

УДК 628.16.094 – 926.214: 544.526.5: 542.943

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

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АНИОННЫХ
ПАВ ОЗОНОМ И КИСЛОРОДОМ**

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

Исследована фотокаталитическая деструкция анионного ПАВ – алкилбензолсульфоната натрия (АБС) в водной среде озоном на TiO_2 Degussa P-25 при УФ-облучении ртутно-кварцевой лампой низкого давления ДБ-15. Определены параметры фотокаталитического озонирования, обеспечивающие полную деструкцию АБС (100% по общему органическому углероду). Оценены преимущества фотокаталитического озонирования раствора АБС по сравнению с фотокаталитическим окислением кислородом и O_3 /УФ-обработкой.

Ключевые слова: анионные ПАВ, деструкция, диоксид титана, кислород, озон, фотокатализ.

Введение. Гетерогенно-фотокаталитическое окисление способно обеспечить глубокую очистку природных и сточных вод от разнообразных органических соединений, особенно при использовании более сильных, чем кислород, окислителей (H_2O_2 , $K_2S_2O_8$, O_3 и др.) [1 – 4], существенно повышающих скорость и степень их фотокаталитической деструкции в водной среде. Однако фотокаталитическое окисление кислородом (O_2 /TiO₂/УФ) одного из наиболее распространенных типов экотоксикантов – синтетических ПАВ (СПАВ) до полной их минерализации происходит медленно, а применение других окислителей с этой целью в настоящее время исследовано недостаточно [5 – 9].

Сравнение эффективности фотокаталитических систем, в которых используются разные окислители, показало, что максимальные скорость и степень деструкции органических соединений достигаются при одновременном действии озона, УФ-излучения и фотокатализа-

© Ю.О. Швадчина, В.Ф. Вакуленко, А.Н. Сова, В.В. Гончарук, 2013

тора [4, 10 – 18]. В качестве фотокатализатора в большинстве этих работ использовали высокодисперсный диоксид титана [10 – 16], реже – ионы металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} и др.) [17, 18]. Преимущества фотокаталитического озонирования ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) по сравнению с рядом других способов окисления (O_3 , O_3/TiO_2 , $\text{O}_3/\text{УФ}$, $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) для полициклических ароматических углеводородов показаны в [10], пестицидов – [12, 13, 19, 20], фенолов – [21], дибутилфталата – [22], токсических соединений, содержащих азот, – [4, 10, 23, 24], лекарственных препаратов – [14, 17], ароматических и алифатических карбоновых кислот – [15, 16, 25]. Тем не менее эффективность фотокаталитической деструкции озоном многих органических веществ, присутствующих в природных и сточных водах, в том числе СПАВ, изучена недостаточно.

Цель данной работы – исследование фотокаталитического окисления водного раствора анионных ПАВ (АПАВ) озоном на диоксиде титана и оценка преимуществ этого способа окисления ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) по сравнению с другими ($\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ и $\text{O}_3/\text{УФ}$).

На скорость и степень фотокаталитического окисления органических соединений влияют химическая природа и концентрация субстрата и окислителя, физико-химические свойства и концентрация катализатора, спектр и интенсивность УФ-излучения, pH раствора и другие параметры процесса [1 – 4, 7]. Кроме того, при фотокаталитическом озонировании степень деструкции субстрата существенно зависит от скорости подачи озона ($v_{\text{оз}}$) [13]:

$$v_{\text{оз}} = \frac{v_{\text{ОВС}} \cdot C_{\text{оз}}}{V_p}$$

где $v_{\text{ОВС}}$ – скорость подачи озono-воздушной смеси (ОВС), $\text{дм}^3/\text{мин}$; $C_{\text{оз}}$ – концентрация озона в ОВС, $\text{мг}/\text{дм}^3$; V_p – объем раствора, дм^3 .

В работах [11 – 14, 17, 19 – 23] скорость подачи азота варьировали в интервале от 0,5 до ≥ 200 $\text{мг}/(\text{дм}^3 \cdot \text{мин})$. Причем в [11, 17, 19, 23] она значительно превышала рациональную, которая может быть рекомендована при очистке природных или сточных вод, учитывая энергоемкость получения окислителя.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования использовали раствор алкилбензолсульфоната натрия (АБС) усредненного состава $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ в дистиллированной воде ($C_0 = 50$ $\text{мг}/\text{дм}^3$, ХПК₀ – 96 ± 4 $\text{мг O}/\text{дм}^3$, ООУ₀ – 29 $\text{мг}/\text{дм}^3$, pH₀ $5,4 \pm 0,2$). В качестве

фотокатализатора применяли коммерческий TiO_2 Degussa P-25 (70 – 80 % анатаза, 20 – 30 % рутила; $S_{\text{БЭТ}} = 38,8 \text{ м}^2/\text{г}$; размер частиц – $\sim 30 \text{ нм}$) [1, 26] при концентрации 0,2 – 1,0 г/дм³.

