

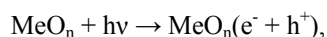
РАЗРАБОТКА ГИБРИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ФОТОДЕСТРУКЦИИ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Ольга КОВАЛЕВА, Виктор КОВАЛЕВ, Георгий ДУКА

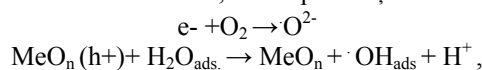
Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии

Au fost cercetate aspectele practice și teoretice de intensificare a distrucției poluanților organici persistenti în mediul apos. Sunt descrise o serie de tipuri noi de reactoare fotocatalitice hibride, care permit asigurarea a câtorva funcții, incluzând procesele de separare membranică selectivă a substanțelor și distrucția poluanților sub acțiunea cuantelor dure ale razelor ultraviolete, procese de cataliză eterogenă la suprafața acoperirilor catalitice active ale elementelor membranice microporice și în volum datorită particulelor disperse ce se agită cu ajutorul unui magnet, care au o structură oxidică și posedă proprietăți fotocatalitice puternice. În același timp, au loc și procesele redox de fotocataliză omogenă, intensificate sub acțiunea câmpului magnetic poligradient.

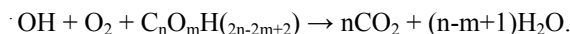
Activitatea fotocatalitică a depunerii compoziționale pe suprafața porică a membranei și a particulelor oxidului metalic, înalt dispersate, se datorează formării golurilor electronice (h^+) și a electronilor liberi (e^-) după reacția:



care, la rândul ei, face posibilă formarea radicalilor $\cdot O^{2-}$, $\cdot OH$ după reacțiile:

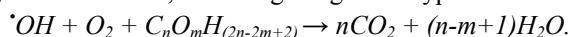


unde Me sunt metalele polivalente, care fac posibilă, în aceste condiții, mineralizarea compușilor organici după schema generală:



Theoretical and practical aspects of the processes of intensification of persistent organic pollutants destruction in water environment are discussed. A number of new type hybride photo-catalytic reactors are described, the application which allow to combine several processes, including the selective membrane separation of substances and pollutants destruction under the influence of hard UV-irradiation, heterogeneous catalytic processes on the surface of microporous membrane elements, and in the bulk of magnetically fluidized bed. At the same time catalytic homogeneous reduction-oxidation processes occur, intensified by the effect of poly-gradient magnetic field.

Photo-catalytic activity of composite coatings on the porous membrane surface and on fine-disperse metal oxide particles is attributed to the formation of electron holes (h^+) and free electrons (e^-), following the reaction: $MeO_n + hv \rightarrow MeO_n(e^- + h^+)$. In their turn they promote the occurrence of $\cdot O^{2-}$ radical by the reaction: $e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2$, and $MeO_n(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow MeO_n + \cdot OH_{ads} + H^+$, where Me – poly-valency group metal capable to decompose, under these conditions, to decompose and mineralize organic substances, following the general type scheme:



В последние годы начинает развиваться новое направление по фотокаталитической деструкции стойких органических загрязнителей в водной среде, основанное на сочетании процессов гомогенного и гетерогенного катализа при мембранном разделении веществ в условиях интенсификации процессов массообмена и массопереноса. Фильтрация жидких сред с применением различных мембран становится одним из ведущих процессов в современной индустрии, связанной с глубокой очисткой воды и охраной окружающей среды. Несмотря на то, что в настоящее время известны десятки типов мембран, жизнедеятельность человека выдвигает такие задачи в области очистки жидких сред, решение которых невозможно с помощью известных мембран.

В связи с этим нами развивается новое направление по разработке научных основ технологии для создания многофункциональных металлокерамических фотокаталитических мембран и на их основе – гибридных мембранных реакторов различной конструкции, сочетающих мембранные процессы с гомогенными и гетерогенными процессами в интенсифицированных условиях редокс-катализа.

Одной из известных технологий, получивших и практическое распространение, является использование реагента Фентона [Fe(III)/Fe(II)/H₂O₂/UV]: формирование ряда активных радикалов в гомогенных условиях процессов, обеспечивающих фотокаталитическую деструкцию и минерализацию сложных органических молекул для решения экологических проблем [1]. В основе механизмов этих

реакций лежат процессы, описываемые в таблице 1. Наиболее активными и долгоживущими радикалами являются $\cdot\text{OH}$ и система $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$, которые обуславливают последующие процессы разрыва молекулярных связей и трансформацию органических соединений до различных промежуточных соединений, вплоть до простых неорганических форм CO_2 , H_2O , минеральных солей.

Одна из разработок по интенсификации процесса фотокаталитической обработки воды в гомогенных условиях включает магнитогиродинамическое воздействие на процесс (рис.1). В качестве ламп ультрафиолетового излучения могут быть применены лампы низкого давления с длиной волны 250-380 нм и эффективной дозой облучения 10-20 мДж/см². Процесс магнитооживления водной среды обеспечивается движением сферических намагниченных частиц из гексаферрита бария в полиградиентном электромагнитном поле (пат. МД №1540, опубл. ВОПИ, №.9, 2000). При непрерывных соударениях таких частиц протекают не только массообменные процессы, но и происходит выделение из объема обрабатываемой воды растворенных в ней газов, прежде всего кислорода. Это способствует образованию дополнительного количества микропузырьков размером менее 0,1 мм, заполняющих объем воды.

