значительным изменениям в самой экосистеме. Гидроксибензол и его различные производные относятся к самым распространенным и важным веществам в мире. Источники поступления гидроксибензола в окружающую среду это предприятия химической промышленности, которые производят пестициды и пластмассы, продукцию нефтепереработки, лесохимии, кокса, анилина, фармацевтической*

промышленности. Фенол появляется во время различных процессов в естественных условиях. Такими процессами являются биохимическое разложение и превращение органических веществ, обмен веществ в водных организмах, что приводит к образованию так называемых низкомолекулярных весовые и природные фенолы. И они загрязняют водоемы.

**Ключевые слова:** вода, фотокатализ, очистка, катализатор, окисление.

**Summary.** Photocatalysis plays an important role in wildlife. The process of photosynthesis, providing life on Earth, photocatalytic. From the point of view of science, the study of the nature of the photocatalytic effect, the mechanism of action of photocatalysts remains interesting. From practice it is known that TiO<sub>2</sub> samples with crystal modification possess the greatest photocatalytic activity and cannot use a large number of possible ones.

In particular, in water basins it is hydroxybenzene. Its impact on the environment leads to significant changes in the ecosystem itself. Hydroxybenzene and its various derivatives are the most common and important substances in the world. Sources of hydroxybenzene in the environment of industrial enterprises that produce pesticides and plastics, petroleum products, wood chemistry, coke, aniline, the pharmaceutical industry. The phenomenon of the appearance in time of various processes in natural conditions. The metabolism in the human body, which leads to the formation of the so-called low molecular weight and natural phenols. They are polluted by water.

Photocatalytic decomposition of hydroxybenzene compounds belongs to destructive methods of sewage water purification. Application of the catalytic method in conjunction with the physical influence of UV irradiation can significantly intensify processes of oxidative destruction of organic pollutants and bring it to full mineralization in some cases. Photocatalysts should have the

*following properties: photoactivity, biological and chemical inertia, stability to photo corrosion, ability to use in the field of visible or near ultraviolet light, low cost and absence of toxicity.*

*Titanium, iron, and zinc oxides and hydroxides play a role of catalysts in the process of photocatalytic decomposition of hydroxybenzene usually.*

**Key words:** *water, photocatalysis, purification, catalyst, oxidation.*

**Постановка проблемы.** Существует проблема загрязнения воды. Основным источником загрязнения являются промышленные предприятия, транспорт а также рганические соединения. Одним из перспективных направлений является фотокаталитическая очистка воды от загрязнения рганическими соединениями.

**Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы.** Изучены различные статьи и патенты фотокаталитических способов очистки воды. Авторы статьи [3] проводят исследования и предлагают окисляться органическим частичкам до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с помощью фотокатализатора  $\text{TiO}_2$ . Однако этот метод малоэффективен, так как полное окисление составляет несколько часов.

**Цель статьи.** Главной целью является в рассмотрении и разработке оптимального состава фотокатализатора, который будет болем эффективным в очистке воды.

**Изложение основного материала.** Фотокатализ на современном этапе развития науки определяется как "возбуждение или изменение скорости химических реакций под воздействием света в присутствии фотокатализаторов - веществ, которые поглощают световые кванты и участвуют в химических превращениях, вступая многократно с ними в промежуточные взаимодействия и после каждого цикла таких взаимодействий восстанавливая свой химический состав" [2].

Эффект фотокатализа – минерализации газообразных загрязнений на поверхности катализатора под действием мягкого ультрафиолетового излучения – открыт еще в 20-е годы прошлого века.

Эффективность фотокатализатора определяется квантовым выходом реакции и спектром действия фотокатализатора. Квантовый выход фотореакции есть отношение числа образующихся молекул продукта к числу поглощенных квантов света. Для полупроводниковых частиц как фотокатализаторов обычно рассматривают несколько стадий процесса:

- а) поглощение света – рождение электрон-дырочных пар,
- б) диффузия электронов и дырок к поверхности полупроводника,
- в) объемная рекомбинация электронов и дырок,
- г) поверхностная рекомбинация электронов и дырок,
- д) полезные реакции электронов и дырок с адсорбированными молекулами.