Фотокаталитическое озонирование ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$), $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработку и фотокаталитическое окисление кислородом воздуха ($\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) раствора АБС проводили при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) на лабораторной установке, оснащенной компьютерной системой регистрации технологических параметров процесса озонирования [27]; в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d = 3,6 \text{ см}$, $V = 0,44 \text{ дм}^3$), оснащенный диспергатором в нижней части для подачи ОВС или воздуха, шарообразным пеногасителем сверху ($V \sim 1 \text{ дм}^3$) и перистальтическим насосом, который обеспечивает циркуляцию суспензии снизу вверх ($v = 0,15 \text{ дм}^3/\text{мин}$) для интенсификации перемешивания.

Скорость подачи озона в реактор варьировали от 0,7 до 2,4 мг/(дм³·мин) путем изменения концентрации озона в ОВС от 4,8 до 15,0 мг/дм³ при постоянной скорости подачи ОВС ($v = 0,07 \text{ дм}^3/\text{мин}$). УФ-облучение раствора/суспензии осуществляли ртутно-кварцевой лампой низкого давления ДБ-15 ($\lambda_{\text{макс}} = 254 \text{ нм}$), расположенной сбоку, параллельно оси реактора на расстоянии 5 см от его стенки при плотности мощности УФ-излучения 5,2 мВт/см². После фотокаталитического окисления в течение 20 – 90 мин катализатор отделяли от раствора АБС центрифугированием (8000 об/мин).

Изменение концентрации АБС в процессе окисления контролировали спектрофотометрическим методом (по изменению A_{225}). Спектры поглощения растворов АБС регистрировали с помощью спектрофотометров Specord UV-Vis и Shimadzu UV-2450. Суммарную концентрацию органических соединений в реакционной смеси оценивали по величине ХПК и концентрации ООУ. Последнюю определяли с помощью анализатора Shimadzu TOC-VCSN.

Результаты и их обсуждение. Изменение концентрации TiO_2 Degussa P-25 в диапазоне от 0,2 до 1,0 г/дм³ не оказывало существенного влияния на снижение концентрации АБС и ХПК в процессе фотокаталитического окисления его раствора озоном и кислородом воздуха (рис. 1). При равной продолжительности окисления степень деструкции АБС по ХПК в указанном диапазоне концентраций катализатора возрастала на $\leq 10 \%$ в обеих фотокаталитических системах ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ и $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) (см. рис. 1, б). Причем в диапазоне концентраций TiO_2 0,5 – 1,0 г/дм³ степень деструкции АБС по ХПК отличалась

несущественно. Деструкция АБС по ХПК заметно замедлялась лишь в начальный период фотокаталитического озонирования при минимальной концентрации TiO_2 .

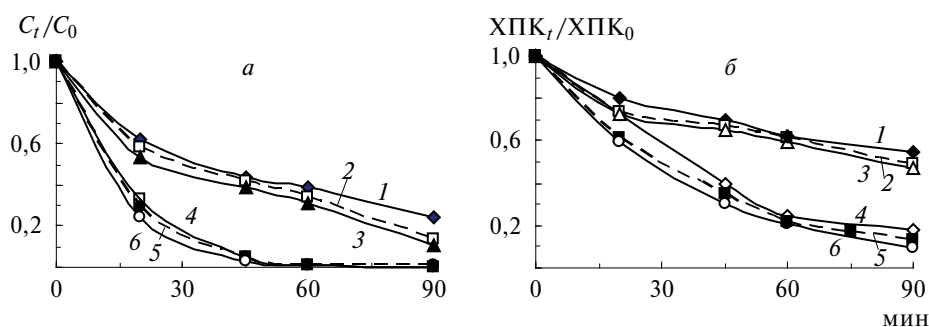


Рис. 1. Влияние концентрации TiO_2 на снижение таковой АБС (а) и ХПК раствора (б) при фотокаталитическом окислении кислородом воздуха (1–3) и озоном (4–6). Концентрация TiO_2 – 0,2 (1, 4), 0,5 (2, 5) и 1,0 г/дм³ (3, 6). Скорость подачи озона – $1,3 \pm 0,1$ мг/(дм³·мин).