Таблица 1

**Основные гомогенные реакции генерирования активных радикалов
в системе $[\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{O}_2/\text{UV}]$ [1]**

№	Реакция	Константы скорости ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	
1	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(III)} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	51	[2]
2	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^- + \text{H}^+$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	[3]
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \cdot 10^7$	[3]
4	$\text{Fe(III)} + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$7,8 \cdot 10^5$	[3]
5	$\text{Fe(II)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^-$	$3,2 \cdot 10^8$	[3]
6	$\text{Fe(II)} + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,3 \cdot 10^8$	[3]
7	$\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^- + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,3 \cdot 10^6$	[3]
8	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \cdot 10^9$	[3]
9	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \cdot 10^9$	[3]

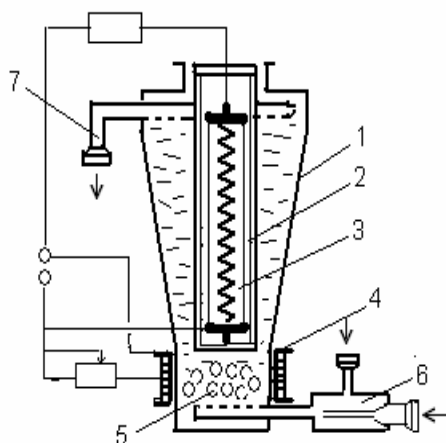


Рис.1. Установка для интенсифицированного УФ-обезвреживания воды с ее магнитогиродинамической обработкой (пат.МД №1540): 1 – корпус; 2 – кварцевый кожух; 3 – УФ-лампа; 4 – соленоид; 5 – сферические магнитные частицы; 6 – эжектор; 7 – патрубок очищенной воды.

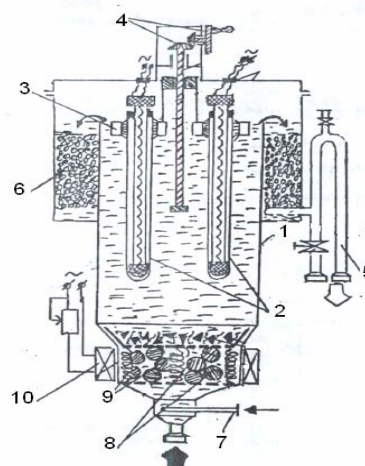


Рис.2. Фотокаталитический реактор с гальвано-химическим генерированием соединений железа (пат. М №2425): 1 – корпус; 2 – УФ-лампы; 3 – щетки; 4 - система очистки ламп; 5 – сифон; 6 – ФПЗ; 7 – воздушный патрубок; 8 – сферические магнитные частицы; 9 - пружины; 10 – соленоид.

Проходя через зону ультрафиолетовой обработки, эти пузырьки выполняют роль микролинз, что усиливает степень фотокаталитического воздействия, приводя к образованию активных радикалов, способствующих разрушению клеточных молекулярных структур микроорганизмов и их гибели и разложению молекул органических соединений на нетоксичные продукты реакции. Следует также отметить, что одновременно с этим происходит деструкция молекул карбонатов и бикарбонатов кальция и магния, определяющих жесткость воды, вследствие чего происходит ее частичное смягчение.

Развитием этого принципа является способ, включающий генерирование поливалентных ионов металлов путем предварительной гальванохимической обработки воды в поле короткозамкнутого гальванического элемента загрузки частиц сплава железа и/или ферромаганца - углеродного материала и/или меди при ее магнитоожигении (пат. МД №2497. Оpubл. ВОРІ, №7, 2004). За счет разности электрохимических потенциалов железо поляризуется анодно и переходит в раствор без наложения внешнего источника тока. Углеродный материал поляризуется катодно. В качестве второй фазы взамен угольной загрузки может быть применена медь, которая также образует с железом эффективную гальванопару с высокой разностью потенциалов, составляющей около 1 В. В связи с этим конструкция аппарата (рис.2) содержит подвижную сетку, установленную на пружинах над ферромагнитной загрузкой, с размещенной на ней размельченной смесью железо-уголь и/или медь, а в верхней части корпуса установлен фильтр, заполненный плавающей загрузкой из вспененного полистирола (ФПЗ), имеющий сифонное устройство, установленное на патрубке отвода воды, с возможностью периодической автоматической регенерации фильтра (пат. МД №2425. Оpubл. №4, 2004). В этом гальванохимическом процессе определенную роль играет подаваемый кислород воздуха, в присутствии которого на катоде протекает реакция: $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$. Затем в объеме раствора ионы железа (II) частично окисляются до железа (III), образуя соответствующие гидроксиды в микроколлоидном состоянии, а при достижении их мольного соотношения 2:1 образуется магнетит: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} + 8 \text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, в виде высокодисперсных кристаллических форм шпинельной структуры. При этом одновременно происходит частичное удаление примесей из воды за счет их гидролитического соосаждения и сорбции на образующихся микрочастицах соединений железа.

