

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АНИОННЫХ ПАВ КИСЛОРОДОМ И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СУСПЕНЗИИ TiO_2

Ю.О. Швадчина, В.Ф. Вакуленко, Е.Е. Левицкая,
В.В. Гончарук

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

Поступила 05.03.2012 г.

Проведено сравнение скорости и степени деструкции анионного ПАВ – алкилбензолсульфоната натрия (АБС) в гетерогенных ($\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) и гомогенных ($\text{O}_2/\text{УФ}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$) окислительных системах на нескольких образцах TiO_2 при УФ-облучении ртутно-кварцевой лампой высокого давления СВД-120. Показана возможность достижения высокой степени фотокаталитической деструкции АБС пероксидом водорода (100, 90 и 80 % соответственно по концентрации АБС, ХПК и ООУ за два часа).

Ключевые слова: анионные ПАВ, диоксид титана, деструкция, кислород, окисление, пероксид водорода, фотокатализ.

Введение. Гетерогенно-фотокаталитические системы на основе высокодисперсных полупроводниковых оксидных катализаторов, среди которых нетоксический и химически устойчивый TiO_2 исследуют в последние годы наиболее интенсивно, вызывают в настоящее время широкий научный и практический интерес в области глубокой очистки природных и сточных вод от органических примесей [1 – 6]. Окисление органических веществ в указанных системах осуществляется по радикально-цепному механизму с участием разнообразных активированных форм кислорода (гидроксильного, гидропероксильного, супероксидного радикалов, пероксида водорода и др.), а также фотогенерированных электронных вакансий валентной зоны полупроводника – "дырок" [1, 3]. Перспективность гетерогенно-фотокаталитического окисления для очистки сточных вод обусловлена возможностью достижения высокой степени деструкции органических соединений (в ряде случаев до CO_2 и H_2O), особенно при сочетании с действием более сильных, чем кислород, окислителей [7, 8].

Однако фотокаталитическое окисление одного из наиболее распространенных типов экотоксикантов – синтетических поверхностно-актив-

ных веществ (СПАВ) в настоящее время изучено недостаточно. Анализ работ [9 – 19], посвященных гетерогенно-фотокаталитическому окислению СПАВ кислородом на диоксиде титана, показывает, что все типы СПАВ подвержены фотокаталитической деструкции. Отмечено [9, 11, 12, 18], что скорость и степень деструкции алифатических СПАВ были значительно ниже, чем ароматических. Фотокаталитическая деструкция ароматических ядер и гидрофильных групп анионных, катионных и неионогенных СПАВ (соответственно АПАВ, КПАВ и НПАВ) протекала относительно легко, в то время как окисление длинных углеводородных радикалов происходило медленно. Поэтому ароматическая структура типичного АПАВ – додецилбензолсульфоната разрушалась на 90 % в течение двух – трех часов фотокаталитического окисления кислородом, однако степень его полной деструкции (снижение концентрации общего органического углерода (ООУ)) составляла 25 – 58 % за 5 – 10 ч [9, 12, 15]. Концентрация НПАВ снижалась до нуля за 1,5 – 2 ч [18], а степень полной деструкции НПАВ по ООУ колебалась от 80 % за 2 ч [18] до 41 – 58 % за 5 ч [12, 17].

Скорость и степень фотокаталитической деструкции органических соединений зависят от многочисленных параметров: природы и концентрации субстрата, фотокатализатора, окислителя и сопутствующих неорганических примесей, рН среды, спектра и интенсивности УФ-излучения, температуры и др. [1 – 4, 7, 8]. В работах [9 – 21] концентрация фотокатализатора при окислении СПАВ изменялась от 0,1 до 10 г/дм³, концентрация СПАВ в растворах индивидуальных соединений варьировала от 0,01 до 0,5 ммоль/дм³, а в модельных растворах коммерческих моющих средств составляла 111 – 258 мг/дм³ в расчете на ООУ [12]. Для УФ-облучения использовали ртутные лампы высокого и низкого давления разной мощности, отличающиеся спектральными характеристиками в ультрафиолетовой области (соответственно 200 – 400 и 200 – 280 нм) [22].

На скорость фотокаталитического окисления существенно влияют физико-химические свойства фотокатализатора, которые зависят от метода синтеза и последующей обработки TiO₂ [1 – 3, 19]. Как правило, образцы TiO₂, имеющие кристаллическую структуру анатаза, обладают более высокой фотокаталитической активностью, чем рутил [1, 2, 16, 19, 23, 24]. Наиболее широко изучен TiO₂ Degussa P-25 (70 – 80 % анатаза и 20 – 30 % рутила), считающийся стандартом фотокатализатора [1, 2, 8, 9, 11, 12, 14, 16, 18]. В последние годы значительное внимание уделяется синтезу и исследованию фотокаталитической активности наноразмерных образцов TiO₂ с разными физико-химическими свойствами [1, 4, 11, 19, 24] и TiO₂, иммобилизованного на разных носителях [1, 4, 12, 16, 17, 21].

Как правило, скорость деструкции органических соединений линейно возрастает лишь в определенном диапазоне значений ряда параметров фотокаталитического окисления (концентрации TiO_2 и субстрата, парциального давления кислорода и др.) [1, 2, 12, 13, 18, 23], достигая максимума или плато при их оптимальных значениях. Максимальная эффективность фотокаталитической деструкции СПАВ, согласно опубликованным данным [12, 13, 15, 18, 20, 23], наблюдалась при концентрации высокодисперсного TiO_2 в водных суспензиях от 0,1 до 2 г/дм³.

