

**В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, Т.Н. Ситниченко,
Ю.О. Швадчина, А.Н. Сова**

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФУЛЬВОКИСЛОТ ОЗОНОМ И КИСЛОРОДОМ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Исследована фотокаталитическая деструкция речных фульвокислот в водной среде озоном и кислородом. Определены преимущества каталитического и фотокаталитического озонирования их растворов по сравнению с озонированием и O_3 /УФ-обработкой. Фотокаталитическое озонирование обеспечивает наиболее высокую степень деструкции фульвокислот (93 % по общему органическому углероду) при меньших продолжительности и удельном расходе озона по сравнению с другими способами окисления.

Ключевые слова: диоксид титана, кислород, окисление, озон, фотокатализ, фульвокислоты.

Введение. Озон является сильным, но селективным окислителем, взаимодействующим с высокой скоростью с органическими соединениями лишь некоторых классов. Кроме того, озонирование, как известно, не обеспечивает глубокую деструкцию органических примесей природных и сточных вод (т. е. существенное снижение концентрации общего органического углерода (ООУ)), поскольку крайне медленно реагирует с промежуточными продуктами их озонлиза. Поэтому с каждым годом повышается интерес к различным комбинированным процессам, в которых окисление примесей осуществляется высокоактивными свободными радикалами, в частности к каталитическому и фотокаталитическому озонированию [1 – 3].

Окисление органических соединений озоном катализируют ионы и оксиды некоторых металлов, а также металлы и оксиды металлов, иммобилизованные на различных носителях [1]. Так, деструкция природных органических веществ (ПОВ) озоном существенно ускорялась в присутствии Mn^{2+} , Ag^+ [1], TiO_2 [1], Cu/TiO_2 [4], TiO_2/Al_2O_3 [5, 6], Al_2O_3 [7], Cu/Al_2O_3 [8], $FeOOH$ [9, 10], CeO_2 [10]. В зависимости от удельной дозы озона ($1,7 - 4,5 \text{ мг } O_3/\text{мг } OOU_{исх}$) степень деструкции ПОВ при каталитическом озонировании их модельных растворов или речных вод повышалась в 1,5 – 5 раз по сравнению с озонированием [1, 4, 7 – 9]. Однако, © В.В. ГОНЧАРУК, В.Ф. ВАКУЛЕНКО, Т.Н. СИТНИЧЕНКО, Ю.О. ШВАДЧИНА, А.Н. СОВА, 2013

учитывая низкую степень полной деструкции ПОВ одним озоном, степень их деструкции при каталитическом озонировании не превышала 30–50 % по ООУ [1, 4, 7–10], даже при невысокой исходной концентрации ($ООУ_{исх} - 2,5 - 6,7 \text{ мг/дм}^3$).

Степень деструкции синтетических экотоксикантов в водной среде при каталитическом озонировании также повышалась в 3–4,5 раза по сравнению с озонированием [11, 12]. Согласно [13] большинство из 27 соединений четырех классов (органических кислот, фенолов, аминов и углеводов), часто присутствующих в промышленных сточных водах, в процессе каталитического озонирования их растворов при достаточно высокой исходной концентрации ($ООУ_{исх} - 200 \pm 10 \text{ мг/дм}^3$) окислялось на 88–98 % по ООУ за 4–6 ч. Наименее реакционноспособной была уксусная кислота (56,5 % по ООУ за 6 ч).

Максимальные скорость и степень деструкции органических соединений достигались при одновременном использовании озона, УФ-излучения и фотокатализатора [2, 14–23]. В качестве фотокатализатора в этих работах использовали высокодисперсный диоксид титана. Преимущества фотокаталитического озонирования по сравнению с озонированием, каталитическим озонированием, O_3 /УФ-обработкой и фотокаталитическим окислением кислородом показаны для фенолов [17, 18], полициклических ароматических углеводородов [19], ароматических кислот и сложных эфиров [20, 21], соединений, содержащих азот [2, 14], низкомолекулярных карбоновых кислот [23]. Например, степень деструкции ряда ароматических соединений (анилина, пирокатехина, дибутилфталата, галловой кислоты и др.) при фотокаталитическом озонировании достигала 85–100 % по ООУ за 0,5–2 ч [14–16, 18, 20, 21], а максимальная степень их деструкции при фотокаталитическом окислении кислородом составляла 27–48 % по ООУ за 1–2 ч [16, 18, 21].

Однако фотокаталитическое озонирование в настоящее время остается наименее изученным типом фотокаталитического окисления. В частности, сведения по ускорению деструкции гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), составляющих основную часть органических примесей поверхностных вод, при сочетании озонирования и фотокаталитического окисления крайне ограничены [24–26].

Цель данной работы – определение условий достижения глубокой фотокаталитической деструкции фульвокислот в водной среде озоном и оценка преимуществ фотокаталитического озонирования по сравнению с фотокаталитическим окислением кислородом, озонированием и O_3 /УФ-обработкой.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования использовали образец фульвокислот, выделенных из воды р. Днепр [27], элементного состава (%): С – 36,8; Н – 3,9; О – 56,2; N – 1,2; S – 1,9. Рабочие

растворы ФК (табл. 1) готовили путем разбавления основного раствора ($C = 1 \text{ г/дм}^3$, $\text{pH} 6,4$) дистиллированной водой ($\text{pH}_0 6,1 \pm 0,1$) или раствором солей, содержащим (мг/дм^3): Ca^{2+} (40,0), Mg^{2+} (9,8), Na^+ (46,0), K^+ (3,9), Cl^- (71,0), SO_4^{2-} (43,2), HCO_3^- (122,0) и имитирующим речную воду ($\text{pH} 8 \pm 0,1$).