Для этих целей предложено применение углеродно-волоконистых материалов (УВМ), представляющих собой карбонизированные в неокислительных условиях тканые и нетканые волоконистые материалы (пат. МД №3149, опубл. ВОРІ, №9, 2006). Промышленно выпускаемые УВМ имеют марки ВИНН-250, НТМ-200, НТМ-100, ВВП-66-95, КНМ, ВНГ-50-2, АНМ, КНМ-800Л, КНМ-900, "Урал" ТВШ и др. Они обладают высокой удельной электропроводностью, составляющей 0,3-0,5 См/см, что создает возможность их непосредственной электрохимической металлизации. Их коэффициент пористости составляет 0,850-0,925. Они отличаются высокой удельной поверхностью, при этом величина габаритной площади пор находится в пределах 0,25-0,56 м², приходящейся на 1 см² видимой площади поперечного сечения УВМ.

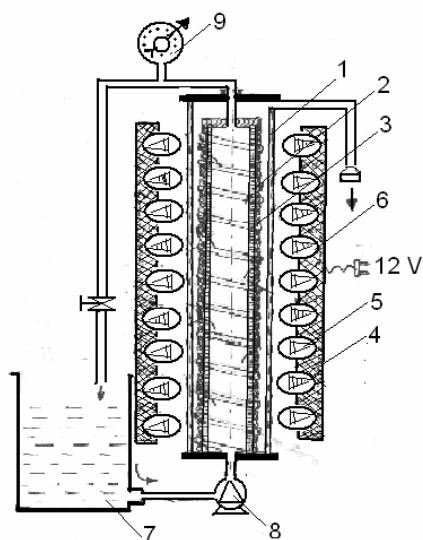


Рис.3. Фотокаталитический реактор с ИК- и лазерным облучением:

- 1 – кварцевый кожух;
- 2 – пористая керамическая мембрана;
- 3 – каталитически активированный УВМ;
- 4 – гибкая матрица;
- 5 – лампы лазерного излучения;
- 6 – лампы ИК-излучения;
- 7 – циркуляционная емкость;
- 8 – насос;
- 9 – манометр (пат. МД № 3149).

Нанесение каталитически активного слоя на внутреннюю поверхность пор УВМ производят путем их предварительного электрохимического платинирования в проточном электролите известного состава, в моль/л: $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O} - 0,03-0,05$; $\text{NaOH} - 0,5-1,0$. Для этого в электролитической ванне электролит платинирования в протоке пропускается через слой УВМ, подключаемый к отрицательному полюсу постоянного тока. Это обеспечивает получение равномерного покрытия в объеме пористой поверхности УВМ со средней толщиной 0,1-0,2 мкм.

В качестве гибких матриц могут быть использованы, например, аппараты матричного типа “Барва-Флекс/К” со встроенными в гибкую резиновую основу лампами красного диапазона спектра лазерного излучения (длина волны излучения 630-670 нм) или Барва-Флекс/КИК” с совмещенным спектром красного и инфракрасного излучения 630-670 и 840-920 нм соответственно. Такие матрицы могут включать несколько десятков лазерных генераторов низкоинтенсивного излучения с гелий-неоновым наполнителем, выходной мощностью 5-10 мВт каждого из них. Доза фотовоздействия составляет 10-30 Дж/см².

В связи с этим интересной представляется возможность ультрафиолетового воздействия на водную среду при одновременном электрохимическом воздействии и на процесс магнитооживления водной среды во вращательном электромагнитном поле с индукцией 25-40 мТ (пат.МД № 1636. Оpubл. ВОПИ, № 3, 2001), в условиях которого при микрокоротких замыканиях соударяющихся цилиндрических металлических тел и формируется «холодная плазма».

Новым направлением, обуславливающим протекание фотокаталитических процессов формирования активных радикалов в гетерогенных условиях с последующей деструкцией органического субстрата, является использование некоторых высокодисперсных оксидов металлов с полупроводниковой проводимостью, среди которых наибольшей активностью обладают диоксид титана (TiO_2), диоксид рутения (RuO_2), оксид цинка (ZnO) и другие (пат МД № 1636. Оpubл. ВОПИ, № 3, 2001) .

Среди них TiO_2 благодаря своим сильным фотокаталитическим свойствам является одним из лучших материалов для разложения органических веществ. С уменьшением размеров его частиц удельная поверхность их увеличивается, соответственно возрастает и их фотоактивность [4].

Фотокаталитическая активность TiO_2 может быть объяснена на основе зонной структуры электронных уровней этого соединения. Электронные орбитали у атома титана заполняют уровни $4s^2 3d^2$, а у кислорода (O) – $2s^2$ и $2p^4$. В TiO_2 ионы титана находятся в искаженном октаэдре и имеют электронную конфигурацию $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$. Валентная зона в TiO_2 состоит, в основном, из 2p-орбиталей кислорода, гибридных с 3d состоянием Ti [5]. Когда TiO_2 подвергается УФ-облучению, электроны из валентной зоны (e^-) возбуждаются в зону проводимости, образуя дырки (h^+), т.е. $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$.