Фотокаталитические реакции весьма распространены в природе. Наиболее ярким примером естественного фотокатализа является фотосинтез. В химической промышленности сегодня фотокатализ применяется весьма широко. С помощью него ускоряются различные реакции окисления, восстановления, полимеризации гидрирования и дегидрирования, осаждения металлов. На основе эффекта фотокатализа производят системы очистки воды и воздуха [1].

Наиболее перспективно использование  $TiO_2$  для очистки сточных вод в накопительных резервуарах и отстойниках. Показано, что пестициды, используемые в сельском хозяйстве, в водоемах разрушаются в течение нескольких месяцев. Добавление небольших количеств безвредного  $TiO_2$  позволяет сократить это время до нескольких дней без использования искусственных источников света, так как процесс идет под действием солнечного света.

### *TiO<sub>2</sub> как фотокатализатор*

Диоксид титана полупроводник. Согласно современным представлениям, в таких соединениях электроны могут находиться в двух состояниях: свободном и связанном [2]. В первом состоянии электроны движутся по кристаллической решетке, во втором состоянии – основном электроны связаны с каким-либо ионом кристаллической решетки и участвуют в образовании химической связи. Для перевода электрона из связанного состояния в «свободное» необходимо затратить энергию не менее 3,2 эВ. Эта энергия может быть доставлена квантами света с длиной волны более 390 нм. При поглощении кванта света в объеме частицы TiO<sub>2</sub> образуются свободный электрон (e<sup>-</sup>) и электронная вакансия – дырка (h<sup>+</sup>), которые рекомбинируются или мигрируют в полупроводнике, частично локализуясь на структурных дефектах его кристаллической решетки.

Электрон и дырка – достаточно подвижные образования, и, двигаясь в частице полупроводника, часть из них рекомбинирует, а часть выходит на поверхность и захватывается ею.

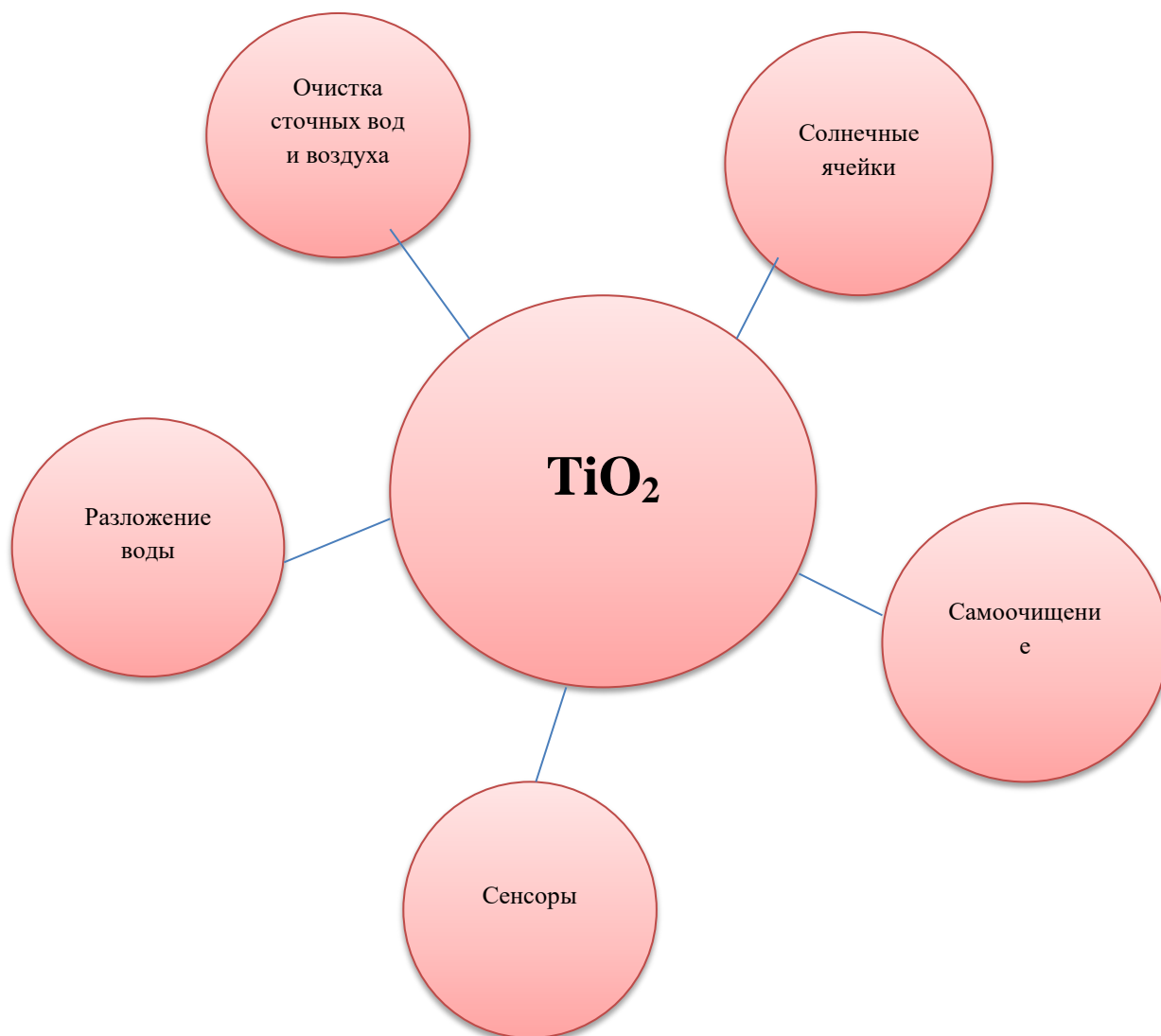
На рис. 1 приведена схема практического использования фотокатализа с использованием диоксида титана в качестве фотокатализатора.