Таблица 1. Характеристика растворов фульвокислот

Раствор ФК	Цветность, град	A_{254} , см^{-1}	pH	ХПК, мг O/дм^3	ООУ, мг/дм^3
В дистиллированной воде	54 – 74	0,53 – 0,61	6,0 – 6,2	44 – 57	15,6 – 17,8
В модельной воде	59 – 80	0,56 – 0,70	7,9 – 8,1	49 – 56	15,2 – 17,6

В качестве фотокатализатора использовали несколько коммерческих образцов TiO_2 , отличающихся фазовым составом и удельной поверхностью [28]: Degussa P-25 (70 – 80 % анатаза, 20 – 30 % рутила; $S_{\text{БЭТ}} = 38,8 \text{ м}^2/\text{г}$); фирмы "Aldrich" и Hombicat UV-100 (~ 100 % анатаза; $S_{\text{БЭТ}}$ – соответственно 7,9 и $> 250 \text{ м}^2/\text{г}$); марки ОСЧ-5-2 (~ 100 % рутила; $S_{\text{БЭТ}} = 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$). Указанные образцы, согласно [28], обозначены соответственно А/Р, А₂, А₃, Р₁.

Озонирование (O_3), $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработку, каталитическое (O_3/TiO_2) и фотокаталитическое озонирование ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) растворов ФК проводили при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) на лабораторной установке, оснащенной компьютерной системой регистрации технологических параметров процесса озонирования [27] в кварцевом реакторе барботажного типа ($d = 4,0 \text{ см}$, $V = 360 \text{ см}^3$), оснащенный керамическим диспергатором для подачи озono-воздушной смеси (ОВС) или воздуха ($v = 128 - 131 \text{ см}^3/\text{мин}$) и перистальтическим насосом, обеспечивающим циркуляцию суспензии снизу вверх ($v = 154 \text{ см}^3/\text{мин}$) для интенсификации перемешивания (рис. 1). Скорость подачи озона в реактор ($v_{\text{оз}}$) составляла $3,2 \pm 0,2 \text{ мг}/(\text{дм}^3 \cdot \text{мин})$, продолжительность окисления (t) – 20 – 60 мин. УФ-облучение осуществляли при помощи ртутно-кварцевой лампы низкого давления ДРБ-15, размещенной снаружи параллельно оси реактора на расстоянии 3 см от его стенки. Плотность мощности УФ-излучения на входе в раствор составляла $\sim 8 \text{ мВт}/\text{см}^2$ ($\lambda = 254 \text{ нм}$).

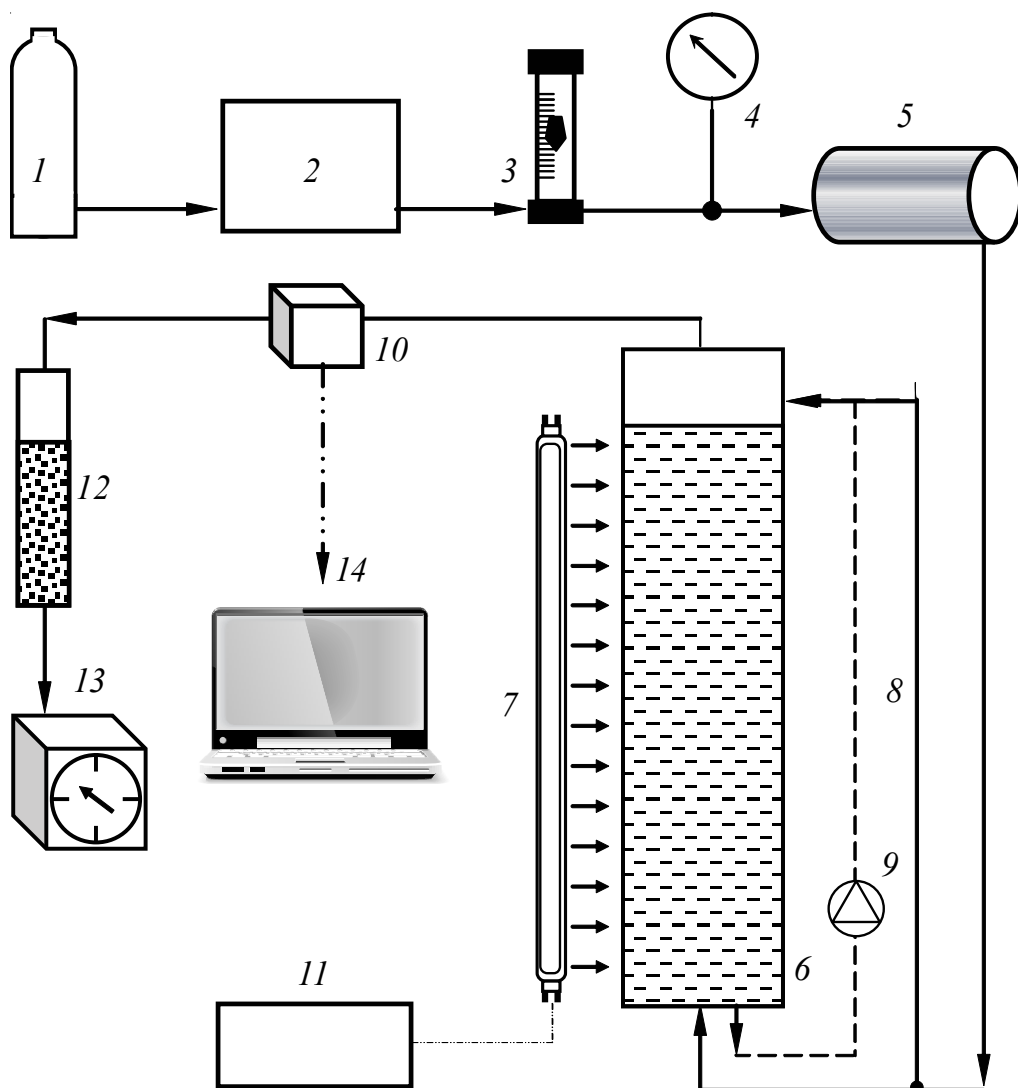


Рис. 1. Схема установки фотокаталитического окисления фульвокислот озонем и кислородом: 1 – баллон с воздухом; 2 – блок подготовки газа; 3 – ротаметр; 4 – манометр; 5 – озонатор; 6 – реактор; 7 – УФ-облучатель; 8 – байпас; 9 – перистальтический насос; 10 – блок контроля концентрации озона; 11 – блок питания УФ-облучателя; 12 – ловушка остаточного озона; 13 – газосчетчик барабанный; 14 – компьютер (----- электрические соединения; - - - - - поток воды; — — — газовой поток).