Таким образом, широкий диапазон параметров, используемых в [9 – 21], затрудняет выявление общих закономерностей процесса фотокаталитического окисления СПАВ. Глубокая деструкция основных типов СПАВ, учитывая наличие в их молекулах длинноцепочечных ($\text{C}_8 - \text{C}_{16}$) алифатических радикалов, при фотокаталитическом окислении кислородом требует продолжительной обработки (5 – 10 ч) [9, 12, 13, 15 – 17].

Применение сильных окислителей (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KBrO_3 , O_3 и др.) повышает скорость и степень фотокаталитической деструкции различных органических соединений в водной среде [1, 2, 7, 8, 11, 21, 25]. Анализ работ [7, 26 – 31], посвященных влиянию пероксида водорода на степень фотокаталитической и фотохимической деструкции органических соединений в водной среде, показывает, что в зависимости от природы вещества и концентрации пероксида водорода последний может существенно ускорять или замедлять процесс окисления. Оптимальное соотношение молярных концентраций H_2O_2 и субстрата при фотокаталитическом или фотохимическом окислении различных органических соединений изменяется в диапазоне от 5 до 200 [7, 26], поскольку определяется рядом взаимосвязанных параметров, таких, как длина волны и интенсивность УФ-излучения, pH раствора, физико-химические свойства субстрата и катализатора.

Фотокаталитическая деструкция СПАВ сильными окислителями исследована недостаточно [11, 21]. При изучении фотохимического окисления СПАВ, их аналогов и метаболитов пероксидом водорода и персульфатом калия [28 – 31] установлено повышение константы скорости деструкции этих соединений на один – два порядка по сравнению с фотоллизом [28] и показана возможность глубокой деструкции ($\geq 80\%$ по ХПК за 1,5 – 2 ч) коммерческих СПАВ разных типов пероксидом водорода в щелочной среде (pH 10 – 11) при использовании УФ-излучения в диапазоне 200 – 280 нм [30, 31]. Следует отметить, что степень деструкции СПАВ по ХПК возрастает в диапазоне концентраций H_2O_2 0 – 27 ммоль/дм³, сохраняется неизменной в диапазоне 30 – 44 ммоль/дм³ и существенно снижается при более высоких концентрациях пероксида водорода (68 ммоль/дм³) [31]. Стехиометрический расход окислителя составляет 2,1 г H_2O_2 на снижение 1 г ХПК.

Таким образом, преимущества фотокаталитической системы $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ по сравнению с другими системами проявляются лишь при определенных параметрах окисления и практически не изучены по отношению к СПАВ.

Цель данной работы – исследование степени фотокаталитической деструкции АПАВ в водной среде кислородом воздуха и пероксидом водорода на диоксиде титана.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования были использованы водные растворы алкилбензолсульфоната натрия (АБС) усредненного состава $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ ($C_0 - 50 \text{ мг/дм}^3$, $\text{ХПК}_0 - 99 \pm 3 \text{ мг О/дм}^3$, $\text{ООУ}_0 - 29 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_0 - 3,5 - 5,8$).

Фотокаталитическое окисление растворов АПАВ в присутствии TiO_2 проводили при комнатной температуре ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) в стеклянном открытом реакторе кислородом, самопроизвольно растворяющимся из атмосферы ($\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$), или добавленным пероксидом водорода ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) при перемешивании магнитной мешалкой в течение одного – двух часов. УФ-облучение раствора или суспензии ($V - 100 - 200 \text{ см}^3$, толщина слоя (l) – $1,5 - 3 \text{ см}$) осуществляли ртутно-кварцевой лампой высокого давления СВД-120, закрепленной на расстоянии 24 см от поверхности раствора. Плотность мощности УФ-излучения ($\lambda = 200 - 400 \text{ нм}$), рассчитанная, согласно [22], для расстояния 24 см, составляла $3,05 \text{ мВт/см}^2$. После окисления фотокатализатор отделяли от раствора АБС центрифугированием (8000 об/мин). Параллельно была изучена степень фотолитической деструкции ($\text{O}_2/\text{УФ}$) и фотохимического окисления АБС пероксидом водорода без TiO_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$), а также определена степень темновой адсорбции АБС на TiO_2 .

Изменение концентрации АБС в процессе окисления контролировали спектрофотометрическим методом (по изменению A_{225}). Степень деструкции АБС оценивали по снижению ХПК и концентрации ООУ. Спектры поглощения растворов АБС регистрировали с помощью спектрофотометров Specord UV-VIS и Shimadzu UV-2450. Концентрацию ООУ определяли на анализаторе Shimadzu TOC-VCSN. Концентрацию пероксида водорода в растворах АБС до и после фотокаталитического окисления определяли по реакции с TiOSO_4 [32].

В качестве фотокатализатора использовали три коммерческих образца TiO_2 разного фазового состава (табл. 1) при концентрации $1,0 \text{ г/дм}^3$, а также два образца (А/Р* и А/Р**), полученных путем прокаливания коммерческого TiO_2 Degussa P-25 соответственно при 500 и 600°C . Текстуальные параметры образцов диоксида титана были определены методом низкотемпературной (77 К) адсорбции азота при использовании вакуумной установки Quantachrome NovaWin 2. Рентгенофазовый ана-

лиз образцов TiO_2 проводили при помощи дифрактометра ДРОН 2 (Со Ка-излучение) в диапазоне углов Брэгга (2θ) 5 – 90.

Таблица 1. Характеристика образцов TiO_2

Образец TiO_2	Состав	$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ [1, 20]	Удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$), $\text{м}^2/\text{г}$	Размер частиц, нм
A_1 ("Aldrich")	~ 100 % анатаза	5,2 – 5,5	8,7	–
A_2 ("Aldrich")	~ 100 % анатаза		7,9	490
A/P (Degussa P-25)	81 % анатаза, 19 % рутила	6,2 – 6,9	56	~ 30
A/P* (500°C)	76 % анатаза, 24 % рутила	–	53	28
A/P** (600°C)	63 % анатаза, 37 % рутила	–	35	37

Результаты и их обсуждение. При УФ-облучении суспензии образца TiO_2 A_1 и АБС концентрация исходного вещества снижалась на 65 и 76 % за два часа при толщине слоя (l) соответственно 1,5 и 3 см (табл. 2).

