

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗИТЕЛЕЙ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Fe-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № 14.740.11.1101 от 24.05.2011).

Изучена возможность совмещения процессов разрушения органических загрязнителей воды с получением водорода. Проведена оценка скорости выделения водорода (мл/ч) и производительности исследуемых композитов по выделению водорода (мкмоль/ч·г) при УФ-облучении водных растворов муравьиной и щавелевой кислот, гидразина, фенольных соединений. Показана принципиальная возможность использования природных сорбентов: торфа и цеолитов, модифицированных железом, а также нитридов кремния и бора с фазой железа для одновременной очистки вод и получения водорода. Установлено, что наиболее эффективно применение нитридов бора в растворах муравьиной кислоты и гидразина.

Ключевые слова: фотокатализ; деградация; выделение водорода; нитрид кремния; нитрид бора; торф; цеолиты.

В процессе фотохимической деградации некоторых органических веществ при очистке вод наряду с выделением CO_2 обнаружено выделение водорода [1]. Органические соединения выступают в качестве электронных доноров, они постепенно окисляются до CO_2 , поглощая фотогенерированные дырки и / или кислород, за счет этого увеличивается скорость образования водорода. При полном разложении органических веществ на неорганические составляющие скорость образования водорода снижается до постоянного значения такого, как и в отсутствие органических веществ в растворе. В последние годы разрабатываются катализаторы, имеющие способность к разделению и переносу фотогенерированных электронно-дырочных пар, что улучшает их фотокаталитические свойства в процессах расщепления воды и разрушения органических соединений [2]. Такие катализаторы в основном представляют собой модифицированные благородными металлами оксиды титана [3, 4], но наряду с ними все чаще используются катализаторы на основе сульфидов Cd и Zn, различных соединений Nb, Zr и др. [5, 6]. Совсем недавно, в 2010–2011 гг., появились работы, указывающие на возможность получения водорода из растворов муравьиной кислоты в присутствии катализатора на основе железа [7–9].

Железосодержащие катализаторы привлекательны не только с экономической точки зрения, они эколо-

гичны и представляют интерес для создания различных каталитических систем (Фентона, Раффа – Фентона, ферриоксалатной и др.) путем совмещения гетерогенного и гомогенного катализа [10]. Так, железосодержащие композиции нитридов кремния и бора, а также модифицированные ионом железа торфы и цеолиты, описанные нами в предыдущих работах [11–13], проявили высокую каталитическую активность в процессах деградации ряда органических поллютантов: щавелевой кислоты, формальдегида и фенольных соединений – именно как источники железа для совмещенного катализа. Представляло интерес изучение возможности использования Fe-содержащих композитов, применяемых нами для эффективной деградации растворимых органических веществ (РОВ), для одновременного фотохимического генерирования водорода.

С этой целью с помощью собранной нами экспериментальной установки (рис. 1), проведена проверка наличия водорода в газовоздушной смеси над реакционной системой, состоящей из модельного раствора РОВ и исследуемых композитов: Si-N-Fe, B-N-Fe, торфа, пегасина и хонгурина. Способы синтеза нитридов кремния и бора и методика модифицирования торфа и цеолитов описаны нами в работах [11–13]. Характеристики композитов представлены там же.

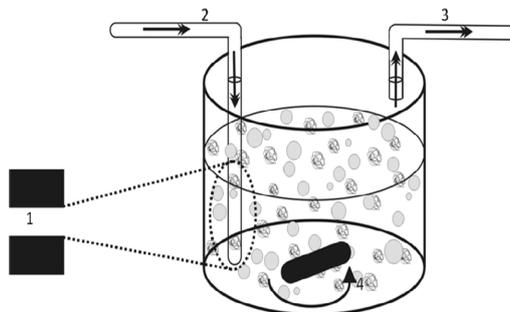


Рис. 1. Схема фотокаталитической установки для получения водорода: 1 – источник излучения; 2 – трубка для подачи азота; 3 – трубка для сбора газа и для проведения замера скорости подачи газа; 4 – магнитная мешалка