Для сравнения в аналогичных условиях проводили фотолитическое ($O_2/УФ$) и фотокаталитическое окисление ФК кислородом ($O_2/TiO_2/УФ$),

используя воздух вместо ОВС, и определяли степень их адсорбции на TiO_2 . После окисления фотокатализатор отделяли от растворов ФК центрифугированием (8000 об/мин).

Степень деструкции ФК оценивали по нескольким параметрам: снижение цветности (A_{364}) и оптической плотности их растворов в УФ-области (A_{254}), величина ХПК и концентрация ООУ. Концентрацию ООУ определяли на анализаторе Shimadzu TOC-VCSN. Спектры поглощения растворов ФК регистрировали с помощью спектрофотометров Specord UV-Vis и Shimadzu UV-2450.

Результаты и их обсуждение. При каталитическом и фотокаталитическом озонировании растворов органических соединений концентрация TiO_2 варьировала от 0,1 до 6,0 г/дм³ [4, 6, 11, 14, 15, 29]. В процессе фотокаталитической деструкции ГК и ФК кислородом оптимальная концентрация TiO_2 чаще всего составляла 0,5 – 1 г/дм³ [28].

Количество ФК, адсорбированных на образце А/Р, при повышении концентрации последнего от 0,5 до 1,0 г/дм³ возрастало от 2,6 до 2,9 мг по ООУ за 0,5 ч, что составляло соответственно 16 и 20 % от $\text{ООУ}_{\text{исх}}$. Однако при фотокаталитическом или каталитическом озонировании раствора ФК (C_0 – 50 мг/дм³; рН₀ 6,2) в диапазоне концентраций образца А/Р 0,5 – 1,0 г/дм³ степень полной деструкции ФК была практически одинаковой (табл. 2).

Таблица 2. Влияние концентрации образца А/Р на степень каталитической и фотокаталитической деструкции фульвокислот озонем и кислородом

Способ окисления	Концентрация TiO_2 , г/дм ³	Степень деструкции ФК (%) по		
		цветности	A_{254}	ООУ
$\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$	0,3	79	90	60
	0,5	94	95	85
	1,0	98	98	87
O_3/TiO_2	0,5	57	45	29
	1,0	70	56	30
$\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$	0,5	95	90	53
	1,0	93	93	63

Примечание. рН₀ 6,1 ± 0,1; t – 0,5 ч; v_{O_3} – 3,2 ± 0,2 мг/(дм³·мин), T – 20 ± 2 °С.

Лишь при концентрации фотокатализатора 0,3 г/дм³ степень полной деструкции ФК при фотокаталитическом озонировании снижалась на 25 – 27 % по ООУ за 0,5 ч наряду с меньшими изменениями и других показателей качества раствора (см. табл. 2). В процессе фотокаталитического окисления ФК кислородом воздуха при дополнительной аэрации суспен-

зии степень их деструкции по ООУ с повышением концентрации TiO_2 от 0,5 до 1,0 г/дм³ возрастала заметнее (см. табл. 2), в отличие от данных, полученных ранее [28].

Таким образом, оптимальная концентрация TiO_2 при каталитическом и фотокаталитическом озонировании растворов ФК в дистиллированной воде составляла 0,5 г/дм³. Все дальнейшие сравнительные исследования активности разных образцов фотокатализатора или эффективности разных способов окисления ФК были проведены при указанной концентрации TiO_2 .

Фотокаталитическое озонирование раствора ФК в дистиллированной воде в течение 0,5 ч на всех четырех образцах TiO_2 обеспечивало высокую степень их обесцвечивания (91 – 97 %) и снижения A_{254} (86 – 95 %), в то время как степень полной деструкции ФК существенно зависела от фазового состава фотокатализатора. Наиболее высокой фотокаталитической активностью обладал образец А/Р (рис. 2).

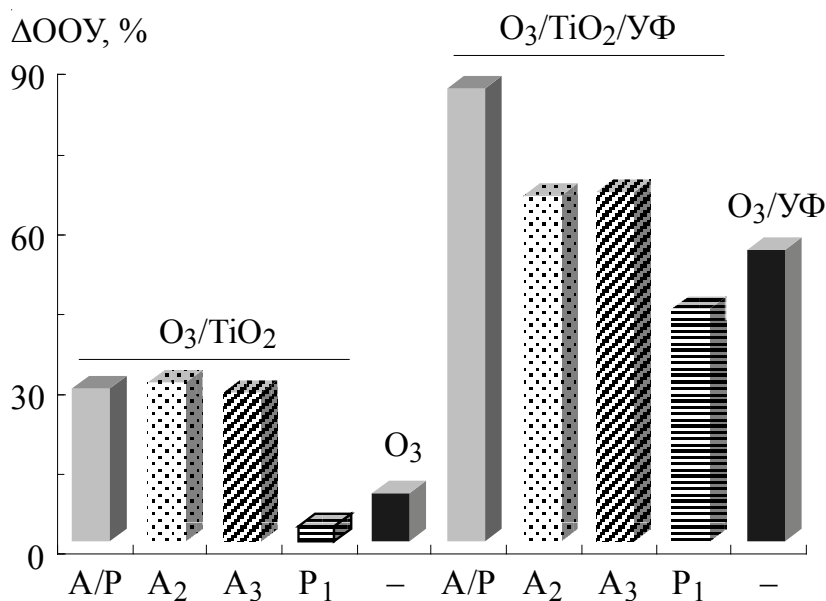


Рис. 2. Сравнение активности разных образцов TiO_2 при каталитическом и фотокаталитическом озонировании растворов фульвокислот в дистиллированной воде. Концентрация TiO_2 – 0,5 г/дм³; t – 0,5 ч; $v_{\text{оз}}$ – $3,2 \pm 0,2$ мг/(дм³·мин).