Таблица 2. Степень фотолитической и фотокаталитической деструкции АБС кислородом

Образец TiO_2	V , см^3 (l , см)	$\Delta C_{\text{АБС}}$, %	$\Delta \text{ХПК}$, %
–	100 (1,5)	79	23
	200 (3,0)	65	12
A_1	100 (1,5)	76	33
	200 (3,0)	65	27
A/P	200 (3,0)	90	64
A/P* (500°C)	200 (3,0)	91	69
A/P** (600°C)	200 (3,0)	38	30

Примечание. Продолжительность окисления – два часа.

УФ-облучение без TiO_2 в идентичных условиях обеспечивало аналогичное снижение концентрации АБС. Это позволило предположить, что при данных экспериментальных условиях преобладает фотолитическая трансформация исходной структуры АБС в объеме раствора. Однако степень адсорбции исследуемого вещества на образцах A_1 и A_2 , составляющая в среднем 12 – 13 % (т.е. 6,0 – 6,5 мг АБС на 1 г TiO_2), и более высокая (на 10 – 15 % по ХПК) степень фотокаталитической деструкции

АБС по сравнению с фотолитической свидетельствовали о его частичной деструкции и на поверхности полупроводникового оксида (см. табл. 2). Увеличение толщины слоя облучаемой суспензии в два раза приводило к незначительному снижению степени фотокаталитической деструкции АБС. Поэтому во всех дальнейших исследованиях объем облучаемого раствора или суспензии АБС составлял 200 см^3 ($l = 3 \text{ см}$).

Степень адсорбции АБС на образце А/Р (в среднем 14 мг АБС на 1 г TiO_2) была в 2,2 – 2,3 раза выше, чем на образцах A_1 и A_2 , так как его удельная поверхность в 4,5 – 4,9 раза выше (см. табл. 1). Соответственно, при использовании образца А/Р фотокаталитическая деструкция АБС значительно ускорялась. Степень фотокаталитической деструкции АБС по ХПК на образцах А/Р и А/Р* в 2,5 раза превышала таковую на образце A_1 и в 5,5 раза – степень фотолитической деструкции (см. табл. 2). Тем не менее при изученных параметрах фотокаталитического окисления растворенным кислородом деструкция АБС протекала недостаточно эффективно (на 38 – 91 и 27 – 69 % за два часа соответственно по $C_{\text{АБС}}$ и ХПК).

С целью повышения эффективности процесса было изучено влияние регулирования рН раствора и добавок пероксида водорода на степень фотокаталитической деструкции АБС.

Следует отметить, что поверхность амфотерного TiO_2 заряжена положительно при низких значениях рН и отрицательно – при высоких вследствие протонирования и диссоциации поверхностных групп. Известно, что рН точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) разных образцов TiO_2 варьирует от 5 до 7 [1, 9, 11, 18, 25]. Значение рН исходного раствора АБС близко к $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ образцов A_1 и A_2 (см. табл. 1), что, возможно, является одной из причин невысокой степени адсорбции субстрата на их поверхности. Снижение рН раствора повышает положительный заряд поверхности TiO_2 , что способствует адсорбции АБС в диссоциированной форме, однако снижает степень его диссоциации ($\text{pK}_a = 3$ [29]). Повышение рН среды при фотокаталитическом окислении АПАВ бесперспективно, так как снижает степень адсорбции диссоциированной формы субстрата на отрицательно заряженной в щелочной среде поверхности TiO_2 . Такой вывод подтверждают результаты исследований, приведенные в [11, 12, 18].

Степень адсорбции АБС на образце А/Р при подкислении его раствора до рН 3,5 возрастала в среднем на 5 % (от 28 до 33 %), в то время как для образца A_1 – практически не изменялась. Однако ускорение фотокаталитической деструкции АБС кислородом на обоих образцах TiO_2 при подкислении его раствора до рН 3,5 было незначительным ($\leq 10 \%$) (рис. 1, а, б). Отсутствие влияния pH_0 раствора вызвано отщеплением сульфогруппы с образованием сульфат-ионов в начальный период фотокаталитического окисления АБС [13], сопровождающимся быстрым снижением рН раствора, не имеющего буферной емкости, с 5,5 – 5,8 до $4,3 \pm 0,1$.

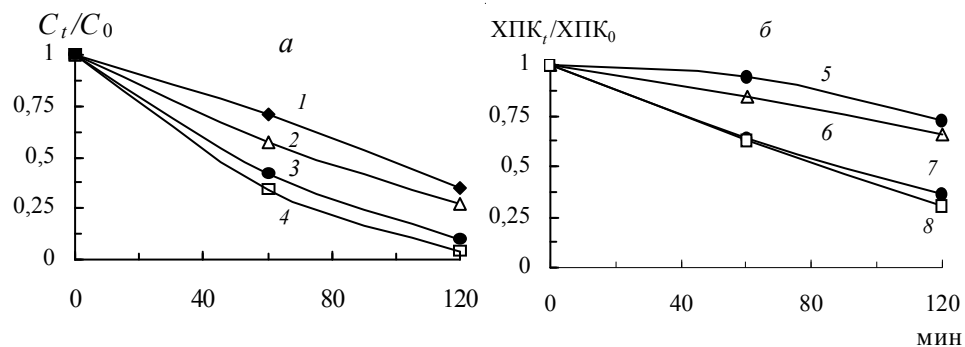


Рис. 1. Изменение концентрации АБС (1–4) (а) и ХПК его растворов (5–8) (б) при pH_0 5,5 (1, 3, 5, 7) и 3,5 (2, 4, 6, 8) при фотокаталитическом окислении кислородом ($O_2/TiO_2/УФ$) на образцах $TiO_2 A_1$ (1, 2, 5, 6) и А/Р (3, 4, 7, 8).