Существует три типа кристаллической структуры TiO_2 : (1)–анатаза, (2)–рутила и (3)– брукита. Размер интервала между зонами [10] для анатаза – 3,2 эВ, для рутила – 3,02 эВ, для брукита – 2,96 эВ. Таким образом, свет при длине волны $\lambda < 385 \text{ nm}$ возбуждает электрон от валентной зоны до зоны проводимости, образуя пару электрон-дырка. Фотокатализ характеризуется способностью адсорбировать одновременно два реагента, которые могут быть восстановлены и окислены при эффективном поглощении света ($h\nu \geq E_g$), а также способностью переносить электрон из зоны проводимости к адсорбированной частице (акцептору), зависящей от положения зоны энергии (полосы энергии) полупроводника и редокс-потенциалов адсорбата. Если адсорбированные пары представляют собой воду и растворенный кислород ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$), тогда вода окисляется положительными дырками и расщепляется на $\cdot\text{OH}$ и H^+ . Поскольку кислород – легковосстанавливаемое вещество, восстановление кислорода фотоэлектроном в зоне проводимости приводит к генерации супероксидрадикаланионов ($\cdot\text{O}_2^-$), которые в свою очередь реагируют с H^+ , генерируя диоксидводородный радикал ($\cdot\text{HO}_2$, гидропироксил). При последующих столкновениях с электроном получается водороддиоксидный радикал HO_2^- и затем, возможно, получается при этом ион водорода и молекула H_2O_2 . Вышеописанная цепь реакций и другие реакции приводят к получению реакционноспособных кислородсодержащих частиц (РКЧ), таких как H_2O_2 , $\cdot\text{O}_2^-$ и др., и гидроксилрадикала $\cdot\text{OH}$.

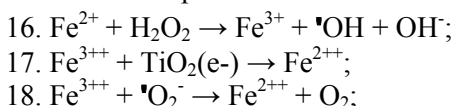
Гидроксилсвободный радикал $\cdot\text{OH}$ – это высокорекционноспособная, короткоживущая и опасная частица. Она способна проникать сквозь клеточные стенки и разрушать цепи ДНК. Супероксиданион $\cdot\text{O}_2^-$ – более долгоживущий и не может проникать сквозь клеточные стенки из-за своего отрицательного заряда, в то время как пероксид водорода (H_2O_2) способен проникать сквозь клеточные стенки. Супероксиданион и перекись водорода – высокорекционноспособны по отношению к биологическим макромолекулам и также являются предшественниками гидроксилрадикала $\cdot\text{OH}$. Вышеописанная цепь реакций показана на рисунке 4.

Таблица 2

Основные гетерогенные реакции, обуславливающие формирование активных радикалов в системе TiO₂/УФ

Реакции, включающие электрон зоны проводимости (e ⁻)	Реакции, включающие дырку зоны валентности (h ⁺)
1. TiO ₂ (e ⁻) + O ₂ → TiO ₂ + [•] O ₂ ⁻	11. TiO ₂ (h ⁺) + H ₂ O _{адс} → TiO ₂ + [•] OH _{адс} + H ⁺
2. TiO ₂ (e ⁻) + [•] O ₂ ⁻ + 2H ⁺ → TiO ₂ + H ₂ O ₂ ;	12. TiO ₂ (h ⁺) + 2H ₂ O _{адс} → TiO ₂ + 2H ⁺ + H ₂ O ₂
3. TiO ₂ (e ⁻) + O ₂ → TiO ₂ + [•] O ₂ ⁻ ;	13. TiO ₂ (h ⁺) + OH ⁻ _{адс} → TiO ₂ + [•] OH _{адс} ;
4. TiO ₂ (e ⁻) + [•] O ₂ ⁻ + 2H ⁺ → TiO ₂ + H ₂ O ₂ ;	Обрыв цепи
5. TiO ₂ (e ⁻) + H ₂ O ₂ → TiO ₂ + [•] OH + OH ⁻ ;	
6. [•] O ₂ ⁻ + H ₂ O ₂ → [•] OH + OH ⁻ + O ₂ ;	14. [•] OH + H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O
7. [•] O ₂ ⁻ + H ⁺ → [•] HO ₂ ;	15. 1/2 O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O;
8. TiO ₂ (e ⁻) + [•] HO ₂ → TiO ₂ + HO ₂ ⁻ ;	
9. HO ₂ ⁻ + H ⁺ → H ₂ O ₂ ;	
10. 2 [•] HO ₂ → O ₂ + H ₂ O ₂ ;	

Таким образом, когда TiO₂ подвергается облучению, в результате чего получается частица H₂O₂, может произойти реакция Фентона *in vivo* с образованием большого количества гидроксилрадикалов:



Вышеприведенные цепи реакций описывают более-менее биоцидную активность, когда TiO₂ подвергается близкой ультрафиолетовой радиации в присутствии H₂O и растворённого O₂. Таким образом, облучённый TiO₂ может разлагать и минерализовать органические соединения путём серии окислительных реакций, приводящих к образованию CO₂ и H₂O.