Степень деструкции ФК по ООУ в процессе фотокаталитического озонирования на образце А/Р возрастала на 30 % по сравнению с O_3 /УФ-обработкой, степень их деструкции по ХПК – на 26 – 33 %. Меньшая (по сравнению с указанным образцом) и фактически равная фотокаталити-

ческая активность была свойственна образцам A_2 и A_3 (~ 100 % анатаза), несмотря на существенное различие их удельной поверхности. Степень полной деструкции ФК на этих образцах на 10—11 % превышала таковую при O_3 /УФ-обработке.

Каталитическая активность трех образцов TiO_2 (A/P, A_2 и A_3) в условиях эксперимента была приблизительно равной (см. рис. 2). Степень деструкции ФК по ООУ при каталитическом озонировании на этих образцах составляла 29 ± 1 % за 0,5 ч и примерно в три раза превышала аналогичный показатель при озонировании. Образец P_1 (~ 100 % рутила) замедлял процесс полной деструкции ФК как при каталитическом озонировании по сравнению с озонированием, так и при фотокаталитическом озонировании по сравнению с O_3 /УФ-обработкой, что указывает на отсутствие каталитической и фотокаталитической активности рутила.

Тем не менее степень полной фотокаталитической деструкции фульвокислот озонем при использовании всех образцов TiO_2 (A/P, A_2 , A_3 и P_1) существенно (в 5 – 9 раз) превышала таковую при озонировании.

Образец A/P был наиболее активным при фотокаталитическом окислении ФК кислородом воздуха (рис. 3).

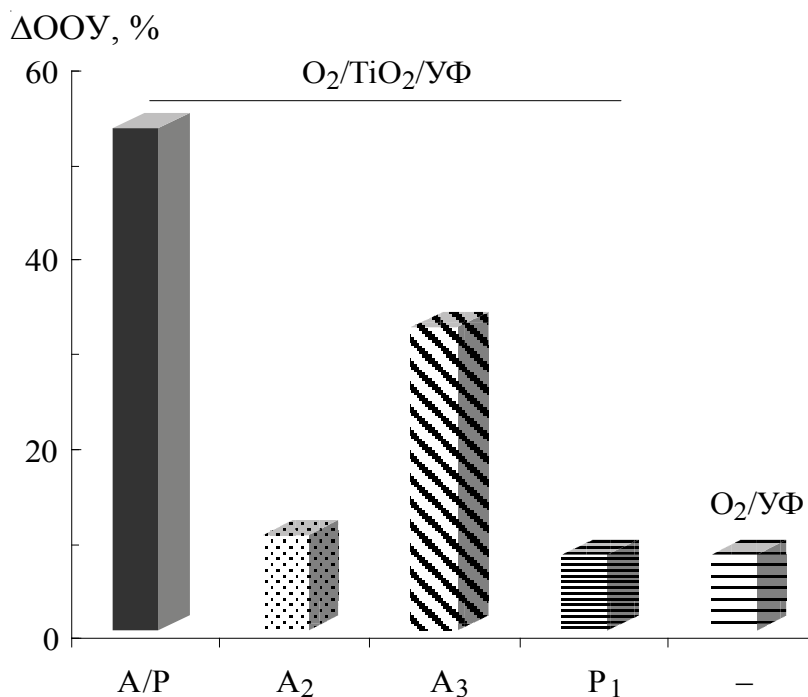


Рис. 3. Сравнение активности разных образцов TiO_2 при фотокаталитическом окислении растворов фульвокислот в дистиллированной воде кислородом воздуха. Концентрация TiO_2 – $0,5 \text{ г/дм}^3$; t – 0,5 ч.

Значительную активность в этом процессе проявлял также наноразмерный образец A_3 (размер частиц – 5 нм). Степень полной фотоката-литической деструкции ФК кислородом ($O_2/TiO_2/УФ$) на образцах А/Р и A_3 превышала степень их фотолитического окисления ($O_2/УФ$) соответственно в 6,6 и 4 раза. В то же время при фотокаталитическом окислении ФК кислородом на двух других образцах (A_2 и P_1) степень полной их деструкции практически не отличалась от таковой при УФ-облучении без катализатора в течение 0,5 ч. При этом степень фотокаталитической деструкции ФК кислородом на образце A_3 по всем показателям существенно (в 2,5 – 4 раза) превышала таковую на образце A_2 , имеющем аналогичный фазовый состав (~ 100 % анатаза), но меньшую в ≥ 30 раз удельную поверхность.

Таким образом, сравнение фотокаталитической активности исследуемых образцов TiO_2 при фотокаталитическом озонировании и фотокаталитическом окислении кислородом растворов ФК (см. рис. 2, 3) свидетельствует, что относительная активность разных образцов TiO_2 может изменяться в зависимости от вида используемого окислителя (озон или кислород).

