

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЗОНИРОВАНИЯ И УФ ИЗЛУЧЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОЗИЦИЙ В-N-FE И SI-N-FE

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК № 14.740.11.1101) и проекта РФФИ № 11-03-12110 офи-м.

Изучена каталитическая активность композиций В-N-Fe и Si-N-Fe в условиях озонирования и УФ излучения для окисления фенольных соединений (фенол, гидрохинон, пирокатехин) в воде с целью её очистки. Показано, что наибольшая степень деградации исследуемых поллютантов достигается при озонировании в присутствии композитов на основе нитрида бора. Активность композитов при УФ излучении в присутствии щавелевой кислоты связана с образованием в растворе фотоактивной ферриоксалатной системы, т.е. с совмещением гетерогенного и гомогенного катализа. Методом хромато-масс-спектрометрии установлены продукты деградации фенола. Проведено тестирование композитов в процессе очистки сточных вод предприятий г. Томска от фенола.

Ключевые слова: фенол; гидрохинон; пирокатехин; каталитическое озонирование; фотокаталитическое окисление; нитрид кремния; нитрид бора.

Фенол и его производные являются наиболее опасными загрязнителями водных ресурсов. Попадание в водоем даже незначительного количества фенольных соединений приводит к уменьшению способности водного объекта к саморегенерации. Так, минимальные токсические дозы, уменьшающие на 50% количество микроорганизмов, обеспечивающих обезвреживание опасных соединений в воде, для фенола, гидрохинона и катехина составляют 22,1; 0,08; 31,8 мг/л [1] соответственно. Кроме того, фенол и его производные обладают высокой токсичностью для человека (ПДК фенола в питьевой воде 0,001 мг/л) [2].

Для удаления фенольных соединений из воды перспективно применение методов каталитического окисления в условиях озонирования и УФ излучения с использованием высокой окислительной способности гидроксильных радикалов, приводящих к глубокой конверсии растворимых органических веществ (РОВ) до углекислого газа и воды. В гетерогенном катализе высокая активность в процессе деградации фенола установлена для композиций Fe-Mn-O и Mn/CeO₂ [3], Mn/TiO₂ [4], CeO₂ [5], Co₃O₄/Al₂O₃ [6] и др. Высокая степень деструкции фенола (98–99%) показана авторами [7] при использовании железосодержащих цеолитов (Fe-ZB, Fe/ZSM-5) и глин в условиях озонирования.

В гомогенном катализе широко используются железосодержащие системы: фото-Фентона Fe²⁺/H₂O₂/УФ, ферриоксалатная (Fe(C₂O₄)₃³⁻/УФ), пероксид-ферриоксалатная (Fe(C₂O₄)₃³⁻/H₂O₂/УФ) и др. Авторами [8] дана сравнительная оценка каталитической активности в процессе деградации фенола трёх систем: Fe²⁺/H₂O₂/УФ, Fe(C₂O₄)₃³⁻/H₂O₂/УФ и TiO₂/УФ. Установлено, что при УФ излучении Fe-содержащие катализаторы окисляют фенол в 10 раз быстрее, чем TiO₂. Основными промежуточными продуктами деградации фенола в случае систем Fe²⁺/H₂O₂/УФ и Fe(C₂O₄)₃³⁻/H₂O₂/УФ является пирокатехин, а при использовании TiO₂/УФ – бензохинон.

В работах [9, 10] нами показана возможность применения железосодержащих композитов на основе нитридов кремния и бора для деградации щавелевой кислоты и формальдегида в условиях озонирования и

УФ излучения. В присутствии щавелевой кислоты установлено образование фотоактивного катализатора – ферриоксалата, т.е. имеет место совмещение гомогенного и гетерогенного катализа.

В настоящей работе представлены результаты исследования каталитической активности композиций В-N-Fe и Si-N-Fe для деградации фенольных соединений (фенол, гидрохинон, пирокатехин) в зависимости от фазового состава и дисперсности материала, массы катализатора, величины добавки H₂C₂O₄ (для увеличения количества фотокатализатора Fe(C₂O₄)₃³⁻), времени внешнего воздействия (озонирование, УФО). Методом хромато-масс-спектрометрии установлены конечные продукты окисления исследуемых фенольных соединений.

Композиционные материалы получены азотированием ферробора и ферросилиция методом самораспространяющегося синтеза (СВС) в присутствии различных порообразователей (мочевина, гидрокарбонат аммония). Характеризацию продуктов СВС осуществляли методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Образование в растворе продуктов деградации фенола контролировали на хромато-масс-спектрометре Agilent. Озонирование осуществляли с помощью прибора «ГА Озон», в качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм.