Скорость деструкции АБС по трем контролируемым показателям ($C_{\text{АБС}}$, ХПК и ООУ) при фотокаталитическом окислении озоном и кислородом, а также при $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработке его раствора в течение одного часа описывалась уравнением псевдопервого порядка. Значения эффективных констант скорости деструкции АБС были определены по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\ln(P_0/P_t) - f(t)$, где P обозначает $C_{\text{АБС}}$, ХПК или ООУ.

Из табл. 1 следует, что при постоянной $v_{\text{оз}}$ в процессе фотокаталитического озонирования значения эффективных констант скорости деструкции АБС по вышеуказанным показателям в интервале концентраций TiO_2 0,2 – 1,0 г/дм³ возрастали на 13 – 26 %. При этом в диапазоне концентраций TiO_2 0,5 – 1,0 г/дм³ константы скорости деструкции АБС по ХПК и ООУ оставались практически неизменными.

Следует также отметить, что аэрация суспензии АБС с высокодисперсным TiO_2 Degussa P-25 воздухом или ОВС при концентрации фотокатализатора 1 г/дм³ сопровождалась образованием устойчивой пены (флотошлама). При более низкой концентрации TiO_2 (0,2 – 0,5 г/дм³) в аэрируемой суспензии слой пены уменьшался и разрушался быстрее. Повышение стабильности пены АПАВ при росте концентрации TiO_2 Degussa P-25 и возможность агрегации частиц фотокатализатора, вызванной адсорбцией АПАВ на нем, пока-

заны в [5]. В наших исследованиях степень адсорбции АБС на TiO_2 Degussa P-25 составляла $28 \pm 1 \%$ (в среднем 14 мг АБС на 1 г TiO_2) [7].

Таблица 1. Влияние концентрации TiO_2 на кинетику деструкции АБС при фотокаталитическом озонировании

Показатель	k , мин ⁻¹ при концентрации TiO_2 , г/дм ³		
	0,2	0,5	1,0
$C_{\text{АБС}}$	0,067	0,076	0,072
ХПК	0,023	0,026	0,026
ООУ	0,023	0,028	0,029

Примечание. Скорость подачи озона – $1,3 \pm 0,1$ мг/(дм³·мин); t – 1 ч; T – $20 \pm 2^\circ\text{C}$; $R^2 > 0,95$.

Таким образом, оптимальная концентрация TiO_2 Degussa P-25 в процессе фотокаталитического окисления озонном и кислородом растворов АБС при концентрации 50 мг/дм³ составляла 0,5 г/дм³. Все дальнейшие исследования были проведены при указанной концентрации TiO_2 .

Фотокаталитическая деструкция АБС существенно ускорялась при повышении $v_{\text{оз}}$ (рис. 2). При фотокаталитическом озонировании раствора АБС его концентрация снижалась на 99 %, т.е. до ПДК для поверхностных вод ($\text{ПДК}_{\text{АПAB}} = 0,5$ мг/дм³ [28]), при $v_{\text{оз}}$ 0,7 – 0,8; $1,3 \pm 0,1$ и $2,2 \pm 0,1$ мг/(дм³·мин) в течение соответственно 90; 60 и 45 мин (см. рис. 2, а). Для сравнения, в процессе O_3 /УФ-обработки раствора АБС остаточная концентрация исходного вещества, соответствующая значению $\text{ПДК}_{\text{АПAB}}$ для поверхностных вод, достигалась за 90 мин лишь при наиболее высокой величине $v_{\text{оз}}$.

Однако более заметное влияние скорость подачи озона оказывала на степень глубокой деструкции АБС при фотокаталитическом озонировании (см. рис. 2, б) и O_3 /УФ-обработке его растворов. При минимальной величине $v_{\text{оз}}$ (0,7 – 0,8 мг/(дм³·мин)) степень фотокаталитической деструкции АБС озонном составляла 79 % по ООУ за 90 мин. Аналогичная степень деструкции АБС ($80 \pm 2 \%$ по ООУ) при повышении скорости подачи озона в два и три раза достигалась соответственно за 60 и 45 мин. Фотокаталитическое озонирование рас-

твора АБС в течение 90 мин при $v_{\text{оз}} = 2,2 \pm 0,2$ мг/(дм³·мин) обеспечило полную деструкцию субстрата (на 100 % по ООУ) (см. рис. 2, б). Высокая степень деструкции АБС (93% по ООУ за 90 мин) наблюдалась также в процессе О₃/УФ-обработки раствора АБС при $v_{\text{оз}} = 2,2 \pm 0,2$ мг/(дм³·мин), в то время как при меньших в два – три раза значениях $v_{\text{оз}}$ максимальная степень его деструкции была в 1,5 – 1,9 раза ниже, чем при фотокаталитическом озонировании.

