

УДК 546.221.1

Е.И. Капинус, Т.И. Викторова, Т.А. Халявка

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДДТ НА ОКСИДНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Установлено, что константа скорости деструкции ДДТ (k_d) увеличивается с ростом концентрации катализатора ($C_{кат}$) и выходит на плато. Плато на зависимостях k_d и $C_{кат}$ проявляется в результате линейного увеличения константы скорости фотокалитического процесса с ростом $C_{кат}$ и линейного уменьшения этой константы вследствие сужения реакционной области поглощения света частицами фотокализатора. Константа скорости фотокалитической деструкции ДДТ в водном растворе увеличивается при добавлении спиртов, что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией этой реакции является перенос электрона от фотокализатора на молекулу ДДТ.

Инсектицид ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан) широко применялся против комаров, вредителей хлопка, соевых бобов, арахиса. Он является одним из немногих действительно эффективных средств против саранчи. Поэтому ДДТ широко использовался в 1950–60 гг. во всем мире, но затем был запрещен во многих странах по причине как острой, так и хронической токсичности для человека и способности накапливаться в организмах животных и человека. В настоящее время по-прежнему существует проблема удаления ДДТ из природных вод и уничтожения существующих запасов этого инсектицида.

Настоящая работа посвящена изучению фотокалитического разрушения ДДТ на широкозонных мелкодисперсных титансодержащих фотокализаторах. Как известно, фотокалитические реакции могут быть использованы для деструкции разнообразных органических веществ с целью решения ряда экологических проблем [1–3]. В настоящей работе изучалось влияние концентрации фотокализатора и добавок спиртов на скорость деструкции ДДТ в водных растворах для увеличения скорости процесса.

В качестве фотокализаторов использовались мелкодисперсные анатаз с удельной поверхностью ($S_{уд}$) 70 и 170 м²/г, рутил с $S_{уд}$ равной 5 и 30 м²/г, а также титанат бария с $S_{уд}$ равной 76 м²/г. Все титансодержащие катализаторы были спектральной степени чистоты с содержанием окрашивающих примесей переходных металлов не более 10⁻⁵ %, которые были получены по методикам работ [4, 5]. Для таких образцов фотокализаторов отличия в фотокалитической активности могут быть обусловлены исключительно особенностями структуры различных образцов диок-

сида титана, а не примесями. Все титансодержащие катализаторы содержали сферические частицы размером до 50 мкм с расколами различной глубины, как показали исследования с помощью оптического микроскопа.

Облучение исследованных растворов проводили с помощью лампы БУВ-30 мощностью 30 Вт, основное излучение которой приходится на 254 нм, в кварцевом реакторе в присутствии кислорода воздуха при перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 100 об/мин.

Субстратами служили ДДТ и сафранин (Aldrich), которые практически не разрушались при облучении светом используемого фотокалитического источника за 3 ч, в течение которых концентрация субстратов уменьшалась приблизительно в 10 раз в присутствии фотокализатора.

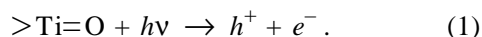
Для установления константы скорости процесса проводился отбор проб через определенное время с последующим фотометрическим определением концентрации субстрата.

Удельную поверхность катализаторов определяли методом тепловой десорбции аргона [6].

Облучение взвесей мелкодисперсных рутила и анатаза, а также титаната бария в водных растворах ДДТ и сафранина приводило к полной минерализации субстратов. Через несколько часов после облучения растворов ДДТ и сафранина в присутствии указанных фотокализаторов в растворе присутствовали только соединения, не поглощающие свет, с длиной волны более 200 нм, то есть неорганические вещества и низкомолекулярные органические соединения.

Реакции фотокалитической деструкции органических соединений на широкозонных полупроводниках, к которым относятся кристалличес-

кие модификации диоксида титана, связаны с генерацией дырок и электронов под действием света в частицах катализатора [2—4]:



Дырки и электроны зарождают цепь фотокалалитических превращений. Выход первичных продуктов увеличивается в результате замедления рекомбинации h^+ и e^- . Дырки могут взаимодействовать с поверхностными гидроксильными группами, давая высокорекреационные гидроксильные радикалы:



Ступенчатое гидроксильное окисление, протекающее в условиях фотокатализа, сопровождается деградацией большинства органических соединений [2]. Электрон, образующийся в процессе реакции (1), может взаимодействовать с акцепторами электрона, находящимися на поверхности катализатора. Примером такого процесса служит восстановление метиленового голубого на поверхности частиц диоксида титана с образованием соответствующего лейкооснования [7, 8]. Глубокая деградация субстрата может происходить в результате последующего ступенчатого гидроксильного окисления первичных продуктов восстановления субстратов (см., например, [8]). Кроме того, взаимодействие растворенного кислорода с фотогенерированными электронами вызывает образование супероксидных радикалов O_2^- и с радикалами, возникающими при протонировании O_2^- , также приводит к деградации органических соединений.