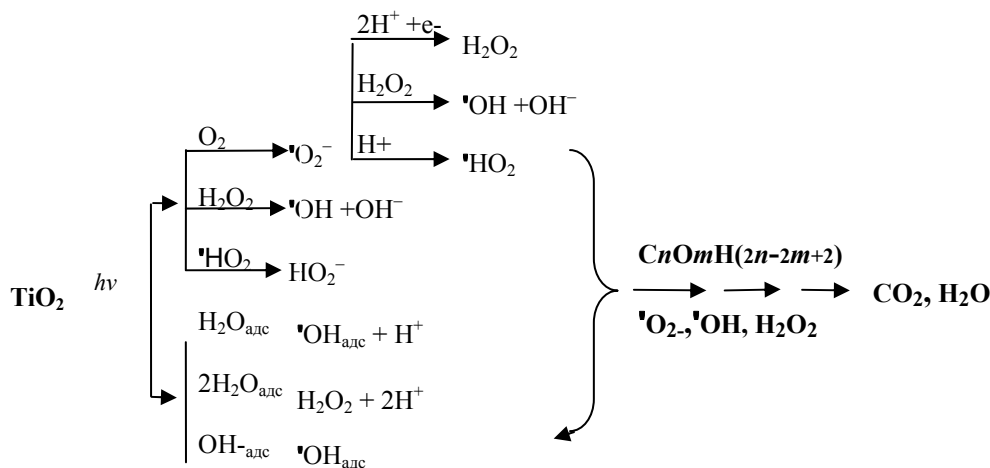


Рис.4. Цепь реакций, приводящих к получению реакционноспособных кислородсодержащих частиц [10].

Среди указанных трёх структур только анатаз и рутил обычно используются в качестве фотокатализаторов. Однако интересно отметить, что существуют противоречивые результаты относительно фотокаталитической активности в этих двух фазах. Но в общем считается, что фаза анатаза имеет большую фотокаталитическую активность, чем рутил. Имеются также исследования, где показано, что фаза рутила обладает большей фотокаталитической активностью [8], а в некоторых даже утверждается, что смесь анатаза (70-75)% и рутила (25-30)% более активна, чем чистый анатаз. Расхождение результатов может объясняться различными причинами, среди которых могут быть размер кристалла, площадь поверхности, дефекты, пористость и распределение размеров пор. Можно заключить, что

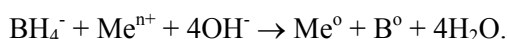
поскольку фаза анатаза имеет более высокий уровень Ферми, чем фаза рутила, на 0,1эВ, фаза анатаза будет обладать более низкой способностью адсорбировать кислород и более высокой степенью гидроксильирования (т.е. образования гидроксильных групп на поверхности), и, таким образом, у неё будет бóльшая фотокаталитическая активность, чем у рутила.

Имеются определенные возможности повысить фотокаталитические свойства за счет включения таких металлов, как Pt и Ag, либо оксидов металлов (таких, как RuO₂) на поверхности частиц TiO₂. Фотогенерированные электроны инжектируются в частицу металла (Pt или Ag), а дырки – в оксиды металлов (RuO₂). Наблюдалось также, что введение Fe³⁺ и Cu²⁺ на поверхность TiO₂ ингибирует рекомбинацию электрон-дырка, в то время как Cr³⁺ увеличивает их рекомбинацию.

Иммобилизация активных наноструктурированных частиц с фотокаталитической активностью позволяет использовать их не только для сверхглубокой очистки водных сред от трудноудаляемых органических веществ, но и воздуха. Кроме того, использование высокоанатазного диоксида титана в качестве фотокатализатора создает возможность решения проблем для ускоренной деструкции пестицидов и получения более чистых продуктов питания.

В развитии этой технологии в настоящее время определяющим является разработка как методов получения каталитически активных слоев на пористой инертной подложке мембранных элементов, так и активация высокодисперсных частиц с целью создания конструкций многофункциональных гибридных фотокаталитических реакторов. Наши исследования и разработки конструкций таких реакторов основываются на использовании керамических макропористых фильтрующих мембранных элементов из кардиерита, в состав которых входят, в вес. %: SiO₂ - 55,54; Al₂O₃ – 33,24; Fe₂O₃ – 2,04; TiO₂ – 0,99; CaO – 0,74; MgO – 7,04; K₂O – 0,08; Na₂O – 0,15, выпускаемых заводом «Электрофарфор» (г.Тигина, Молдова). Величина их пористости обуславливается технологическими условиями производства и составом шихты. Нанесение на них каталитически активных слоев производилось путем предварительной сенсбилизации в растворе SnCl₂ и активации в растворе PdCl₂ с последующим нанесением композиционных химико-каталитических покрытий из полиметаллических сплавов (пат. МД № 3165, опубл.ВОПІ, №10, 2006) составов 1 и 2, приведенных в таблице 3.

Механизм формирования борсодержащих покрытий, имеющих автокаталитическую природу, включает процессы редокс-катализа. В результате протекает восстановление металлов псевдоаморфной структуры с величиной кристаллитов 15-20 Å, с включением бора по реакции общего вида:



Толщина формирующегося покрытия определяется временем проведения процесса осаждения. За 60 минут осаждаются пленки толщиной 10-15 мкм. Покрытия имеют столбчатую структуру, в междоузлиях кристаллической решетки металлов располагается восстановленный бор. Покрытия никель-вольфрам-бор содержат 10-12 и 30-32 атомных % вольфрама и бора, соответственно, а покрытия никель-молибден-бор содержат 8-10 и 12-15 атомных % молибдена и бора, соответственно, остальное – никель, и имеют нанокристаллическую структуру. Вольфрам и молибден включаются в состав покрытий в полностью восстановленной форме в виде пересыщенного твердого раствора на базе матрицы никеля. При этом бор, являющийся продуктом окислительно-восстановительных реакций, протекающих на возобновляющейся каталитически активной поверхности металлов в процессах их восстановления, находится в составе покрытий в свободнодиффундирующем состоянии.