В качестве исследуемых органических веществ были выбраны: карбоновые кислоты (муравьиная и щавеле-

вая), фенольные соединения (фенол и гидрохинон), формальдегид и гидразин. Согласно литературным

данным [2], наиболее популярным «жертвенным» реагентом для получения водорода является муравьиная кислота. Гидразин и его производные используются как компоненты ракетного топлива с конца XX в., очистка воды от гидразина рассмотрена в работе [14]. Выбранные нами соединения являются токсикантами, поэтому поиск условий их фотохимического разрушения с одновременным выделением водорода является актуальной и перспективной задачей.

В работе были решены следующие задачи: отбор реагентов, наиболее перспективных для генерации водорода с использованием Fe-содержащих композитов; оценка эффективности выделения водорода в зависимости от концентрации поллютанта, массы катализатора, фазового состава композита, его удельной поверхности.

Методика проведения эксперимента. Навеска фотокатализатора (0,05–0,3 г) помещалась в кварцевый или стеклянный реактор (в зависимости от требуемого спектрального диапазона излучения) емкостью 100 мл и заливалась модельным раствором органического вещества (20–50 мл, в зависимости от количества катализатора). Реактор герметично закрывался и устанавливался на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Перемешиваемая суспензия фотокатализатор / раствор до начала облучения барботировалась инертным газом (азотом из баллона) для удаления адсорбированных катализатором газов. Далее

в процессе облучения в реактор подавался азот с постоянной скоростью (10 мл/мин), а выходящая азотно-газовая смесь подавалась в расходомер с мыльным раствором для проведения замера скорости газового потока. Принцип действия расходомера основан на измерении времени (Т) прохождения мыльной пленки по трубке с известным объемом (V). Соотношение V/T является объемом прошедшего газа в единицу времени – объемным расходом газа. Время измерялось с помощью секундомера при движении пленки снизу вверх. Расход газа рассчитывался по результатам измерений скорости. Для обеспечения высокой точности расчета измерения проводились последовательно несколько раз для вычисления среднего значения по результатам серии. Погрешность измерения составляла примерно 1%. По полученным данным замеров скорости потока производилась регулировка скорости подаваемого в реактор газа. Отбор проб на анализ производился через тот же выход из реактора, что и замер скорости потока, смесь собиралась в газовую пипетку объемом 100 мл.

Спустя 20 минут (время, достаточное для двукратной «промывки» газовой горелки), производился сбор газовой смеси, выходящей из реактора, в течение 10 минут, после чего смесь отправлялась на газохроматографический анализ.

В качестве источника УФ-излучения использовали ртутно-кварцевую лампу типа ДРЛ-250.

Т а б л и ц а 1

Результаты фотокаталитической генерации водорода в растворах органических кислот в присутствии природных Fe-содержащих композитов

Композит	Масса, г	Органический реагент	C(H ₂ O ₂), моль/л	% H ₂	Скорость выделения H ₂ , мл/ч	n(H ₂) / m _{кат-ра} , мкмоль/(ч·г)
–	–	0,2 М НСООН	–	0,006	0,045	–
–	–	0,2 М НСООН	5·10 ⁻⁴ М	0,035	0,252	–
Пегасин	0,5	0,2 М НСООН	–	0,001	0,007	0,6
Пегасин	0,5	0,2 М НСООН	5·10 ⁻⁴ М	0,036	0,240	21
Хонгури	0,5	0,2 М НСООН	–	0,027	0,203	18
Хонгури	0,5	0,2 М НСООН	5·10 ⁻⁴ М	0,040	0,266	24
Хонгури	0,8	0,05 М Н ₂ С ₂ О ₄	3·10 ⁻⁴ М	0,047	0,423	25
Торф	0,5	0,2 М НСООН	–	0,017	0,102	9
Торф	0,5	0,2 М НСООН	5·10 ⁻⁴ М	0,061	0,422	38
Торф	0,8	0,05 М Н ₂ С ₂ О ₄	3·10 ⁻⁴ М	0,038	0,342	19