Преимущества фотокаталитического озонирования по сравнению с $O_3/УФ$ -обработкой обусловлены повышенным теоретическим выходом ОН-радикалов (соответственно 1,0 и 0,5 моль на 1 моль разложившегося O_3) [22] и возможностью использования более широкого спектра УФ-излучения [14]. Глубокое окисление органических соединений до низкомолекулярных алифатических карбоновых кислот с последующей высокой степенью их деструкции при фотокаталитическом озонировании происходит значительно быстрее, чем при фотокаталитическом окислении кислородом или $O_3/УФ$ -обработке [15, 23]. Низкомолекулярные карбоновые кислоты, чрезвычайно устойчивые к действию молекулярного озона, окисляются по радикальному механизму при использовании каталитических и фотокаталитических процессов [13, 23, 29]. Причем скорости окисления муравьиной, уксусной и пропионовой кислот при фотокаталитическом озонировании в 4,6 – 9 и 6 – 7 раз превышают таковые соответственно при фотокаталитическом окислении кислородом и $O_3/УФ$ -обработке [23].

В ряде работ [11, 15, 27, 28] отмечено заметное снижение степени деструкции органических соединений при окислении их разными способами в присутствии гидрокарбонат-ионов и других ловушек ОН-радикалов, характерных для природных вод. Влияние гидрокарбонат-ионов при озонировании растворов органических соединений проявляется двояко. Эти ионы повышают рН среды и степень диссоциации соединений кислотного и фенольного типов, к которым относятся ФК, что существенно ускоряет их взаимодействие с молекулярным озоном. Кроме того, с ростом рН ускоряется разложение озона, и степень деструкции ФК возрастает.

ет за счет их окисления по радикальному механизму. Однако скорость де- струкции таких промежуточных продуктов озонлиза органических при- месей, как низкомолекулярные карбоновые кислоты, существенно снижа- ется в присутствии гидрокарбонат-ионов [30], поскольку константа скорости взаимодействия ОН-радикалов с последними ($(0,85 - 1,5) \cdot 10^7 \text{ M}^1 \cdot \text{c}^{-1}$ [31]) сопоставима с константами скорости взаимодействия ОН-радикалов с ацетат- и оксалат-ионами (соответственно $8,5 \cdot 10^7$ и $7,7 \cdot 10^6 \text{ M}^1 \cdot \text{c}^{-1}$ [4, 15]).

При постоянных продолжительности окисления, скорости подачи озона и концентрации образца А/Р в процессе окисления растворов ФК в дистиллированной (рН 6) и модельной воде, имитирующей речную (рН 8,1; 2 мг-экв/дм³ НСО₃⁻), более высокая степень деструкции ФК по ООУ достигалась всеми способами, кроме озонирования, в дистиллирован- ной воде (рис. 4).

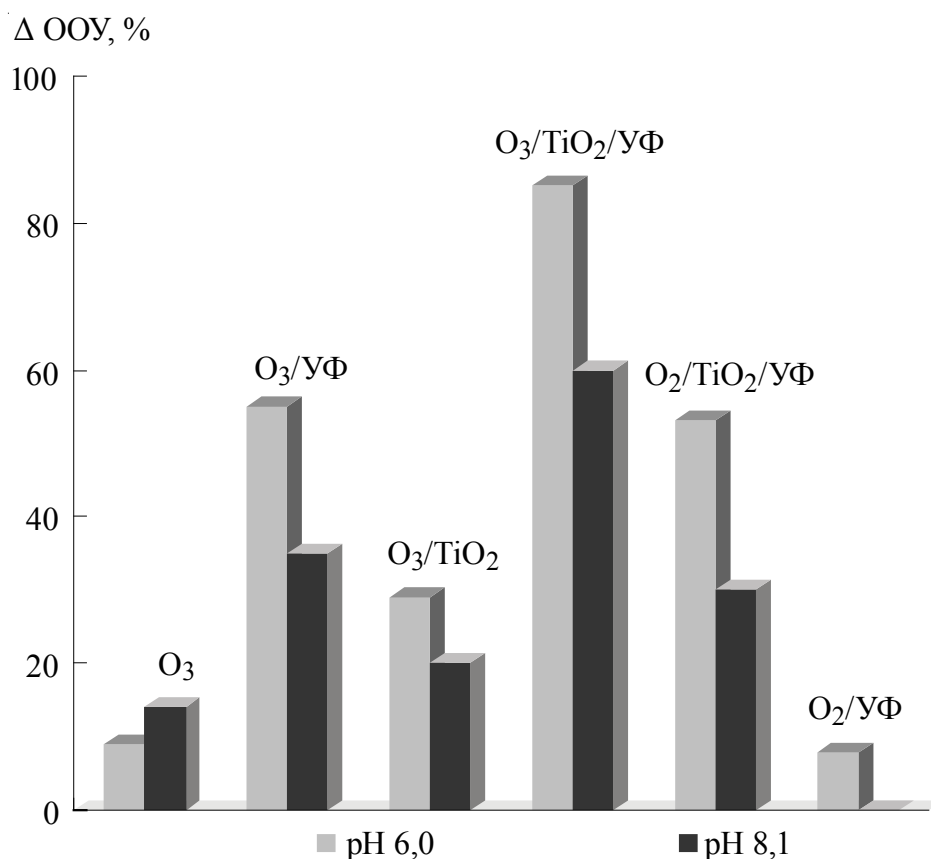


Рис. 4. Сравнение степени полной деструкции фульвокислот при окислении их растворов в дистиллированной (рН 6) и модельной (рН 8,1) водах разными способами. Концентрация образца А/Р – 0,5 г/дм³; t – 0,5 ч; $v_{\text{оз}}$ – $3,2 \pm 0,2 \text{ мг}/(\text{дм}^3 \cdot \text{мин})$.