Влияние добавок пероксида водорода на степень фотокаталитической деструкции АБС было исследовано в интервале концентраций 12,5 – 50 мг/дм³, соответствующих соотношению молярных концентраций окислителя и АБС ~ (2,5 – 10), при pH_0 растворов 5,5 и 3,5, а также при концентрации H_2O_2 250 мг/дм³, близкой к стехиометрическому соотношению молярных концентраций H_2O_2 и АБС (51 моль/моль), необходимому для полной деструкции последнего. Влияние пероксида водорода на степень фотокаталитической деструкции АБС зависело от параметров окисления.

Степень фотокаталитической деструкции АБС на образце A_1 при pH_0 5,5 линейно ($R^2 > 0,95$) зависела от концентрации H_2O_2 при соотношении молярных концентраций окислителя и АБС ≤ 10 (рис. 2). Однако повышение степени деструкции АБС в фотокаталитической системе $H_2O_2/TiO_2/УФ$ при концентрации окислителя 50 мг/дм³ по сравнению с системой $O_2/TiO_2/УФ$ было небольшим ($\leq 20\%$ по $C_{АБС}$ и ХПК). К тому же степень фотокаталитической деструкции АБС на указанном образце TiO_2 была ниже, чем при его фотохимическом ($H_2O_2/УФ$) окислении (табл. 3, рис. 2). Добавка пероксида водорода (50 мг/дм³) к раствору АБС, подкисленному до pH_0 3,5, менее эффективна, чем при pH_0 5,5 (см. табл. 3).

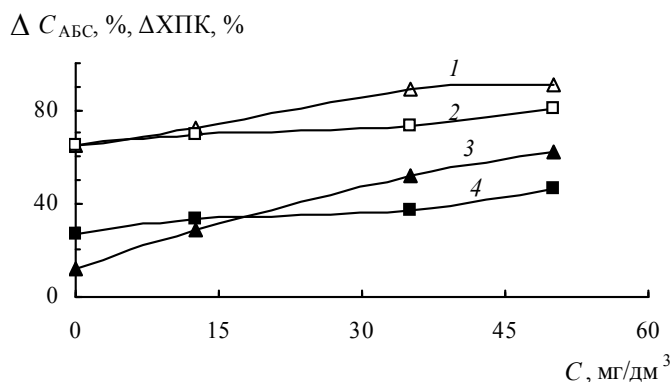


Рис. 2. Зависимость степени фотохимической (1, 3) и фотокаталитической (2, 4) деструкции АБС от концентрации H_2O_2 по изменению концентрации АБС (1, 2) и ХПК (3, 4). Концентрация образца A_1 – 1 г/дм³, продолжительность окисления – два часа.

Таблица 3. Влияние концентрации пероксида водорода на степень фотохимической (H_2O_2 /УФ) и фотокаталитической (H_2O_2 /TiO₂/УФ) деструкции АБС

Образец TiO ₂	ΔC _{АБС} (%) при концентрации H ₂ O ₂ , мг/дм ³ (рН ₀)			ΔХПК (%) при концентрации H ₂ O ₂ , мг/дм ³ (рН ₀)		
	50 (5,5)	250 (5,5)	50 (3,5)	50 (5,5)	250 (5,5)	50 (3,5)
A ₁	81	51	81	46	22	38
A/P	99	96	–	68	79	–
A/P*	–	100	–	–	90	–
A/P**	–	95	–	–	68	–
–	91	94	–	62	69	–

Примечание. Продолжительность окисления – два часа.

Фотокаталитическое окисление раствора АБС (рН₀ 5,5) на образце А/Р в присутствии 50 мг/дм³ H₂O₂ обеспечивало практически полное разложение исходного соединения за два часа, однако степень его деструкции по ХПК незначительно отличалась от таковой в двух других системах (O₂/TiO₂/УФ, H₂O₂/УФ) (см. табл. 2, 3).

Повышение скорости реакции при добавке пероксида водорода обусловлено различными причинами, в том числе повышением квантового выхода и концентрации гидроксил-радикалов. Согласно [33] в присутствии H₂O₂ (C – 0,2 – 0,4 ммоль/дм³) скорость фотокаталитического образования

ОН-радикалов возрастала для образцов TiO_2 , состоящих из рутила, или смешанных форм TiO_2 , содержащих 10 – 20 % рутила, и несколько снижалась – для образцов TiO_2 , состоящих из чистого анатаза. В частности, добавка 0,2 – 0,3 ммоль/дм³ H_2O_2 к суспензии TiO_2 Degussa P-25 повышала скорость фотокаталитического образования ОН-радикалов в 4 – 5 раз.

Сравнение кинетики разложения H_2O_2 ($C = 50$ мг/дм³) при фотохимическом и фотокаталитическом окислении растворов АБС показало, что в присутствии катализатора разложение окислителя заметно ускорилось (рис. 3). Причем его низкие остаточные концентрации через один час при $C_{\text{исх}} = 50$ мг/дм³ и pH_0 5,5 (15 и 6 % от исходной соответственно для образцов A_1 и A/P) (см. рис. 3, кривые 3, 4) не позволяли реализовать в полной мере преимущества системы $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ при более продолжительном окислении АБС. Достаточно низкая эффективность добавок H_2O_2 при подкислении раствора АБС до pH_0 3,5 обусловлена, вероятно, снижением скорости фотокаталитического разложения H_2O_2 (кривые 2, 3) из-за снижения степени его диссоциации ($\text{pK}_a = 11,6$) и значительного различия молярных коэффициентов экстинкции молекулярного H_2O_2 и ионов HO_2^- (соответственно 19,6 и 240 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [7, 28]).