Из таблицы видно, что фотолиз муравьиной кислоты в отсутствие композита сопровождается довольно низким выходом молекулярного водорода – 0,045 мл/ч. Добавка пероксида водорода, который, как известно, тоже поглощает УФ-излучение [10], повышает выход водорода примерно в пять раз в условиях гомогенной системы. В присутствии Fe-содержащих цеолитов (пегасина и хонгурина) скорость выделения водорода не увеличивается, что указывает на отсутствие их каталитической активности. Торфяной композит показал увеличение скорости выделения водорода почти в два раза по сравнению с гомогенной системой НСООН – Н₂О₂ (0,422 мл/ч против 0,252), но и этот результат нельзя считать хорошим. В случае щавелевой кислоты лучший выход водорода наблюдался для хонгурина: 25 мкмоль/ч на 1 г катализатора против 19 мкмоль/ч на 1 г торфа.

Полученные результаты показали принципиальную возможность выделения водорода в процессе УФ-облучения природных композитов в растворах органи-

ческих кислот. Поиск условий повышения эффективности подобных процессов будет предметом дальнейших исследований.

В табл. 2 представлены результаты исследования потенциальной возможности получения водорода из выбранных органических реагентов в присутствии нитридов бора.

Из таблицы видно, что перспективными являются гидразин, муравьиная и щавелевая кислоты. Для исследования деградации муравьиной кислоты в присутствии Fe-содержащих композитов с добавкой пероксида водорода (для создания системы Раффа – Фентона) выбрали образцы с различным содержанием фазы железа (табл. 3).

Степень деградации R рассчитывали по убыли концентрации НСООН в модельном растворе, которую определяли методом кислотно-основного титрования после 30-минутного УФ-облучения перемешиваемого раствора с навеской композита.

Таблица 2

Результаты фотокаталитической генерации водорода из различных органических реагентов в присутствии нитрида бора ($S_{уд} 3,47 \text{ м}^2/\text{г}$; $w_{Fe} 69\%$)

Масса катализатора, г	Состав раствора	$C(H_2O_2)$, моль/л	% H_2	Скорость выделения H_2 , мл/ч	$n_{(H_2)}/m_{кат-ра}$, мкмоль/(ч·г)
0,2	0,1 М гидразин сернокислый	$5 \cdot 10^{-4}$ М	0,543	3,3	737
0,2	0,1 М муравьиная кислота	$5 \cdot 10^{-4}$ М	0,301	1,8	402
0,5	0,05 М щавелевая кислота	$5 \cdot 10^{-4}$ М	0,730	4,4	393
1,0	0,1 М фенол	$5 \cdot 10^{-4}$ М	0	–	–
1,0	0,1 М формальдегид	–	0	–	–
0,5	0,1 М гидрохинон	–	0,005	0,3	27

Таблица 3

Результаты деградации 0,01 М $HCOOH$ в условиях системы Раффа – Фентона ($УФ/Fe^{2+}/H_2O_2$) в зависимости от различных факторов (навеска композита 0,5 г)

Композит (шифр)	% Fe	Фазовый состав	R, %
Fe-Si-N (630)	15	β - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , Fe, FeSi	9,4
Fe-B-N (77)	42	BN, β - Si_3N_4 , Fe, FeB, Fe_2B , FeSi	10,0
Fe-B-N (85)	48	BN, β - Si_3N_4 , Fe, FeB	16,3
Fe-B-N (153)	55	BN, Fe, FeB, Fe_2B , Fe_3C	19,1
Fe-B-N (92)	55	BN, Fe, FeB, Fe_2B , H_3BO_3	22,4

Эффективность процесса практически не зависит от фазового состава материала, однако прослеживается корреляция между содержанием железа в катализаторе и его активностью – чем больше массовая доля железа, тем больше разрушается загрязнителя.