Осуществление фотокатализа позволяет окислять органические соединения в мягких условиях до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Кроме того, могут быть получены тонкие пленки из TiO<sub>2</sub>, нанесенные на стекло, которое приводит к способности самоочищаться такого стекла под действием света от органических загрязнений за счет процесса фотокаталитического окисления.

Самоочищающиеся стекла TiO<sub>2</sub> – соединение, прозрачное для видимого света, поэтому тонкие пленки из TiO<sub>2</sub>, нанесенные на стекло, незаметны для глаза. А само стекло, покрытое такой пленкой, способно

самоочищаться под действием света от органических загрязнений за счет фотокаталитического процесса окисления.

На поверхности  $\text{TiO}_2$  под действием света не только разрушаются органические молекулы, но и гибнут вредные микроорганизмы, даже обладающие высокой сопротивляемостью к ультрафиолету.



**Рис. 1. Схема практического использования фотокатализа на  $\text{TiO}_2$**

#### *Использование фотокатализа для очистки воды*

В воде органические примеси, попав на поверхность частички  $\text{TiO}_2$ , могут быть окислены до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . К настоящему времени показано, что в облучаемых суспензиях  $\text{TiO}_2$  этому процессу подвержены практически любые органические соединения. Однако, как правило, характерные

времена полного окисления составляют несколько часов, это частично связано с существенно более медленной диффузией органических молекул в воде, чем в воздухе. Типичный коэффициент диффузии в воде составляет около  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, что по крайней мере на четыре порядка меньше, чем в воздухе при нормальных условиях. По этой причине проточные реакторы с нанесенным TiO<sub>2</sub> малоэффективны. Использование суспензии TiO<sub>2</sub> технологически считается не совсем удобным, так как требует последующего удаления TiO<sub>2</sub> из потока. В принципе эти проблемы решаются, однако до сих пор неизвестны примеры практического использования проточных фотокаталитических реакторов с гетерогенным катализатором из TiO<sub>2</sub> [2].

Также существующие проточные реакторы для очистки воды от органических примесей используют гомогенные фотокатализаторы типа солей железа, при этом в воду добавляется и окислитель – пероксид водорода. В общих чертах механизм действия такой системы можно описать следующим образом:



OH<sup>·</sup> органическое соединение продуктов окисления.