Бор из таких покрытий может быть селективно удален электрохимическим выщелачиванием в электролите, содержащем, в вес. %: гидроксид натрия – 3-5, гипохлорит натрия – 10-15, при анодной плотности тока не менее 10 мА/см².

При этом процесс очистки водных растворов от труднодеградируемых органических веществ с применением полученных каталитических мембран проводят путем их фильтрации с удельной скоростью 30-50 мл/см²·мин. при одновременном ультрафиолетовом облучении дозой 12-20 мДж/ см²·мин. В этих условиях обеспечивается возможность редокс-превращений при очистке водных систем от органических веществ в группы хлорированных углеводородов, пестицидов, полифенолов и бензотиазолов и других вредных веществ до их безвредного состояния. Это позволяет обеспечивать защиту окружающей среды от загрязнений и получать экологически более чистые продукты (пат.МД № 2867, опубл. ВОПІ, №10, 2005; пат. №3178, опубл. ВОПІ, № 1, 2007).

В присутствии пероксида водорода в гетерогенном процессе обработки водных систем, содержащих органические вещества, образуется ряд активных радикалов $\cdot\text{OH}$ -, $\cdot\text{OH}_2$ и $\cdot\text{O}_2^-$ вследствие протекания реакций диспропорционирования молекул пероксида водорода.

Образование активных радикалов, являющихся сильнейшими окислителями в водных растворах, протекает также и вследствие радиолиза молекул воды под действием мощного ультрафиолетового излучения по реакции: $\text{H}_2\text{O} + \gamma\text{-лучи} \rightarrow \cdot\text{OH} + e_{\text{aq}}$. При этом гидратированный электрон (e_{aq}) вступает во взаимодействие с пероксидом водорода, также формируя активные радикалы: $e_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$.

Таким образом, согласно этому решению обеспечивается образование активных радикалов в присутствии пероксида водорода по ряду механизмов:

- благодаря фотохимическим процессам гетерогенного катализа на микро- и нанопористой поверхности никеля и поливалентных металлов – вольфрама и молибдена, усиливающих каталитическое действие за счет проявляющегося синергетического эффекта;

- вследствие радиолиза молекул воды под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения;

- под воздействием освободившихся гидратированных электронов;

- в результате внутрисферного взаимодействия активных радикалов между собой.

Радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{OH}_2$ обладают высокими значениями свободной отрицательной энергии, вследствие чего термодинамически проявляют высокие реакционные окислительные свойства по отношению к органическим веществам, окисляя органические молекулы по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{R} + \text{H}_2\text{O}$. Радикал $\cdot\text{O}_2^-$ обладает хорошей реакционной способностью как окислитель и как восстановитель, поэтому он легко восстанавливает органические соединения, обладающие акцепторными свойствами.

Деструкция стойких органических соединений, не поддающихся обычным методам биохимической очистки, под действием образующихся активных радикалов протекает по различным механизмам, зависящим как от молекулярной структуры таких соединений и особенностей функциональных групп их молекул, так и от условий проведения процессов обработки. Результатами такой обработки могут быть как промежуточные, легкодеградируемые органические соединения малотоксичных форм, так и простые неорганические нетоксичные соединения. При этом промежуточные органические соединения могут в дальнейшем подвергаться обработке дешевыми биохимическими методами доочистки воды.

Согласно пат. МД № 3233 (опубл. ВОПИ, № 1, 2007), изготовление барометрических мембран для фотокаталитических процессов может быть проведено гальванопластическим осаждением на цилиндрическую металлическую основу композиционного металлического покрытия из сплава никель-кобальт с высокодисперсными частицами диоксида титана и аэросила в качестве второй фазы, проводимым из суспензии в электролите состава 3 (таблица 3). Для этого предварительно наносят электропроводящий графитированный слой на металлическую цилиндрическую форму, покрытую слоем воска, для легкого снятия заготовки мембраны с матрицы.

Аналогичное покрытие может быть проведено и химико-каталитическим осаждением сплавов никеля с вольфрамом или молибденом в установке, приведенной на рис. 5. При этом процесс осаждения покрытий может протекать как на металлической поверхности изделий, так и на неметаллической, включая пористую керамическую основу, для получения каталитических мембран. Поверхность в этом случае предварительно активируется в растворах солей палладия и олова или другими известными способами согласно пат. № 3150 (опубл. ВОПИ, № 9, 2006).

В этих условиях формируется композиционное металлическое покрытие заданной толщины, включающее ультрадисперсные механические частицы двуокиси титана и аэросила. Полученные таким образом композиционные сплавы обладают низкими внутренними напряжениями, являются химически и коррозионноустойчивыми в различных средах. Селективное выщелачивание аэросила из композиционного гальванопластического покрытия для формирования пор в получаемых таким образом цилиндрических мембранных элементах производят после снятия их с цилиндрической формы, с последующей анодной обработкой в электролите, содержащем, в г/л: едкий натр (NaOH) – 100-150, пероксид водорода, (H_2O_2) – 10-20. При этом размеры пор обусловлены размерами частиц аэросила. Металлические Ni, Co, W, Mo в сплаве характеризуются повышенной каталитической активностью благодаря незавершенности электронной d -оболочки, вследствие чего их атомы обладают высокими каталитическими свойствами. Частицы TiO_2 в этом случае прочно связаны в металлической гальванопластической матрице, обеспечивая фотокаталитическую активность мембран.