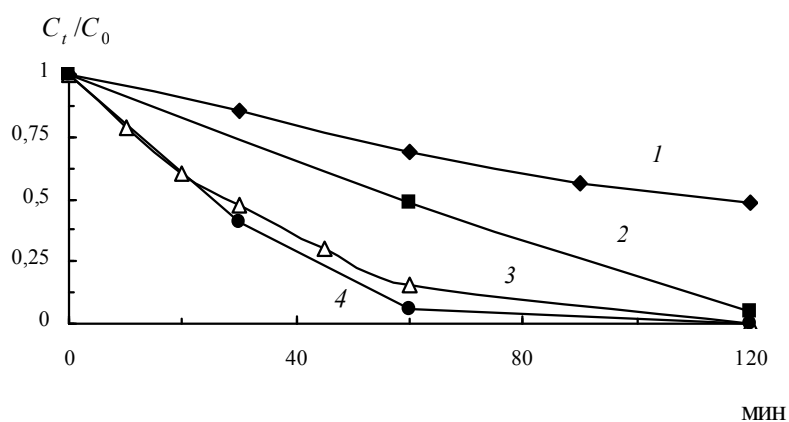


Рис. 3. Кинетика разложения H_2O_2 при фотохимическом ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$) (1) и фотокаталитическом ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) (2 – 4) окислении раствора АБС на образцах A_1 (2, 3) и A/P (4) при pH_0 раствора 5,5 (1, 3, 4) и 3,5 (2). Исходная концентрация $\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \pm 1,5$ мг/дм³; $T = 20 \pm 3$ °С.

Таким образом, анализ кинетики разложения H_2O_2 в процессе фотокаталитического окисления растворов АБС при pH_0 5,5 свидетельствует о необходимости повышения концентрации пероксида водорода. Однако, поскольку H_2O_2 является одновременно источником образования и ловушкой гидроксил-радикалов [7, 34], первоначально была оценена эф-

фektivность двухстадийного дозирования окислителя – 50 мг/дм³ перед началом облучения и 35 – 50 мг/дм³ – через один час, увеличивая, таким образом, суммарную дозу пероксида водорода в 1,7 – 2 раза.

Следует отметить, что двухстадийное дозирование окислителя равными частями при суммарной дозе 100 мг/дм³ H₂O₂ обеспечило лучшие условия фотокаталитического окисления раствора АБС на образце А₁, так как на каждой стадии использовали ~ 75 % от начальной концентрации H₂O₂ (табл. 4). Однако суммарная доза 100 мг/дм³ H₂O₂, возможно, являлась избыточной для исследуемого раствора АБС (С – 50 мг/дм³), учитывая высокую остаточную концентрацию окислителя через два часа и незначительное повышение (на 7 % по ХПК) степени фотокаталитической деструкции АБС по сравнению с таковой при дозе 50 мг/дм³ H₂O₂ (см. табл. 3, 4).

Таблица 4. Изменение концентрации H₂O₂ и степени деструкции АБС в процессе фотокаталитического окисления (H₂O₂ /TiO₂ /УФ) его раствора при двухстадийном дозировании окислителя

Образец TiO ₂	Суммарная доза H ₂ O ₂ , мг/дм ³	t, ч	Концентрация H ₂ O ₂ , мг/дм ³	Степень деструкции АБС, %	
				по С _{АБС}	по ХПК
А ₁	100 ± 1,5	0	51,7	–	–
		1	63,2 (13,2 + 50)	39	20
		2	16,2	78	53
А ₂	85 ± 1,5	0	48,6	–	–
		1	41,9 (6,9 + 35)	51	21
		2	<0,1	86	52
А/Р	85 ± 1,5	0	51,6	–	–
		1	36,5 (1,5 + 35)	74	45
		2	0,9	98	72

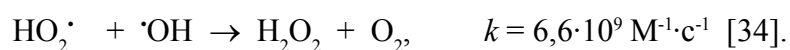
Примечание. Концентрация TiO₂ – 1 г/дм³, рН₀ 5,5 ± 0,2.

При возрастании дозы H₂O₂ от 50 до 85 мг/дм³ в процессе фотокаталитического окисления раствора АБС на образце А₂ степень его деструкции по ХПК повышалась на 14 % за два часа и практически не отличалась от таковой при дозе 100 мг/дм³ H₂O₂ на образце А₁ (см. табл. 4).

При двухстадийном дозировании H₂O₂ в процессе фотокаталитического окисления раствора АБС на образце А/Р степень разложения окислителя составляла 97 % на каждой стадии, однако степень деструкции АБС по ХПК повышалась незначительно (на 3 – 4 %) по сравнению с окислением при дозе H₂O₂ 50 мг/дм³ (см. табл. 3, 4). Тем не менее приме-

нение образца А/Р в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ обеспечивало в основном более эффективную деструкцию АБС (на 20 – 25 % по концентрации исходного соединения и на ~ 20 % – по ХПК) по сравнению с образцами A_1 и A_2 .