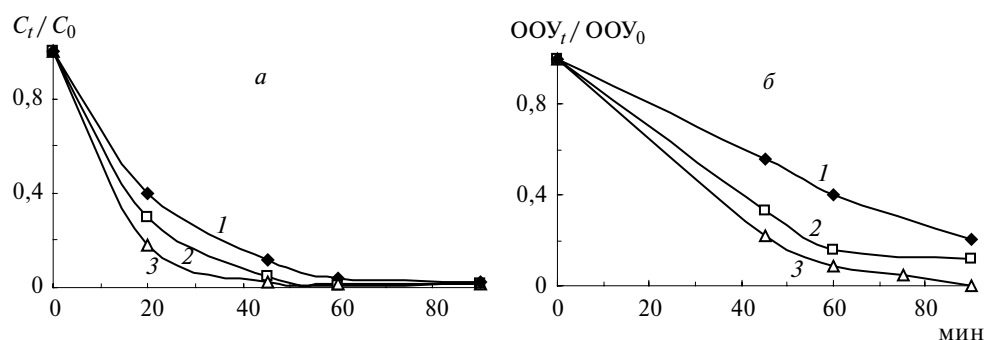


Рис. 2. Влияние скорости подачи озона на снижение концентрации АБС (а) и ООУ (б) при фотокаталитическом озонировании его раствора. Скорость подачи озона – 0,7–0,8 (1), 1,3 ± 0,1 (2) и 2,2 ± 0,2 мг/(дм³·мин) (3); концентрация TiO₂ – 0,5 г/дм³.

Кроме того, даже при наименьшей величине $v_{\text{оз}}$, снижение концентрации АБС и ХПК раствора при фотокаталитическом озонировании или О₃/УФ-обработке происходило быстрее, чем при фотокаталитическом окислении кислородом воздуха (рис. 3, а, б). В целом, при равной продолжительности окисления степень фотокаталитической деструкции АБС озоном превышала степень его деструкции при использовании систем О₂/TiO₂/УФ и О₃/УФ в 1,4 – 1,7 раза – по концентрации исходного соединения и в 1,5 – 2,1 раза – по ХПК.

Степень деструкции АБС по ООУ при фотокаталитическом озонировании во всем диапазоне значений $v_{\text{оз}}$ была выше, чем при О₃/УФ-обработке, и существенно выше, чем при фотокаталитическом окислении кислородом (рис. 4). В то же время степень деструкции АБС по ООУ при О₃/УФ-обработке превышала таковую при фотокаталитическом окислении кислородом лишь при $v_{\text{оз}} \geq 1,2$ мг/(дм³·мин) (см. рис. 4, кривые 4, 5). Максимальная степень фотокаталитической деструкции АБС кислородом воздуха составляла 86; 51 и 54 % за 90 мин соответственно по $C_{\text{АБС}}$, ХПК и ООУ.

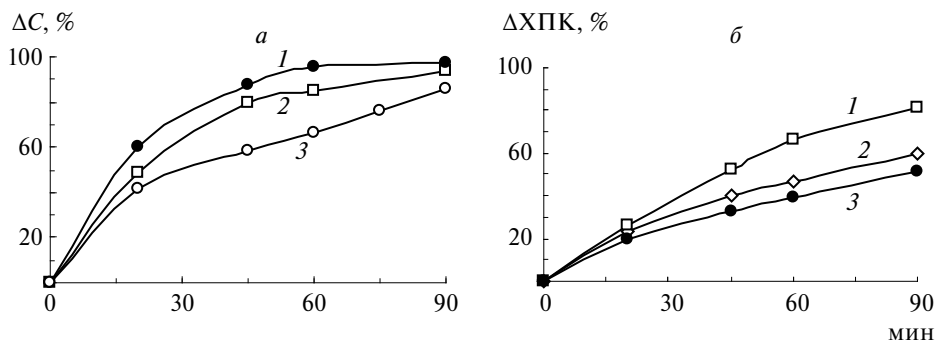


Рис. 3. Изменение концентрации АБС (а) и ХПК раствора (б) при фотокаталитическом озонировании (1), O_3 /УФ-обработке (2) и фотокаталитическом окислении кислородом (3). Скорость подачи азота – 0,7 – 0,8 мг/(дм³.мин).