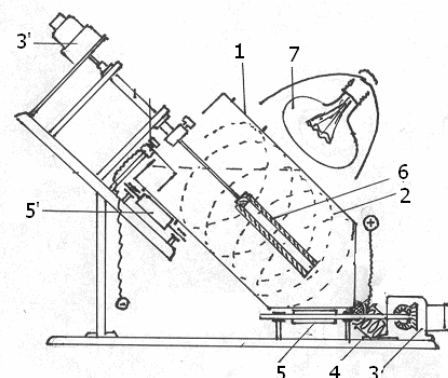
Таблица 3

Составы растворов для нанесения композиционных каталитически активных покрытий на макропористые керамические мембранные элементы

№	Реагент	Концентрации, г/л		
		Состав 1	Состав 2	Состав 3
1.	Сульфамат никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$			150-300
2.	Хлорид никеля (NiCl_2)			3,5-15
3.	Уксуснокислый никель $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	8-10		
4.	Сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)		25-30	
5.	Сульфамат кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$			150-300
6.	Вольфрамат натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3-5		
7.	Молибдат натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		1,8-3,6	
8.	Этилендиамин, мл/л	8-10		
9.	Триэтаноламин ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$)	2-10	2-10	
10.	Пирофосфат калия ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)		40-50	
11.	Кислота борная (H_3BO_3)			25-30
12.	Гидроксид натрия (NaOH)	До pH=11-12		
13.	Борогидрид натрия (NaBH_4)	1,0-1,2		
14.	Диметиламин боран		3,5-4,0	
15.	Нитрат таллия (TlNO_3)	0,01-0,05	0,01-0,05	
16.	Двуокись титана (TiO_2)			20-50
17.	Аэросил (SiO_2)			50-100
	pH			3,5-4,2
	Температура, °C	90-95	75-80	20-25
	Условия	Химико-каталитическое восстановление		Электролиз, $D_k=5-10 \text{ A/дм}^2$
	Литература	Пат.МД № 3165		Пат.МД № 3149

Рис.5. Схема устройства для гальванопластического получения цилиндрических мембран для фотокаталитических процессов:

- 1 – цилиндрический корпус; 2 – внутренние полки;
- 3 – электроприводы; 4 – подпружиненные контакты;
- 5 – цилиндрические опоры;
- 6 – цилиндрическая модель мембраны;
- 7 – лампа ИК-излучения (пат. МД № 3150)

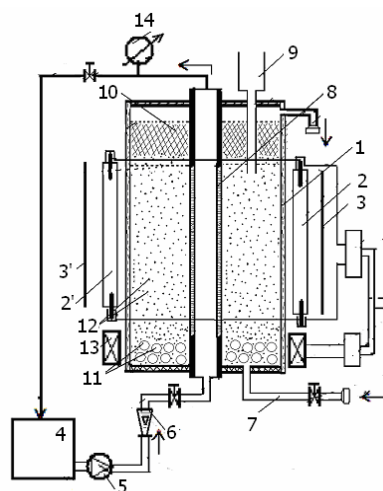


На рис. 6 приведен общий вид гибридного фотокаталитического реактора для очистки водных систем от труднодеградируемых органических веществ, отравляющих веществ и патогенной микрофлоры, выполняющего одновременно несколько функций. В нем обеспечиваются процессы мембранной селективной сепарации веществ, протекающей на молекулярном уровне и зависящей от размеров молекул и микрочастиц, а также деструкции в реакционной среде под действием квантов жесткого ультрафиолетового облучения и гетерогенного катализа как благодаря наличию каталитически активного покрытия внешней поверхности и микропор мембранных элементов, так и за счет развития объемного фотокатализа на диспергированных магнитоожигаемых дисперсных частицах оксидной структуры

из группы диоксида титана, оксида цинка, оксида меди или оксида олова с сильными фотокаталитическими свойствами. Кроме того, в нем протекают и окислительно-восстановительные процессы гомогенного фотокатализа, усиленные воздействием полиградиентного магнитного поля. При этом предотвращается вынос дисперсных каталитически активных частиц из зоны реакции благодаря наличию фильтра с плавающей зернистой загрузкой, что стабилизирует процесс обработки водных систем.



А



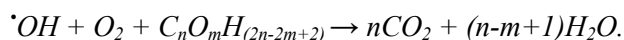
Б

Рис.6. Общий вид (А) и схема (Б) гибридного фотокаталитического мембранного реактора:

- 1 – корпус из кварцевого стекла; 2 – УФ-лампы; 3 – отражатели; 4 – циркуляционная емкость; 5 – насос; 6 – расходомер; 7 – подвод воздуха; 8 – каталитическая мембрана; 9 – дозатор; 10 – ФПИ; 11 – сферическая магнитная загрузка; 12 – высокодисперсный TiO_2 ; 13 – соленоид; 14 – манометр.