Дальнейшее повышение концентрации H_2O_2 до 250 мг/дм^3 оказывало выраженный ингибирующий эффект на фотокаталитическое окисление АБС на образце A_1 , поскольку степень его деструкции за два часа была ниже таковой как при более низких концентрациях H_2O_2 , так и при окислении кислородом в системе $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ (см. табл. 2, 3). Кроме того, при таких параметрах окисления степень деструкции АБС за два часа в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ была в два – три раза ниже, чем в гомогенной фотохимической системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ (см. табл. 3). Разложение окислителя при его исходной концентрации 250 мг/дм^3 в процессе фотокаталитического окисления раствора АБС на образце A_1 не ускорялось по сравнению с фотохимическим окислением (рис. 4, кривые 1, 2), в отличие от закономерности, наблюдавшейся при более низкой концентрации H_2O_2 (см. рис. 3), поэтому остаточная концентрация окислителя через два часа была высокой (63 % от исходной). Ингибирующий эффект H_2O_2 может быть обусловлен образованием пероксокомплексов $\text{Ti}(\text{O})_2(\text{OH})_2$ и $\text{Ti}(\text{OOH})(\text{OH})_3$ на поверхности TiO_2 , которые снижают фотокаталитическую активность [26], или нежелательными побочными реакциями при превышении его оптимальной концентрации, например:



Напротив, скорость разложения H_2O_2 ($C - 250 \text{ мг/дм}^3$) в фотокаталитической системе значительно превышала таковую в фотохимической системе при использовании коммерческого образца А/Р или образца А/Р*, прокаленного при 500°C (см. рис. 4, кривые 4, 5).

Степень фотокаталитической деструкции АБС на образце А/Р при повышении концентрации H_2O_2 от 50 до 250 мг/дм^3 возрастала на 11 % по ХПК за два часа (см. табл. 3), на 10 и 15 % по ХПК превышала таковую соответственно при его фотохимическом ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$) окислении и фотокаталитическом окислении растворенным кислородом на указанном образце TiO_2 (см. табл. 2). Прокаливание при 500°C заметно активировало коммерческий образец TiO_2 и позволило повысить степень фотокаталитической деструкции АБС пероксидом водорода на образце А/Р* до 100 и 90 % соответственно по $C_{\text{АБС}}$ и ХПК за два часа (см. табл. 3), хотя степень фотокаталитической деструкции АБС кислородом после такой термической обработки возрастала несущественно ($\leq 5 \%$) (см. табл. 2).

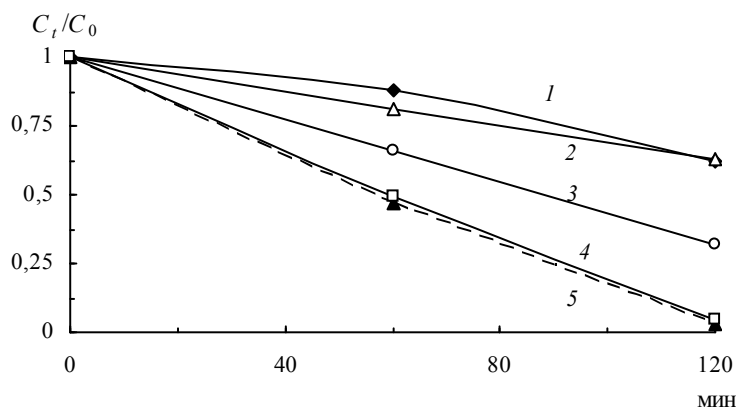


Рис. 4. Кинетика разложения H_2O_2 при фотохимическом ($H_2O_2/УФ$) (1) и фотокаталитическом ($H_2O_2/TiO_2/УФ$) (2 – 5) окислении раствора АБС на образцах A_1 (2), A/P^{**} (3), A/P (4) и A/P^* (5). Исходная концентрация H_2O_2 – 250 мг/дм^3 ; pH_0 4,6; T – $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Фотокаталитическая активность образца A/P^{**} , прокаленного при 600°C , была заметно меньшей по сравнению с двумя другими образцами (A/P и A/P^*), о чем свидетельствовало снижение скорости разложения H_2O_2 (см. рис. 4, кривая 3) и степени фотокаталитической деструкции АБС кислородом и пероксидом водорода (см. табл. 2, 3).

Таким образом, максимальная степень деструкции АБС при фотокаталитическом окислении растворенным кислородом и пероксидом водорода достигалась на образце A/P (без и после активации при 500°C) и составляла соответственно 90 – 91 и 96 – 100 % по $C_{\text{АБС}}$, 64 – 69 и 79 – 90 % по ХПК, 60 и 73 – 80 % по ООУ за два часа (см. табл. 2, 3). Следует отметить, что фотохимическое окисление пероксидом водорода достаточно эффективно снижало концентрацию АБС (> 90 % за два часа), однако степень его деструкции (62 – 69 и 56 % соответственно по ХПК и ООУ за два часа) практически не отличалась от деструкции при фотокаталитическом окислении растворенным кислородом и была значительно меньшей, чем при фотокаталитическом окислении пероксидом водорода.

Сравнение начальной скорости фотокаталитической трансформации АБС кислородом и пероксидом водорода в течение первого часа с таковой в соответствующих гомогенных системах (табл. 5) показало, что повышение эффективности деструкции АБС в разных фотокаталитических системах лишь отчасти обусловлено ускорением деструкции исходного соединения в присутствии фотокатализатора. Начальная ско-

рость гомогенного фотохимического ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$) окисления АБС или его фотокаталитической деструкции кислородом на образцах А/Р и А/Р* существенно повышалась по сравнению со скоростью фотолитического ($\text{O}_2/\text{УФ}$) окисления.

Начальная скорость деструкции АБС в фотокаталитической системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ на образцах А/Р и А/Р* также возрастала по сравнению с другой гетерогенной системой ($\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$), но при этом незначительно уступала таковой в гомогенной фотохимической системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ (см. табл. 5). Более глубокая фотокаталитическая деструкция АБС пероксидом водорода на указанных образцах TiO_2 , а также кислородом на образце A_1 по сравнению, соответственно, с фотохимическим и фотолитическим окислением (см. табл. 2, 3) достигалась за счет более высокой скорости деструкции органических компонентов реакционной смеси по ХПК в течение второго часа окисления.