Более высокую степень деструкции ФК при озонировании их раствора в модельной воде обусловило повышение массопереноса озона при pH 8 и, как следствие, увеличение в 1,6 раза дозы поглощенного озона ($D_{\text{оз(п)}}$) по сравнению с таковой в дистиллированной воде при равной $v_{\text{оз}}$. При использовании способов окисления, связанных с УФ-облучением ($\text{O}_3/\text{УФ}$, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$), величина $D_{\text{оз(п)}}$ определяется в основном характеристиками реактора, параметрами озонирования ($v_{\text{оз}}$) и типом источника УФ-излучения. При близких значениях $D_{\text{оз(п)}}$ степень деструкции ФК в дистиллированной воде с помощью $\text{O}_3/\text{УФ}$ и $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ была существенно выше, чем в модельной (на 20 – 25 % по ООУ за 0,5 ч).

Фотокаталитическое озонирование растворов ФК обеспечивало наиболее высокую среди исследованных способов окисления степень деструкции ФК по всем показателям при обоих значениях pH (см. рис. 4). Степень полной деструкции ФК при фотокаталитическом озонировании их раствора в дистиллированной воде (81 – 85 % по ООУ за 0,5 ч) в 9 – 10 раз превышала таковую при озонировании или УФ-облучении, в ~ 3 раза – при каталитическом озонировании и в 1,5 – 1,7 раза – при $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработке и фотокаталитическом окислении кислородом. Степень полной деструкции ФК при фотокаталитическом озонировании их раствора в модельной воде при pH 8,1 (60 % по ООУ за 0,5 ч) также была в 4,3; 3; 1,7 и 2 раза выше аналогичных показателей при соответственно озонировании, каталитическом озонировании, $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработке и фотокаталитическом окислении кислородом.

В целом, при трех комбинированных способах окисления ($\text{O}_3/\text{УФ}$, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$, $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) растворов ФК в модельной воде (pH 8,1; 2 мг-экв/дм³ HCO_3^-) степень их полной деструкции снижалась в 1,4 – 1,8 раза по сравнению с растворами в дистиллированной воде (pH 6), что было обусловлено как присутствием гидрокарбонат-ионов, так и уменьшением в 1,5 раза адсорбции ФК (с 16 до 11 % по ООУ) при повышении pH раствора от 6 до 8.

Степень полной деструкции ФК при фотокаталитическом окислении озоном и кислородом их растворов в дистиллированной и модельной водах была соответственно в 1,2 – 1,3 и 2,2 – 2,7 раза выше, чем суммарное снижение ООУ за счет адсорбции и $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработки или фотолитического их разложения (эффект синергизма).

Спектрофотометрические показатели растворов ФК (цветность, оптическая плотность в УФ-области) снижались значительно быстрее, чем концентрация ООУ, при всех способах окисления. В частности, значения эффективных констант скорости обесцвечивания растворов ФК в дистиллированной воде превышали константы скорости их деструкции по ООУ в 4 – 5 раз – при фотокаталитическом озонировании, фотокаталити-

ческом окислении кислородом и O_3 /УФ-обработке, в 6 раз – при каталитическом озонировании и в 37 раз – при озонировании (табл. 3). Аналогично константы скорости обесцвечивания растворов ФК в модельной воде превышали константы скорости их деструкции по ООУ в 6 – 7 раз – при фотокаталитическом озонировании, фотокаталитическом окислении кислородом и O_3 /УФ-обработке и в 21 – 22 раза – при озонировании и каталитическом озонировании.

Из табл. 3 также следует, что эффективные константы начальной скорости деструкции ФК по ООУ в дистиллированной и модельной водах при фотокаталитическом озонировании более чем в два раза превышали таковые при всех других способах окисления.

Таблица 3. Эффективные константы начальной скорости деструкции фульвокислот при окислении их растворов в дистиллированной и модельной водах разными способами

Способ окисления	$k, \text{мин}^{-1}$			
	по A_{364} при рН		по ООУ при рН	
	6	8	6	8
O_3	0,11	0,11	0,003	0,005
O_3/TiO_2	0,07	0,15	0,011	0,007
$O_3/УФ$	0,13	0,11	0,027	0,015
$O_3/TiO_2/УФ$	0,24	0,19	0,059	0,031
$O_2/TiO_2/УФ$	0,11	0,07	0,025	0,012

Примечание. Концентрация образца А/Р – 0,5 г/дм³; t – 10 (A_{364}) и 30 мин (ООУ); T – 20 ± 2 °С; $R^2 \geq 0,95$.

Максимальная степень деструкции ФК при фотокаталитическом озонировании их раствора в дистиллированной воде (93 % по ООУ) достигалась за 40 мин (рис. 5, а), а в модельной воде степень их деструкции была ниже (83 % по ООУ через один час) (рис. 5, б). Приблизительно равная степень деструкции ФК при фотокаталитическом озонировании и O_3 /УФ-обработке их раствора в дистиллированной воде (соответственно 85 и 88 % по ООУ) достигалась первым способом за меньший промежуток времени в два раза (соответственно 0,5 и 1 ч) (см. рис. 5, а) и при меньшей $D_{\text{оз(п)}}$ в 2,2 раза. Продолжительность окисления, обеспечивающая одинаковую степень полной деструкции ФК в модельной воде (60 % по ООУ), при фотокаталитическом озонировании также сокращалась в два раза по сравнению с фотокаталитическим окислением кислородом (см. рис. 5, б).