Фотокаталитическая активность композиционного покрытия пористой поверхности мембран и высокодисперсных частиц оксидов таких металлов, как TiO_2 , SnO , CuO или ZnO , связывается с процессами, протекающими под действием ультрафиолетового облучения с образованием электронных дыр (h^+) и свободных электронов (e^-) по реакции: $MeO_n + h\nu \rightarrow e^- + h^+$, которые, в свою очередь, способствуют образованию радикала $\cdot O_2^-$ по реакции: $e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$, и $MeO_n(h^+) + H_2O_{адс.} \rightarrow MeO_n + \cdot OH_{адс.} + H^+$, где Me – металлы группы поливалентных. Кроме того, в этих условиях возможным является образование ряда других промежуточных радикалов типа $\cdot TiOH_2^+$ и $\cdot TiO_2H^+$, обладающих повышенной реакционной активностью и способствующих деструкции стойких органических загрязнителей.

Таким образом, под воздействием ультрафиолетового излучения оксиды металлов могут разлагать и минерализовать органические соединения, участвуя в ряде окислительных реакций, приводящих к образованию диоксида углерода и воды:



Одновременно с этим через патрубок 6 при открытом вентиле 7 может вводиться в обрабатываемую воду заданное количество окислителя, например – реагент Фентона, представляющий собой раствор пероксида водорода с небольшим содержанием соединений железа (II) или (III) $[Fe(III)/Fe(II)/H_2O_2/UV]$, способствующего формированию ряда активных радикалов в гомогенных условиях процессов, обеспечивающих фотокаталитическую деструкцию и минерализацию сложных органических молекул. Реактор позволяет использовать в качестве окислителя реагент Фентона, кислород воздуха либо озон путем их барботирования при вводе через патрубок 7. Наиболее активными и долгоживущими радикалами являются $\cdot OH$ и система $\cdot HO_2/\cdot O_2$. Это обеспечивает наложение гомогенных условий деструкции органических ингредиентов на гетерогенный фотокаталитический процесс, протекающий на поверхности каталитических мембран и псевдооживленных высокодисперсных частиц оксидов с фотокаталитической активностью, при этом проявляется синергический эффект, повышающий эффективность деструкционных процессов, которые

обуславливают последующие процессы разрыва молекулярных связей и трансформацию органических соединений до различных промежуточных соединений, вплоть до простых неорганических форм CO_2 , H_2O , минеральных солей. При этом реакционноспособные радикалы являются короткоживущими и достаточно быстро восстанавливаются по реакции общего вида: $\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$, не влияя на потребительские санитарные характеристики обработанной воды.

Обработанная таким образом вода, заполняя все пространство реактора, достигает верхнего уровня и подвергается фильтрации на фильтре 10, заполненном вспененным полистиролом, который всплывает, задерживаясь благодаря верхней сетке, и уплотняется. Такой фильтр обладает высокой гидравлической фильтрующей способностью и емкостью по отношению к фильтруемым частицам. При этом нижняя сетка фильтра находится ниже нижнего уровня уплотненной зернистой загрузки, что обеспечивает его легкую регенерируемость, производимую обратным потоком воды. Очищенная таким образом вода отводится потребителю.

Литература:

1. Сычев А.Я., Дука Г.Г. Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. - Кишинев: Изд. Центр МолдГУ, 2002, ч.1. - 442 с.; ч.2. - 336 с.
2. Walling C. Fenton's reagent revisited // Acc.Chem.Res. - 1975. - No8. - P.125-131.
3. Kwan W.P., Voelker B.M. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite // Environ. Sci. Technol. - 2002. - No36. - P.1467-1476.
4. Liqiang Z., Xiaojun S., Weimin C., Zilli X., Yaoguo D. The photocatalytic and hence biocidal activity the TiO_2 particle // J.Phys. Chem. Solids. - 2003. - No64. - P.615.
5. Wunderlich W., Oekerman T., Miao T., etc. // J. Ceram. Process. Res... - 2004. - No4. - 342.
6. Pat. Nr.5862449 (USA), C02F 001/32. Photocatalytic reactor. Schneider; Emily G., Hamel; Stephen D., Moser; Wiliam R.
7. Molinari R., Mungari M., Drioli E, etc. Study on photocatalytic membrane reactor for water purification. // Catalysis Today. Vol.55, Iss. 1-2, 2002, h.71-78.
8. Schiavello M. Photoelectrochemistry Photocatalysis Photoreactors. Fundamentals and Developments. - Dordrecht: D.Reidel Publishing Co., 1985.
9. Howell A.J., Noworyta A. Towards hybrid membrane and biotechnology solutions for polish environmental problems. - Wroclaw: Wroclaw tehcnical university Press, 1995.
10. Banerjee S., Judy Gopal, Muraleedharan P., Tyagi A.K., Barlev Raj. Physics and chemistry photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy // Current Science. - 2005. - Vol.90. - No10.
11. Ковалев В.В. Изучение процессов химического получения катализаторов для очистки газовых выбросов. // Analele Științifice ale USM. Seria: „Științe chimico-biologice”, Chișinău: CE USM, 2000, p.361-366.
12. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. Монография. - Chișinău: CEP USM, 2003. - 415 с.

Настоящая разработка выполнена на основании Европейского проекта INTAS Nr. 05-104-75-96 “*Development of Combined technologies for decontamination of organic pollutants from aquatic compartments: use of solar energy and imobilized cells (DECOTECH)*”.

Prezentat la 18.02.2007