Установлено, что в опытах без добавления пероксида водорода, когда не создаются условия для образования системы Раффа – Фентона и генерации гидроксил-радикалов, степень деградации $HCOOH$ пренебрежимо мала. Обнаружено также, что степень деградации муравьиной кислоты возрастает с увеличением массы

катализатора и уменьшением ее концентрации в растворе, по-видимому, вследствие повышения соотношения массы катализатора и количества поллютанта.

Для выбора оптимальных условий генерации водорода из муравьиной кислоты в условиях систем Раффа – Фентона и комплексонатной были исследованы композиты на основе нитрида бора с наибольшим содержанием железа (55–70%) и добавки пероксида водорода либо этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА).

Для сравнения также были испытаны композиции нитрида кремния с содержанием железа 15% (табл. 4).

Таблица 4

Результаты фотокаталитического синтеза водорода из муравьиной кислоты в присутствии композиций Fe-B-N и Fe-Si-N при различных условиях

Композит	% Fe	Добавляемый реагент	Условия эксперимента	W_{H_2} , %	V_{H_2} , мл/ч
Fe-B-N (31)	69	H_2O_2	$m_{кт} 0,2 \text{ г}$; $c 0,1 \text{ М}$	0,301	1,8
Fe-B-N (92)	55	H_2O_2	$m_{кт} 1 \text{ г}$; $c 0,5 \text{ М}$	1,472	8,8
Fe-Si-N (630)	15	H_2O_2	$m_{кт} 0,2 \text{ г}$; $c 0,1 \text{ М}$	0,035	0,2
Fe-Si-N (630)	15	H_2O_2	$m_{кт} 0,2 \text{ г}$; $c 0,5 \text{ М}$	0,123	0,7
Fe-B-N (13)	61	ЭДТА	$m_{кт} 0,5 \text{ г}$; $c 0,1 \text{ М}$	0,627	3,8
Без катализатора	–	ЭДТА	$c 0,1 \text{ М}$	0,121	0,7

Таблица 5

Результаты фотокаталитического синтеза водорода из гидразина с использованием нитридов бора и H_2O_2 (условия системы Раффа – Фентона)

Композит (шифр)	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	% Fe	Условия эксперимента	W, % (H_2)	V_{H_2} , мл/ч
Fe-B-N (31)	3,47	69	$m_{кт} 0,2 \text{ г}$; $c 0,1 \text{ М}$	0,543	3,2
Fe-B-N (31)	3,47	69	$m_{кт} 0,5 \text{ г}$; $c 0,1 \text{ М}$	0,517	3,1
Fe-B-N (31)	3,47	69	$m_{кт} 1 \text{ г}$; $c 0,1 \text{ М}$	0,696	4,2
Fe-B-N (31)	3,47	69	$m_{кт} 1 \text{ г}$; $c 0,3 \text{ М}$	1,594	9,5
Fe-B-N (153)	6,92	55	$m_{кт} 1 \text{ г}$; $c 0,1 \text{ М}$	0,894	5,3

Таблица 6

Результаты деградации фенола и выделения водорода с использованием нитридов бора и кремния в присутствии щавелевой кислоты ($m_{кат} = 0,5 \text{ г}$)

Композит	Состав раствора	$n_{(H_2)}/m_{кат}$, мкмоль/(ч·г)	R, %
Si-N-Fe	$5 \cdot 10^{-3} \text{ М } C_6H_5OH + 0,01 \text{ М } H_2C_2O_4$	716	96
B-N-Fe		402	94

Установлено, что увеличение навески катализатора и концентрации HCOOH способствует синтезу водорода. Также прослеживается корреляция между степенью деструкции загрязнителя, содержанием железа в композите и количеством генерированного водорода. То есть в присутствии композиций Fe-Si-N водорода генерируется значительно меньше.

Для выбора оптимальных условий генерации водорода из гидразина изучено влияние концентрации раствора гидразина, навески композита и его удельной поверхности (см. табл. 5).