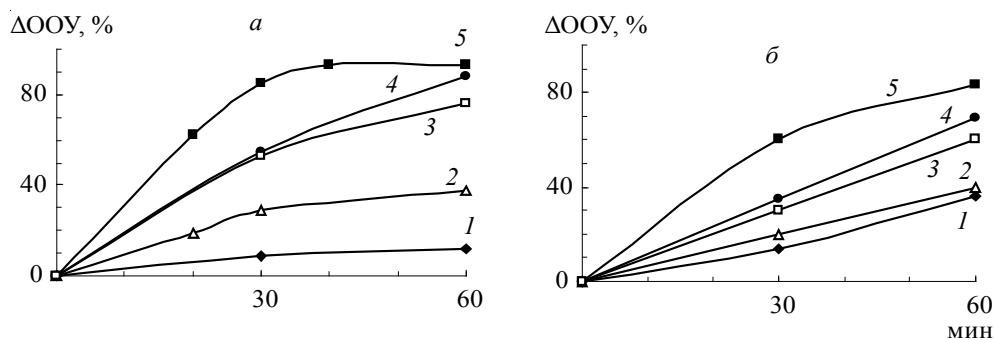


Рис. 5. Кинетика деструкции фульвокислот в дистиллированной (а) и модельной (б) водах при озонировании (1), каталитическом озонировании (2), фотокаталитическом окислении кислородом (3), O_3 /УФ-обработке (4) и фотокаталитическом озонировании (5). Концентрация образца А/Р – $0,5 \text{ г/дм}^3$; pH_0 $6,1 \pm 0,1$ (а) и $8 \pm 0,1$ (б); v_{oz} – $3,2 \pm 0,2 \text{ мг/(дм}^3 \cdot \text{мин)}$.

При параметрах окисления, используемых в данной работе, снижение концентрации ООУ растворов ФК на 100 % в процессе фотокаталитического окисления (как озном, так и кислородом) не происходит. Устойчивая к окислению фракция ФК составляла 7 и 17 % по ООУ при фотокаталитическом озонировании их растворов соответственно в дистиллированной и модельной водах. Аналогичная количественная оценка фракции ФК и ПОВ речной воды, устойчивой к фотокаталитическому окислению кислородом, получена также в [28, 32].

Таким образом, фотокаталитическое озонирование позволяет достичь максимальной степени деструкции ФК за меньший промежуток времени. Кроме того, при каталитическом и фотокаталитическом озонировании растворов ФК (pH 6 и 8,1) необходимы значительно меньшие удельные расходы окислителя для полной их деструкции (в расчете на снижение концентрации ООУ на 1 ммоль/дм^3) по сравнению с озонированием и O_3 /УФ-обработкой (табл. 4). Присутствие гидрокарбонат-ионов в модельной воде (pH 8,1) обусловило увеличение удельного расхода окислителя на деструкцию ФК на $0,5 - 1,0 \text{ моль } O_3/\text{моль С}$ при всех способах окисления с участием озона по сравнению с их окислением в дистиллированной воде.

Таблица 4. Удельный расход озона при окислении фульвокислот разными способами

Способ окисления	Удельный расход O_3 , моль/моль С	
	pH $6,1 \pm 0,1$	pH $8 \pm 0,1$; $2 \text{ мг-экв/дм}^3 \text{ HCO}_3^-$
O_3	2,6 – 4,0	1,9 – 4,4
$O_3/\text{УФ}$	1,7 – 2,5	2,5 – 3,4
O_3/TiO_2	0,8 – 1,7	1,9 – 2,1
$O_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$	1,1 – 1,5	1,6 – 2,3

Примечание. Концентрация образца А/Р – $0,5 \text{ г/дм}^3$; t – $0,5 - 1,0 \text{ ч}$; v_{O_3} – $3,2 \pm 0,2 \text{ мг/(дм}^3 \cdot \text{мин)}$.

Выводы. Показана возможность быстрого достижения глубокой деструкции речных фульвокислот (93 % по ООУ за 40 мин) в процессе фотокаталитического озонирования их растворов в дистиллированной воде (рН₀ $6,1 \pm 0,1$) при концентрации ООУ_{исх}, составляющей $15 - 18 \text{ мг/дм}^3$.

Установлено, что фотокаталитическое озонирование обеспечивало наиболее высокие по сравнению с другими исследованными способами окисления (O_3 , O_3/TiO_2 , $O_3/\text{УФ}$, $O_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) скорость и степень деструкции ФК в дистиллированной (рН₀ $6,1 \pm 0,1$) и модельной воде, имитирующей речную (рН₀ $8 \pm 0,1$; $2 \text{ мг-экв/дм}^3 \text{ HCO}_3^-$). Фотокаталитическое озонирование повышало в $1,5 - 2$ раза степень полной деструкции ФК по сравнению с фотокаталитическим окислением кислородом и $O_3/\text{УФ}$ -обработкой и сокращало удельный расход окислителя.

В присутствии гидрокарбонат-ионов эффективность фотокаталитической деструкции ФК снижалась. При равных параметрах процессов окисления степень полной фотокаталитической деструкции ФК озоном и кислородом в модельной воде, содержащей $2 \text{ мг-экв/дм}^3 \text{ HCO}_3^-$, была в $1,4 - 1,8$ раза ниже степени их деструкции в дистиллированной воде.

Наиболее высокую фотокаталитическую активность в процессе окисления ФК озоном и кислородом проявлял образец А/Р (70 – 80 % анатаза и 20 – 30 % рутила). Образцы А₂ и А₃ (~ 100 % анатаза) обладали равной активностью при фотокаталитическом озонировании растворов ФК, но меньшей по сравнению с образцом А/Р. Однако при фотокаталитическом окислении ФК кислородом активность наноразмерного образца А₃ в три раза превышала таковую образца А₂ с меньшей в ≥ 30 раз удельной поверхностью. Коммерческий образец рутила был фотокаталитически неактивен при глубокой деструкции ФК озоном и кислородом.

Резюме. Досліджено фотокаталітичну деструкцію річкових фульвокислот у водному середовищі озоном і киснем. Визначені переваги каталітичного й фотокаталітичного озонування розчинів фульвокислот у порівнянні з озонуванням і O₃/УФ-обробкою. Фотокаталітичне озонування забезпечує найвищий ступінь деструкції фульвокислот (93 % за ЗОВ) при менших тривалості окиснення й питомих витратах озону у порівнянні з іншими способами окиснення.