Методика эксперимента. Навеску исследуемого материала (100 мг) помещали в стакан и заливали 10 мл модельного раствора изучаемого загрязнителя определенной концентрации. Затем эту смесь перемешивали на магнитной мешалке 10–40 мин, после чего раствор отделяли от катализатора и определяли количество оставшегося в растворе загрязнителя. Сорбцию осуществляли в течение 10 мин, озонирование и УФ облучение (УФО) пробы проводили в течение 10–40 мин без предварительной сорбции РОВ. В случае изучения воздействия УФО использовали кварцевые стаканчики. Добавки раствора щавелевой кислоты вводили перед УФ облучением пробы, задавая соотношения РОВ:H₂C₂O₄ = 1:1; 1:5; 1:10. Степень удаления (R, %) органического вещества из раствора оценивали по его убыли, используя формулу

$$R, \% = \frac{(c_{\text{нач}} - c_{\text{ост}})}{c_{\text{нач}}} \cdot 100,$$

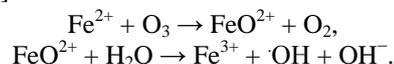
где $c_{\text{нач}}$ и $c_{\text{ост}}$ – начальная и остаточная концентрации РОВ в растворе.

Концентрацию исследуемых поллютантов в модельных растворах задавали, имитируя сильнозагрязнённые воды, для фенола и пирокатехина – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, для гидрохинона – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Содержание фенола в растворе контролировали с 4-аминоантипирином, пирокатехина – с Fe(III) спектрофотометрическим методом [11], гидрохинона – методом йодометрического титрования.

В табл. 1 приведены результаты исследования фазового состава, сорбционной и каталитической активности исследуемых композиций В-N-Fe и Si-N-Fe в процессе удаления фенола из раствора в условиях озони-

рования и УФО. Малая адсорбционная способность композитов, видимо, связана с их низкой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}} = 2-7 \text{ м}^2/\text{г}$).

Каталитическая активность всех материалов в условиях озонирования значительно выше, чем при наложении УФ излучения. По-видимому, озонлиз Fe(II) приводит к образованию в растворе ОН-радикалов согласно [12]:



Фотокаталитическая активность композитов также связана с участием железа в процессе образования ОН-радикалов, приводящих к окислению фенола, согласно [13]:

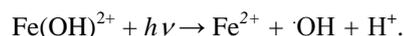
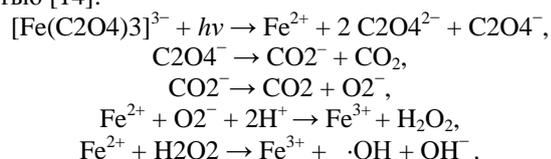


Таблица 1

Результаты сорбционной и каталитической активности композиций В-N-Fe и Si-N-Fe в процессе удаления фенола из раствора в условиях озонирования и УФ излучения ($c_{\text{ф}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $m_{\text{к}} = 100$ мг; $v_{\text{р-ра}} = 10$ мл; $\tau = 10$ мин; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:1$)

Образец	Фазовый состав	Fe, %	Степень удаления фенола, %			
			Сорбция	O ₃	УФО	УФО/H ₂ C ₂ O ₄
Б 35	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	32	6,3	100	65	91
Б 90	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	28	0,5	85	24	35
Б 92	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B, H ₃ BO ₃	55	5	65	58	82
Б 34	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	8	Не исслед.	81	35	50
Б 154	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B, Fe ₃ C	55	3,6	80	10	78
621	β-Si ₃ N ₄ , AlN, Fe, FeSi	55	3,7	81	11	16

В присутствии щавелевой кислоты при УФ излучении, согласно результатам исследований [9, 10], в растворе образуется фотоактивный катализатор – ферриоксалат. Ферриоксалатная система, состоящая из растворимого комплекса железа $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, проявляет каталитическую активность в слабокислых или нейтральных растворах вследствие образования нескольких радикалов с высокой окислительной способностью [14]:



Наибольшую активность в процессе деградации фенола в исследуемых системах проявляет композит Б 35. Это может быть связано с его морфологическими особенностями. Методом РЭМ в работе [10] показано, что расплав на основе железа в композициях В-N-Fe покрыт кристаллами нитрида бора, имеющими форму

тонких дисков, что облегчает процесс растворения железа для поддержания гомогенного катализа. Фаза железа в композициях Si-N-Fe находится внутри кристаллов нитрида кремния, затрудняющих его диффузионный перенос в раствор. По-видимому, с этим связана низкая фотокаталитическая активность композита № 621.

Результаты табл. 2 свидетельствуют, что степень деградации гидрохинона также выше при озонировании, чем в условиях УФ излучения при исследовании всех композитов. При наложении УФО окисление гидрохинона не превышает 48% и практически не зависит от фазового состава композитов, но наблюдается некоторая корреляция с количеством железа в материалах. Наиболее активными образцами являются композиции В-N-Fe (Б 35) и Si-N-Fe (№ 37), содержащие больше железа. Видно, что уменьшение дисперсности материала (на примере композита ФС 75-N) приводит к значительному увеличению его каталитической активности.