Деградация ДДТ на указанных фотокатализаторах удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка относительно субстрата при уменьшении концентрации субстрата в пять–десять раз. Коэффициент корреляции составляет более 0.90 для зависимости $\ln D$ от t (D — оптическая плотность, t — время). Наблюдаемая константа скорости существенным образом зависит от природы фотокатализатора и его концентрации в растворе.

Зависимость k_d от $C_{\text{кат}}$ для титансодержащих катализаторов представляет собой кривую, имеющую два участка (рис. 1). При низких значениях $C_{\text{кат}}$ (≤ 2 г/л) наблюдается практически линейный рост k_d с увеличением содержания фотокатализатора в растворе с последующим выходом на плато. Аналогичные зависимости наблюдаются для деградации ДДТ на других мелкодисперсных фотокатализаторах, таких как титанат бария и рутил, а также для фотодеструкции других субстратов, например, сафранина (рис. 1).

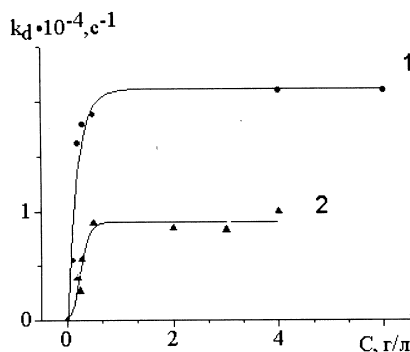


Рис. 1. Влияние концентрации фотокатализатора на константу скорости деградации сафранина (1) и ДДТ (2) в водном растворе на анатазе с удельной поверхностью $170 \text{ м}^2/\text{г}$.

Константа скорости фотокалалитической деградации, в принципе, должна линейно увеличиваться с ростом $C_{\text{кат}}$, если в системе отсутствуют какие-либо процессы, снижающие скорость процесса при увеличении $C_{\text{кат}}$. Таким фактором, который снижает константу скорости при высоких концентрациях фотокатализатора, является уменьшение объема, в котором осуществляется фотокалалитический процесс, в результате роста оптической плотности на длине волны возбуждающего света. При высоком содержании диоксида титана в растворе начинает играть роль рассеивание света частицами катализатора в приповерхностном слое, когда рассеянный свет выходит из реактора, не участвуя в фотокалалитическом процессе. Рассеивание света на больших глубинах приводит к его поглощению частицами катализатора и, тем самым, этот свет не теряется для фотокалалитического процесса.

Для одного и того же субстрата в области плато химическая природа фотокатализатора сказывается, если катализаторы существенно отличаются по рассеиванию света и коэффициентами экстинкции полос поглощения на длине волны света, вызывающего фотокалалитический процесс. Такие характеристики фотокатализаторов как удельная поверхность, пористая структура и особенности кристаллического строения могут оказывать влияние на процесс, если эти факторы влияют на коэффициент экстинкции или на рассеивание света. Кроме того, скорость фотокалалитиче-

ского процесса также может зависеть от других факторов, которые не связаны с поглощением или рассеиванием света. Это сорбция субстратов на поверхности фотокатализаторов, эффективность процесса взаимодействия молекул субстрата с дырками и электронами и др. Поэтому можно проводить сравнение зависимостей k_d от $C_{\text{кат}}$ для систем, для которых близки факторы, не связанные с поглощением или рассеиванием света. Вместе с тем анализ зависимостей k_d от $C_{\text{кат}}$ может выявить роль этих факторов.

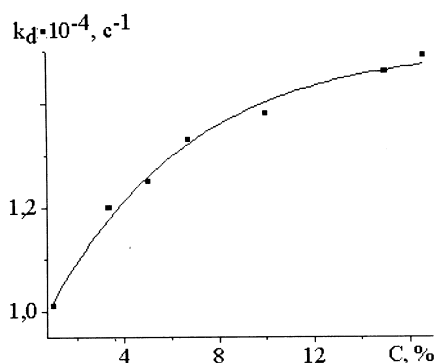


Рис. 2. Влияние концентрации изопропанола на константу скорости деструкции ДДТ на титанате бария в водном растворе. Концентрация титаната бария — 0.32 г/л.