Таблица 5. Начальная скорость деструкции АБС в гомогенных ($\text{O}_2/\text{УФ}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$) и гетерогенно-фотокаталитических ($\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) системах

Образец TiO_2	$\Delta C_{\text{АБС}}/\Delta t$, мг/(дм ³ ·мин) при $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, мг/дм ³				$\Delta \text{ХПК}/\Delta t$, мг О/(дм ³ ·мин) при $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, мг/дм ³			
	0	35	50	250	0	35	50	250
–	0,33	0,58	0,67	0,74	0,12	0,45	0,50	0,97
A_1, A_2	0,24	0,36	0,36 – 0,42	0,22	0,10	0,23	0,35 – 0,40	0,27
А/Р	0,48	–	0,62	0,65	0,58	–	0,67 – 0,72	0,90
А/Р*	0,52	–	–	0,74	0,58	–	–	0,87
А/Р**	0,17	–	–	0,72	0,30	–	–	0,75

Примечание. Концентрация TiO_2 – 1 г/дм³, продолжительность окисления (t) – один час.

Скорость деструкции АБС по $C_{\text{АБС}}$ и ХПК на образце А/Р была соответственно в 2,0 и 5,8 раза выше, чем на образцах A_1 и A_2 , в системе $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ и, соответственно, в 1,5 – 3,0 и 1,9 – 3,3 раза выше – в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ в интервале концентраций H_2O_2 50 – 250 мг/дм³ (см. табл. 5).

Более эффективная деструкция АБС на образце А/Р*, активированном при 500°С, также достигалась в основном за счет повышения скорости его деструкции по ХПК в течение второго часа окисления по сравнению с коммерческим образцом А/Р. Термическая обработка при 600°С более существенно дезактивировала образец А/Р** при фотокаталитическом окислении АБС кислородом, чем пероксидом водорода (см. табл. 5). Начальная скорость деструкции АБС в фотокаталитической системе

$O_2/TiO_2/УФ$ на образце А/Р** снижалась в 2,8 и 1,9 раза соответственно по $C_{АБС}$ и ХПК по сравнению с коммерческим образцом А/Р, в то время как в системе $H_2O_2/TiO_2/УФ$ – на < 20 %.

Выводы. Исследование закономерностей фотокаталитической деструкции алкилбензолсульфоната натрия кислородом и пероксидом водорода позволило определить наиболее активный коммерческий образец диоксида титана, способ его активации и параметры фотокаталитического окисления, обеспечивающие максимальную степень деструкции субстрата.

Фотокаталитическое окисление пероксидом водорода было более эффективным для деструкции АБС по сравнению с окислением кислородом при использовании двухфазного образца А/Р без и после активации при 500°C. Максимальная степень деструкции АБС за два часа составляла 100, 90 и 80 % соответственно по $C_{АБС}$, ХПК и ООУ при концентрации пероксида водорода, близкой к стехиометрической (51 моль H_2O_2 /моль АБС), на активированном при 500°C двухфазном образце TiO_2 . Степень фотокаталитической деструкции АБС кислородом или фотохимического окисления пероксидом водорода в аналогичных условиях была существенно меньшей (91 – 94, 69 и 56 – 60 % соответственно по $C_{АБС}$, ХПК и ООУ за два часа).

Влияние пероксида водорода на степень фотокаталитической деструкции АБС зависело от физико-химических свойств TiO_2 . Высокие концентрации окислителя (51 моль H_2O_2 /моль АБС) ингибировали фотокаталитическое окисление АБС при использовании образцов TiO_2 , состоящих из анатаза. Рациональным режимом фотокаталитического окисления раствора АБС пероксидом водорода на образцах A_1 и A_2 являлось двухстадийное дозирование окислителя при суммарной дозе ~ 17 моль H_2O_2 /моль АБС, повышающее в 1,9 раза степень его деструкции по ХПК по сравнению с таковой в системе $O_2/TiO_2/УФ$.

Скорость фотокаталитической деструкции АБС по $C_{АБС}$ и ХПК на двухфазном образце А/Р была соответственно в 2,0 и 5,8 раза выше, чем на образцах A_1 и A_2 (~ 100 % анатаза), при окислении растворенным кислородом, и, соответственно, в 1,5 – 3,0 и 1,9 – 3,3 раза выше – при окислении пероксидом водорода в интервале его концентраций 50 – 250 мг/дм³.

Резюме. Проведено порівняння швидкості та ступеня деструкції аніонної ПАР – алкілбензолсульфонату натрію (АБС) у гетерогенних ($O_2/TiO_2/УФ$, $H_2O_2/TiO_2/УФ$) і гомогенних ($O_2/УФ$, $H_2O_2/УФ$) окисних системах на кількох зразках TiO_2 при УФ-опроміненні за допомогою ртутно-кварцової лампи високого тиску СВД-120. Показано можливість досягнення високого ступеня фотокаталітичної деструкції АБС пероксидом водню (100, 90 і 80 % відповідно за концентрацією АБС, ХПК та ЗОВ за дві години).

Y.O. Shvadchyna, V.F. Vakulenko, K.E. Levytska, V.V. Goncharuk

**THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ANIONIC
SURFACTANTS BY OXYGEN AND HYDROGEN
PEROXIDE IN TiO₂ SUSPENSION**

Summary

The rate and degree of destruction of anionic surfactant – sodium alkylbenzenesulphonate (ABS) in heterogeneous (O₂/TiO₂/UV, H₂O₂/TiO₂/UV) and homogeneous (O₂/UV, H₂O₂/UV) oxidizing systems were compared using several TiO₂ brands under UV irradiation with a high pressure mercury lamp SVD-120. The opportunity of achievement of high extent of photocatalytic degradation of ABS by hydrogen peroxide (100, 90 and 80 % for ABS concentration, COD and TOC respectively at 2 h) was shown.