Таблица 2

Степень удаления гидрохинона из раствора в присутствии композиций Fe-B-N и Fe-Si-N в условиях озонирования и УФ излучения ($c_{\text{г}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $m_{\text{к}} = 100$ мг; $v_{\text{р-ра}} = 10$ мл; $\tau = 10$ мин)

Образец	Фазовый состав	Fe, %	R, %	
			O ₃	УФО
Б 34	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	8	12	12
Б 35	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	32	70	39
Б 50	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	4	50	30
37	β-Si ₃ N ₄ , α-Si ₃ N ₄ , Fe, FeSi	36	55	48
ФС 75-N <0,6 мм	β-Si ₃ N ₄ , Fe	< 10	68	18
ФС 75-N (0,6-2,5) мм			38	6,4

Для повышения степени окисления гидрохинона в условиях УФО исследовали возможности ферриок-

салатной системы, которую создавали добавлением в раствор щавелевой кислоты, задавая различные со-

отношения: $C_6H_6O_2:H_2C_2O_4 = 1:0, 1:1, 1:5, 1:10$ (рис. 1).

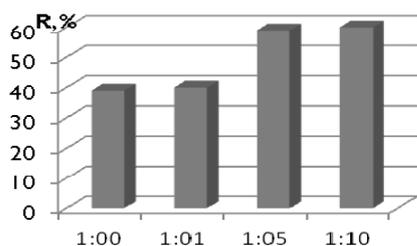


Рис. 1. Степень деградации гидрохинона (R, %) в условиях УФО в зависимости от соотношения $C_6H_6O_2:H_2C_2O_4$ с применением композита Б 35

Обнаружено, что эквимольные количества щавелевой кислоты по отношению к загрязнителю (1:1) практически не влияют на степень его окисления.

В присутствии 5-кратного избытка $H_2C_2O_4$ деградация гидрохинона возрастает до ~60% и остаётся неизменной при дальнейшем увеличении соотношения $C_6H_6O_2:H_2C_2O_4$ до 1:10.

Степень деградации пирокатехина (табл. 3) достаточно высока (90–100%) в условиях озонирования и УФО излучения в присутствии практически всех исследуемых композитов и может быть обусловлена его меньшей химической устойчивостью по сравнению с фенолом и гидрохиноном. Это согласуется с уровнем холостого опыта; например, в условиях озонирования для фенола он составляет 17%, для гидрохинона – 14%, для пирокатехина – 48%. Также прослеживается влияние дисперсности материала: в присутствии композита ФС 45-N в случае меньшего зёрнения (< 0,65 мм) степень деструкции пирокатехина возрастает на (15–20)% и достигает практически 100%.

Таблица 3

Степень удаления пирокатехина из раствора в присутствии композиций Fe-B-N и Fe-Si-N в условиях озонирования и УФО излучения ($c_n = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $m_{kt} = 100$ мг; $v_{p-ра} = 10$ мл; $\tau = 10$ мин)

Образец	Фазовый состав	Fe, %	R, %	
			Озонирование	УФО
Б 34	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	8	96	95
Б 35	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	32	94	94
Б 90	BN, Fe, FeB, Fe ₂ B	68	100	96
621	β -Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , Fe, FeSi	55	94	95
ФС 45-N >0,65 мм	Si ₃ N ₄ , Fe	50	87	77
ФС 45-N <0,65 мм	Si ₃ N ₄ , Fe	50	100	96

По результатам деградации исследуемых фенольных соединений в условиях озонирования и УФО излучения для дальнейших испытаний были выделены композиции В-N-Fe (Б 35) и Si-N-Fe (№ 621). Для сопоставления и

выбора условий наибольшего окисления поллютантов результаты сведены в табл. 4. Видно, что более полная деградация всех загрязнителей происходит в присутствии композита Б 35 при озонировании в течение 40 мин.

Таблица 4

Результаты деградации фенола, гидрохинона и пирокатехина в присутствии композиций В-N-Fe (Б 35) и Si-N-Fe (621) ($m_{kt} = 100$ мг; $v_{p-ра} = 10$ мл; $pH_{оз} = 4,5$; $pH_{УФ} = 2,5$; $POB: H_2C_2O_4 = 1:1$), %

№ композиции	τ , мин	Фенол			Гидрохинон			Пирокатехин	
		O ₃	УФО	УФО/H ₂ C ₂ O ₄	O ₃	УФО	УФО/H ₂ C ₂ O ₄	O ₃	УФО
Б 35	10	100	65	91	70	39	40	94	94
	40	100	Не исслед.	Не исслед.	91	Не исслед.	65	100	100
621	10	81	0	16	42	0	24	94	95
	40	100	16	56	51	10	42	100	100

Однако активность катализатора определяется не только полнотой, но и глубиной окисления органических загрязнителей. Методом хромато-масс-спектрометрии установлены конечные продукты деградации фенола в условиях наибольшей активности композитов (табл. 5).