Видно, что гидразин является перспективным расходным реагентом для синтеза H₂, что совпадает с литературными данными [15]. Генерации водорода способствуют увеличение массы катализатора, концентрации реагента, удельной поверхности композита.

В предыдущих работах нами были выбраны условия практически полной деградации растворов фенола с использованием ферриоксалатных систем [11], создаваемых железосодержащими композитами и добавкой оксалат-ионов. Щавелевая кислота показала также перспективность для выделения водорода (табл. 2). Поэтому система фенол – щавелевая кислота исследовалась нами для выделения водорода. Результаты представлены в табл. 6.

Таким образом, композиции Fe-Si-N и Fe-B-N перспективны для фотокаталитической деградации растворимых органических веществ с одновременной генерацией водорода. Наиболее перспективными для получения водорода являются гидразин и муравьиная кислота в условиях систем Раффа – Фентона и фенол в условиях ферриоксалатной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patsoura A., Kondarides D., Verykios X. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants with simultaneous production of hydrogen // *Catalysis Today*. 2007. Vol. 124, № 3. P. 94–102.
2. Liu Y., Zhou B., Bai J. et al. Coefficient Photochemical Water Splitting and Organic Pollutant Degradation by Highly Ordered TiO₂ Nanopore Arrays // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2009. Vol. 89, № 1–2. P. 142–148.
3. Nada M.H., Barakat H.A., Hamed N.R., Mohamed T.N. Veziroglu Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts // *Int. J. Hydr. Energy*. 2005. Vol. 30. P. 687–691.
4. Kondarides D.I., Patsoura A., Verykios X.E. Anaerobic photocatalytic oxidation of carbohydrates in aqueous Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous production of hydrogen // *J. Adv. Oxid. Technol.* 2010. № 13. P. 118.
5. Daskalaki V.M., Antoniadou M., Li Puma G., Kondarides D.I., Lianos P. Solar light-responsive Pt/CdS/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater // *Environ. Sci. Technol.* 2010. № 44. P. 7200–7205.
6. Deng-wei Jing, Wen-dong Tang, Chan-juan Xing, Lie-jin Guo. Study on photocatalytic hydrogen production in simulated organic pollutants over cadmium sulfide composite photocatalyst // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2011. Vol. 39, is. 2. P. 135–139.
7. Boddien A., Loges B., Gartner F. et al. Iron-catalyzed hydrogen production from formic acid // *J. Am Chem Soc.* 2010. Vol. 132, № 26. P. 8924.
8. Junge H., Boddien A., Capitta F. et al. Improved hydrogen generation from formic acid // *Tetrahedron Letters*. 2009. Vol. 50, № 14. P. 1603–1606.
9. Fellay C., Dyson P.J., Laurenczy G. A viable hydrogen-storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst // *Angewandte Chemie – International Edition*. 2008. Vol. 47, № 21. P. 3966–3968.
10. Махоткина О.А., Кузнецова Е.В., Матвиенко Л.Г., Пармон В.Н. Гетерогенная система Фентона для глубокого окисления токсичных органических веществ в водных растворах // *Катализ в промышленности*. 2006. № 4. С. 30–37.
11. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Мокроусов Г.М. и др. Каталитическое окисление фенола в присутствии железосодержащих композиций на основе нитридов кремния и бора // *Журн. прикл. химии*. 2012. Т. 85, № 1. С. 44–48.
12. 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.
13. Баталова В.Н., Скворцова Л.Н., Мокроусов Г.М. и др. Фотокаталитическое разрушение органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих природных и синтетических материалов // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 31, № 7. С. 73–84.
14. Zheng M., Chen X., Cheng R. et al. Zhang Catalytic decomposition of hydrazine on iron nitride catalysts // *Catalysis Communications*. 2006. Vol. 7. P. 187–191.
15. Karahan S., Zahmakıran M., Ozkar S. Catalytic methanolysis of hydrazine borane: a new and efficient hydrogen generation system under mild conditions // *Dalton Trans.* 2012. № 41(16). P. 4912.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 24 ноября 2012 г.