Раствор пероксида водорода и соли железа называют реагентом Фентона. Как видно, в ходе процесса разложения пероксида водорода образуется OH-радикал, который является сильнейшим окислителем. Эта частица и ответственна за окисление органических соединений в растворе. Под действием света скорость процесса окисления может увеличиться в десятки и даже сотни раз; система носит название "Фото-Фентон". И хотя механизм действия света еще окончательно не понят, система уже нашла практическое применение из-за простоты, высокой эффективности и



экономичности [3]. В частности, технологическое оборудование для очистки сточных вод по методу "Фото-Фентон" поставляется фирмой "Calgon Carbon Oxidation Technologies", USA.

Таблица 1

**Экспериментальные данные для графической зависимости концентрации метилоранжа от времени облучения при использовании фотокатализатора анатаза**

№	Анатаз, г	Дистиллированная вода.мл	Количество метилоранжа, мл	Время облучения, мин	Оптическая плотность	Концентрация метилоранжа, г/л
1	1,5	10	2	2	0,54	0,132
2	1,5	10	2	4	0,49	0,116
3	1,5	10	2	6	0,45	0,105
4	1,5	10	2	8	0,4	0,09
5	1,5	10	2	10	0,37	0,081

Таблица 2

**Экспериментальные данные для графической зависимости концентрации метилоранжа от времени облучения при использовании фотокатализатора рутила**

№	Рутил, г	Дистиллированная вода.мл	Количество метилоранжа, мл	Время облучения, мин	Оптическая плотность	Концентрация метилоранжа, г/л
1	1,5	10	2	2	0,32	0,155
2	1,5	10	2	4	0,3	0,142
3	1,5	10	2	6	0,27	0,123
4	1,5	10	2	8	0,24	0,102
5	1,5	10	2	10	0,23	0,095

Для исследования была приготовлена суспензия для облучения: в 10 мл дистиллированной воды добавляют 2 мл метилоранжа с концентрацией

1 г/л. Таким образом, суммарная, начальная концентрация метилоранжу составляет 0,167 г/л. Далее в раствор добавляется катализатор рутил и анатаз отдельно, в количестве 1,5 г. Потом суспензия облучается под ультрафиолетовой лампой определенное время.

Приготовленные таким способом суспензии с анатазом и рутилом, время облучения которых составляет от 2 до 10 минут. Полученные экспериментальные данные показаны в таблице 1 и таблице 2.

**Выводы.** Очистка воды сейчас как никогда нуждаются в новых технологиях. И фотокаталитические технологии по очистке воды находится все время в разработках. Несомненно, что они день за днем совершенствуются, но и сейчас уже есть те достоинства, которые обуславливают их перспективы и привлекательность. Фотокаталитические технологии очистки воды – это простота, экономичность, возможность использования солнечного света. Последнее крайне важно для будущего, когда энергосберегающие технологии, безусловно, будут иметь преимущество.

В ходе работы было выявлено, что  $TiO_2$  имеет три различные аллотропные модификации: рутил, анатаз, брукит. Из литературы известно, что фотокаталитическими свойствами обладает только рутил и анатаз. В нашей работе было решено проверить возможность использования органических соединений в воде. Также экспериментально установлены более лучшие фотокаталитические свойства анатаза чем рутила. Что определяет перспективность его использования для очистки сточных вод от органических соединений.

### **Литература**

1. Стрюк А.П., Крюков А.И., Кучмий С.Я. Нанофотокатализ: физико-химические аспекты формирования коллоидных полупроводниковых

- фотокатализаторов // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – № 15. – С. 215–245.
2. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7-17.
  3. Воронов А.В. Гетерогенная фотокаталитическая окислительная деструкція углеродсодержащих соединений на чистом платиновом  $TO_2$  : хим.наук / Новосибирск: ИКСОРАН, 2009.
  4. Осипенко В. П., Василчук Т. О. Міграція и розподіл органічних речовин між абіотичними компонентами поверхневих водойм за аеробних і анаеробних умов середовища // Наукові праці Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту. 2010. Issue 259. П. 188–198.
  5. Ермаков В. В. Геохимическая экология и биогеохимические критерии оценки экологического состояния таксонов биосферы // Геохимия. 2015. Issue 3. П. 203–221.