Более глубокая деградация загрязнителя наблюдается при озонировании: в спектре в следовых количествах (<10⁻⁴%) появляются три новых вещества: 1,4-бензохинон (парахинон), 1,4-гидроксифенол (гидрохинон), дифенофенол. В условиях ферриоксалатной системы на уровне микрокомпонентов образуется 4 продукта окисления фенола: 2-гидроксипропановая и щавелевая кислоты (<10⁻³%), о-бензохинон и 1,2-гидроксифенол (пирокатехин) (<10⁻⁴%). Это свиде-

тельствует о том, что фенол окисляется преимущественно до воды и CO₂.

Исследуемый композит Б 35 был протестирован для очистки сточных вод предприятий г. Томска от фенола в условиях озонирования. Контроль фенола до и после каталитического окисления проводили в аккредитованной лаборатории МП «Томскводоканал» по ПНД Ф 14.1:2.105-97 спектрофотометрическим методом с 4-аминоантипирином с предварительной экстракцией хлороформом. Установлено, что наблюдается удаление фенола на 65% и остаточная концентрация фенола не превышает «Норматив предельного сброса», установленный законодательными документами Министерства природных ресурсов и экологии России.

Таблица 5

Результаты тестирования композита Б 35 в процессе очистки сточных вод томских предприятий от фенола ($m_{(B-N-Fe)} = 5$ г, $V_{p-ра} = 0,5$ л, $t = 120$ мин)

Источник загрязненной воды	Концентрация фенола в стоке, мг/л	Концентрация фенола после очистки, мг/л	$R_{уд}$, %	НПС, мг/л
ЗАО «Сибавто»	0,038	0,015	60	0,02
ООО «ТЭРО*»	0,031	0,011	65	

*Томский завод резиновой обуви.

Композиции В-N-Fe и Si-N-Fe перспективны для очистки воды от фенольных соединений в условиях озонирования и УФ излучения в присутствии щавелевой кислоты, необходимой для создания ферриоксалатной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
2. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
3. Rui C.C. Martins, Hélder M. Leal, Rosa M.O. Quinta-Ferreira. Catalytic Removal of Phenolic Compounds by Ozone using Manganese and Cerium Oxides // Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science. USA (San Francisco). October 2007. P. 24–26.
4. Yogeswary P., Yusof M., Rashid M., Amin S., Aishah N. Degradation of phenol by catalytic ozonation // J. of Chemical and Natural Resources Engineering. 2007. Vol. 2, № 2. P. 31–46.
5. Pinheiro da Silva M.F., Soeira L.S. et al. CeO₂-catalyzed ozonation of phenol: The role of cerium citrate as precursor of CeO₂ // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. Vol. 102, № 3. P. 907–913.
6. Chang C.C., Chiu C.Y., Chang C.Y., Ji D.R. et al. Pt-catalyzed Ozonation of Aqueous Phenol Solution Using Highgravity Rotating Packed Bed // J. of Hazardous Materials. 2009. Vol. 26, № 3. P. 247–255.
7. Liotta L.F., Gruttadauria M., Carloc G.D. et al. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity // J. of Hazardous Materials. 2009. Vol. 26, № 162. P. 588–606.
8. Nogueira R.F.P., Alberici R.M., Mendes M.A. et al. Eberlin Photocatalytic Degradation of Phenol and Trichloroethylene: On-Line and Real-Time Monitoring via Membrane Introduction Mass Spectrometry // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. P. 1754–1758.
9. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М., Баталова В.Н. Исследование сорбционной и каталитической активности композиции В-N-Fe при очистке воды от щавелевой кислоты // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. С. 1444–1447.
10. Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Mokrousov G.M., Krotov A.E. Use of Si-N-Fe and B-N-Fe Compositions for Formaldehyde Degradation in Combined Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Processes // J. of Appl. Chem. 2013. Vol. 86, № 1. P. 37–41.
11. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М. : Химия. 1984. 440 с.
12. Kasprzyk-Hordern B., Ziolk M., Nawrocki J. // Appl. Catal. B: Environmental. 2003. Vol. 46. P. 639–669.
13. Bard W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. // Trans. Faraday Soc. 1951. Vol. 47. P. 591.
14. Hislop K.A., Bolton J.R. // Environmental Science and Technology. 1999. Vol. 33. P. 3119–3126.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 13 марта 2013 г.