Положение плато относительно оси k_d и положение области перехода на плато определяются наклоном "вертикального" участка, что показывает рис. 1. Видно, что зависимость k_d от $C_{\text{кат}}$ для ДДТ характеризуется менее крутой зависимостью "вертикального" участка по сравнению с деструкцией сафранина и соответственно более высоким расположением плато. Угол наклона "вертикальной" ветви зависимости k_d от $C_{\text{кат}}$ характеризует константу скорости взаимодействия субстрата с фотокатализатором. Как показывает рис. 1, константа скорости окислительно-восстановительной стадии для деструкции сафранина выше, чем для деструкции ДДТ, что может быть связано с более сильными электроноакцепторными свойствами сафранина по сравнению с ДДТ. Редокс-потенциал восстановления ДДТ неизвестен, поскольку присоединение электрона к молекулам этого соединения приводит к его необратимой деструкции. Тем не менее можно полагать из общехимических соображений, что сафранин является более сильным акцептором электрона, чем ДДТ.

Константа скорости фотокаталитической де-

струкции ДДТ в водном растворе увеличивается при добавке таких спиртов, как изопропанол и глицерин. Для этих спиртов зависимости k_d от концентрации добавки подобны: константа скорости увеличивается в полтора раза и при концентрации спирта 7—8 % выходит на плато (рис. 2). Причем k_d для одной и той же концентрации спирта весьма близки для изопропанола и глицерина. Выход на плато может быть обусловлен тем, что при указанной концентрации достигается максимально возможное значение сорбции данных спиртов на поверхности частиц фотокатализатора.

Как указывалось выше, фотокаталитическая деструкция органических соединений — многоступенчатый процесс. Описанное влияние спиртов на кинетику деструкции ДДТ указывает на то, что лимитирующей стадией этой реакции является перенос электрона от фотокатализатора на молекулу ДДТ в первичном процессе. Ускоряющее действие добавок спирта на фотокаталитический процесс обусловлено реакцией спирта как донора электрона с дырками, образующимися при воздействии УФ-излучения на частицы катализатора (1), что предотвращает рекомбинацию h^+ и e^- , образовавшихся в процессе (1). Глубокая деструкция ДДТ происходит в результате последующего ступенчатого гидроксирования первичных продуктов, образовавшихся вследствие восстановления ДДТ.

Авторы выражают признательность В.В. Шимановской за предоставленные образцы титаносодержащих оксидных материалов.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що константа швидкості деструкції ДДТ (k_d) зростає із збільшенням концентрації каталізатора ($C_{\text{кат}}$) і виходить на плато. Плато на залежностях k_d і $C_{\text{кат}}$ проявляється в результаті лінійного збільшення константи швидкості фотокаталітичного процесу з ростом $C_{\text{кат}}$ і лінійного зменшення цієї константи внаслідок звуження реакційної області у зв'язку з поглинанням світла частинками фотокаталізатора. Константа швидкості фотокаталітичної деструкції ДДТ у водному розчині збільшується при додаванні спиртів, що є свідченням того, що лімітуючою стадією цієї реакції є перенос електрона від фотокаталізатора на молекулу ДДТ.

SUMMARY. Rate constant of DDT degradation (k_d) increases with increasing concentration of catalyst (C_{cat}) and flattens out at high concentration. The plateau in the dependence of k_d on C_{cat} appears as a result of

a linear increase in the rate constant of photocatalytic process with increasing C_{cat} and a linear reduction of the rate constant as a result of narrowing the field of reaction associated with the absorption of light by photocatalyst particles. The rate constant of photocatalytic DDT degradation in aqueous solution increases with the addition of alcohols, suggesting that the rate-limiting step of this reaction is electron transfer from the photocatalyst to the DDT molecule.

1. *Hoffman V.R., Martin S.T., Choi W., Bahneman D.W.* // *Chem. Rev.* -1995. -**95**, № 1. -P. 69—96.
2. *Cunningham J., Al-Sayed G., Sedlak P., Caffrey J.* // *Catal. Today.* -1999. -**53**, № 2. -P. 145—158.

3. *Photocatalysis: science and technology* / Eds. M. Kaneko, I. Okura. -Berlin: Springer Verlag, 2002.
4. *Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М.* // *Укр. хим. журн.* -1990. -**56**, № 11. -С. 1255—1257.
5. *Шимановская В.В., Двернякова А.Ф., Стрелко В.В.* // *Изв. АН СССР. Неорганич. химия.* -1988. -**24**, № 7. -С. 1188—1191.
6. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
7. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных соединений. -М.: Наука, 1967. -С. 493.
8. *Халыкка Т.А., Шимановская В.В., Стрелко В.В., Капинус Е.И.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2001. -**37**, № 1. -С. 53—57.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 04.06.2009