Список использованной литературы

- [1] *Carp O., Huisman C.L., Reller A. // Progr. in Solid State Chem. – 2004. – 32, N 1. – P. 33 – 187.*
- [2] *Ahmed S., Rasul M.G., Martens W. N. et al. // Desalination. – 2010. – 261, N 1. – P. 3 – 18.*
- [3] *Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. – 2007. – 29, № 2. – С. 125 – 159.*
- [4] *Gaya U. I., Abdullah A. H. // J. Photochem. and Photobiol., C. – 2008. – 9, N 1. – P. 1 – 12.*
- [5] *Пат. 2033970 РФ, МКИ C02F 1/32 / Ф. Миано, Э. Боргарелло. – Опубл. 27.04.1995, Бюл. № 12.*
- [6] *Пат. 2117517 РФ, МКИ B01D37/00, B01D 61/00, C02F 1/32, C02F 1/72 / Ф.А. Махмутов, Р.Н. Мишкин, Е.И. Царева. – Опубл. 20.08.1998, Бюл. № 23 (Ч. 2).*
- [7] *Dionysiou D.D., Suidan M. T., Baudin I., Laine J.-M. // Appl. Catal., B. – 2004. – 50, N 4. – P. 259 – 269.*
- [8] *Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K. // J. Photochem. and Photobiol., C. – 2005. – 6, N 4. – P. 264 – 273.*
- [9] *Hidaka H., Zhao J., Pelizzetti E., Serpone N. // J. Phys. Chem. – 1992. – 96, N 5. – P. 2226 – 2230.*
- [10] *Lea J., Adesina A.A. // J. Photochem. and Photobiol., A. – 1998. – 118, N 2. – P. 111 – 122.*
- [11] *Zhang T., Oyama T., Horikoshi S. et al. // Appl. Catal., B. – 2003. – 42, N 1. – P. 13 – 24.*
- [12] *Perkowski J., Bzdon S., Bulska A., Jozwiak W.K. // Polish. J. Environ. Stud. – 2006. – 15, N 3. – P. 457 – 465*
- [13] *Szabo-Bardos E., Markovics O., Horvath O. et al. // Water Res. – 2011. – 45,*

N 4. – P. 1617 – 1628.

- [14] *Horvath O., Bodnar E., Hegyi J.* // *Colloids and Surfaces, A.* – 2005. – **265**, N 1/3. – P. 135 – 140.
- [15] *Zhang R., Gao L., Zhang Q.* // *Chemosphere.* – 2004. – **54**, N 3. – P. 405 – 411.
- [16] *Horikoshi S., Watanabe N., Onishi H. et al.* // *Appl. Catal., B.* – 2002. – **37**, N 2. – P. 117 – 129
- [17] *Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A. W.* // *Ibid.* – 2005. – **59**, N 3/4. – P. 155 – 160
- [18] *Eng Y.Y., Sharma V.K., Ray A. K.* // *Chemosphere.* – 2010. – **79**, N 2. – P. 205 – 209.
- [19] *Халывка Т.А., Капунус Е.И., Стрелко В.В., Шимановская В.В.* // *Химия и технология воды.* – 2000. – **22**, № 6. – С. 584 – 593.
- [20] *Pujara K., Kamble S.P., Pangarkar V.G.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – **46**. – P. 4257 – 4264.
- [21] *Yamazaki S., Mori T., Katou T. et al.* // *J. Photochem. and Photobiol., A.* – 2008. – **199**, N 2/3. – P. 330 – 335.
- [22] *Додин Е.И.* *Фотохимический анализ.* – М.: *Металлургия*, 1979. – 176 с.
- [23]. *Rachel A., Sarakha M., Subrahmanyam M., Boule P.* // *Appl. Catal., B.* – 2002. – **37**, N 4. – P. 293 – 300.
- [24]. *Scotti R., D'Arienzo M., Morazzoni F., Bellobono I.R.* // *Ibid.* – 2009. – **88**, N 3/4. – P. 323 – 330.
- [25]. *Chiou C.-H., Wu C.-Y., Juang R.-S.* // *Chem. Eng. J.* – 2008. – **139**, N 2. – P. 322 – 329.
- [26]. *Adan C., Carbajo J., Bahamonde A., Martinez-Arias A.* // *Catal. Today.* – 2009. – **143**, N 3/4. – P. 247 – 252
- [27] *Adan C., Coronado J.M., Soria J. et al.* // *Appl. Catal., A.* – 2006. – **303**, N 2. – P. 199 – 206.
- [28] *Bledzka D., Gryglik D., Olak M. et al.* // *Radiat. Phys. and Chem.* – 2010. – **79**. – P. 409 – 416.
- [29] *Mendez-Diaz J., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. et al.* // *Chem. Eng. J.* – 2010. – **163**, N 3. – P. 300 – 306.
- [30] *Olmez-Hanci T., Arslan-Alaton I., Basar G.* // *J. Hazard. Materials.* – 2011. – **185**, N 1. – P. 193 – 203.
- [31] *Arslan-Alaton I., Cokgor E.U., Koban B.* // *Ibid.* – 2007. – **146**, N 3. – 453 – 458.
- [32] *Марченко З.* *Фотометрическое определение элементов.* – М.: *Мир*, 1971. – 502 с.
- [33] *Hirakawa T., Yawata K., Nosaka Y.* // *Appl. Catal., A.* – 2007. – **325**, N 1. – P. 105 – 111.
- [34] *Гончарук В.В., Соболева Н.М., Носонович А.А.* // *Химия и технология воды.* – 2010. – **32**, № 1. – С. 30 – 56.