*V.V. Goncharuk, V.F. Vakulenko, T.N. Sitnichenko,
Yu.O. Shvadchina, A.N. Sova*

THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF FULVIC ACIDS BY OZONE AND OXYGEN

Summary

The photocatalytic destruction of river fulvic acids in aqueous medium by ozone and oxygen has been investigated, the advantages of catalytic and photocatalytic ozonation of fulvic acids solutions in comparison with ozonation and O₃/UV-treatment have been determined. Photocatalytic ozonation provides the highest degree of complete destruction of fulvic acids (93 % on TOC) with shorter duration and smaller specific ozone consumption compared with other methods of oxidation.

Список использованной литературы

- [1] *Kasprzyk-Hordern B., Ziolek M., Nawrocki J. // Appl. Catal., B. – 2003. – 46, N 4. – P. 639 – 669.*
- [2] *Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K. // J. Photochem. and Photobiol., C. – 2005. – 6, N 4. – P. 264 – 273.*
- [3] *Пам. 2117517 РФ, МКИ В01D 37/00, В01D 61/00, С02F 1/32, С02F 1/72 / Ф.А. Махмутов, Р.Н. Мишкин, Е.И. Царева. – Опубл. 20.08.1998, Бюл. № 23 (Ч. 2).*
- [4] *Legube B., Karpel Vel Leitner N. // Catal. Today. – 1999. – 53, N 1. – P. 61 – 72.*
- [5] *Volk C., Roche P., Joret J.-C., Paillard H. // Water Res. – 1997. – 31, N 3. – P. 650 – 656.*
- [6] *Gracia R., Cortes S., Sarasa J. et al. // Ibid. – 2000. – 34, N 5. – P. 1525 – 1532.*
- [7] *Kasprzyk-Hordern B., Raczyk-Stanislawiak U., Swietlik J., Nawrocki J. // Appl. Catal., B. – 2006. – 62, N 3/4. – P. 345 – 358.*
- [8] *Li X., Yao J., Qi J. // Chem. Res. Chinese U. – 2007. – 23, N 3. – P. 273 – 275.*
- [9] *Park J.S., Chol H., Ahn K.N., Kang J.-W. // Ozone: Sci. and Eng. – 2004. –*

26. – P. 141 – 151.

- [10] Zhang T., Lu J., Ma J., Qiang Z. // Chemosphere. – 2008. – **71**, N 5. – P. 911 – 921.
- [11] Yang Y., Ma J., Qin Q., Zhai X. // J. Molecular Catal., A. – 2007. – **267**. – P. 41 – 48.
- [12] Qu J., Li H., Liu H., He H. // Catal. Today. – 2004. – **90**, N 3/4. – P. 291 – 296.
- [13] Fontanier V., Farines V., Albet J. et al. // Ozone: Sci. and Eng. – 2005. – **27**. – P. 115 – 128.
- [14] Sanchez L., Peral J., Domenech X. // Appl. Catal., B. – 1998. – **19**, N 1. – P. 59 – 65.
- [15] Beltran F. J., Aguinaco A., Garcia-Araya J.F., Oropesa A. // Water Res. – 2008. – **42**, N 14. – P. 3799 – 3808.
- [16] Giri R.R., Ozaki H., Ishida T. et al. // Chemosphere. – 2007. – **66**, N 9. – P. 1610 – 1617.
- [17] Beltran F.J., Rivas F.J., Gimeno O. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2005. – **80**, N 9. – P. 973 – 984.
- [18] Li L., Zhu W., Zhang P. et al. // Water Res. – 2003. – **37**, N 15. – P. 3646 – 3651.
- [19] Beltran F.J., Rivas F.J., Gimeno O., Carbajo M. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2005. – **44**. – P. 3419 – 3425.
- [20] Beltran F.J., Gimeno O., Rivas F.J., Carbajo M. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2006. – **81**. – P. 1787 – 1796.
- [21] Li L., Zhu W., Chen L. et al. // J. Photochem. and Photobiol., A. – 2005. – **175**, N 2/3. – P. 172 – 177.
- [22] Piera E., Calpe J.C., Brillas E. et al. // Appl. Catal., B. – 2000. – **27**, N 3. – P. 169 – 177.
- [23] Ilisz I., Bokros A., Dombi A. // Ozone: Sci. and Eng. – 2004. – **26**. – P. 585 – 594.
- [24] Kerc A., Bekbolet M., Saatci A.M. // Ibid. – 2003. – **25**, N 6. – P. 497 – 504.
- [25] Kerc A., Bekbolet M., Saatci A.M. // Water Sci. and Technol. – 2004. – **49**, N 4. – P. 7 – 12.
- [26] Pan L., Ji M., Lu B. et al. // Proc. of 2009 Int. Conf. Environ. Sci. and Inform. Appl. Technol. (ESIAT 2009) (Wuhan, China, 4 – 5 July 2009). – Wuhan, 2009. – Vol. 2. – P. 654 – 657.
- [27] Goncharuk V.V., Vakulenko V.F., Sova A.N. et al. // J. Water Chem. and Technol. – 2003. – **25**, N 5. – P. 1 – 21.
- [28] Sitnichenko T.N., Vakulenko V.F., Goncharuk V.V. // Ibid. – 2011. – **33**, N4. – P. 236 – 247.
- [29] Beltran F.J., Rivas F.J., Montero-de-Espinosa R. // Appl. Catal., B. – 2002. – **39**, N 3. – P. 221 – 231.
- [30] Ikemizu K., Orita M., Sagiike M. et al. // J. Chem. Eng. Jap. – 1987. – **20**, N 4. – P. 369 – 374.
- [31] Pedit J.A., Iwamasa K.J., Miller C.T., Glaze W.H. // Environ. Sci. and Technol. – 1997. – **31**, N 10. – P. 2791 – 2796.
- [32] Huang X., Leal M., Li Q. // Water Res. – 2008. – **42**, N 4/5. – P. 1142 – 1150.

Поступила в редакцию 19.09.2012 г.