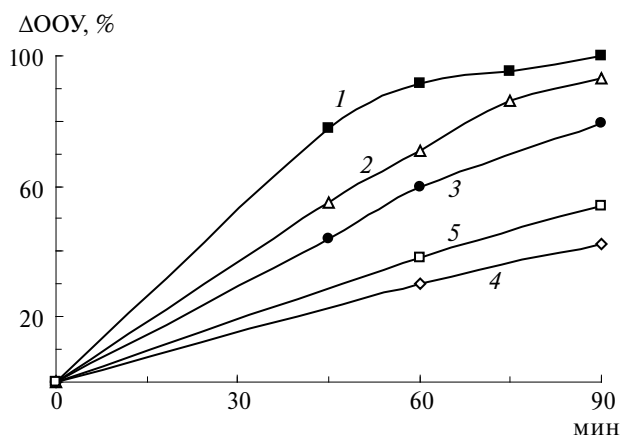


Рис. 4. Сравнение степени деструкции АБС по ООУ при фотокаталитическом озонировании (1, 3), O_3 /УФ-обработке (2, 4) и фотокаталитическом окислении кислородом (5). Скорость подачи озона – $2,2 \pm 0,2$ (1, 2) и 0,7 – 0,8 мг/(дм³.мин) (3, 4).

Константы скорости деструкции АБС по контролируемым показателям (табл. 2) при фотокаталитическом озонировании во всем диапазоне v_{O_3} (0,7 – 2,4 мг/(дм³.мин)) в 1,6 – 4,2 и 1,4 – 2,3 раза превышали таковые соответственно при фотокаталитическом окислении кислородом воздуха и O_3 /УФ-обработке. Причем с ростом v_{O_3} преимущество фотокаталитического озонирования по сравнению с фотокаталитическим окислением кислородом увеличивалось, а по сравнению с O_3 /УФ-обработкой, наоборот, уменьшалось (см. табл. 2).

Таблица 2. Константы скорости исевдопервопорядка деструкции АБС при окислении его раствора разными способами

Способ окисления	$v_{\text{оз}}$, мг/(дм ³ ·мин)	k , мин ⁻¹ по		
		$C_{\text{АБС}}$	ХПК	ООУ
O ₃ /TiO ₂ /УФ	0,7 – 0,8	0,051	0,019	0,014
	1,2 – 1,4	0,076	0,026	0,028
	2,1 – 2,4	0,079	0,036	0,038
O ₃ /УФ	0,7 – 0,8	0,035	0,011	0,006
	1,2 – 1,4	0,046	0,013	0,012
	2,1 – 2,4	0,052	0,025	0,019
O ₂ /TiO ₂ /УФ	–	0,020	0,009	0,009

Примечание. Концентрация TiO₂ – 0,5 г/дм³; t – 1 ч; T – 20 ± 2 °С; $R^2 > 0,95$.

Аналогично во всем изученном диапазоне значений $v_{\text{оз}}$ константы скорости деструкции АБС по $C_{\text{АБС}}$ и ХПК при O₃/УФ-обработке были в 1,2 – 2,8 раза выше таковых при фотокаталитическом окислении кислородом. Однако при снижении $v_{\text{оз}}$ до 0,7 – 0,8 мг/(дм³·мин) константа скорости деструкции АБС по ООУ в процессе O₃/УФ-обработки была в ~ 1,5 раза меньше таковой при фотокаталитическом окислении кислородом (см. табл. 2).

Из табл. 1, 2 также следует, что константы скорости деструкции исходного вещества (по $C_{\text{АБС}}$) превышали таковые его деструкции по ООУ в 2,2, 2,1 – 3,6 и 2,7 – 5,8 раза при окислении соответственно O₂/TiO₂/УФ, O₃/TiO₂/УФ и O₃/УФ. Причем, чем ниже скорость подачи озона (и, соответственно, концентрация озона в ОВС), тем существеннее разница значений указанных констант.

При изученных параметрах O₃/TiO₂/УФ- и O₃/УФ-обработки раствора АБС степень его деструкции определялась дозой поглощенного озона ($D_{\text{оз}}$). При равных $D_{\text{оз}}$ в процессе фотокаталитического озонирования достигалась более высокая степень деструкции АБС по ООУ, чем при O₃/УФ-обработке (рис. 5, б), а удельный расход окислителя был меньшим (табл. 3).

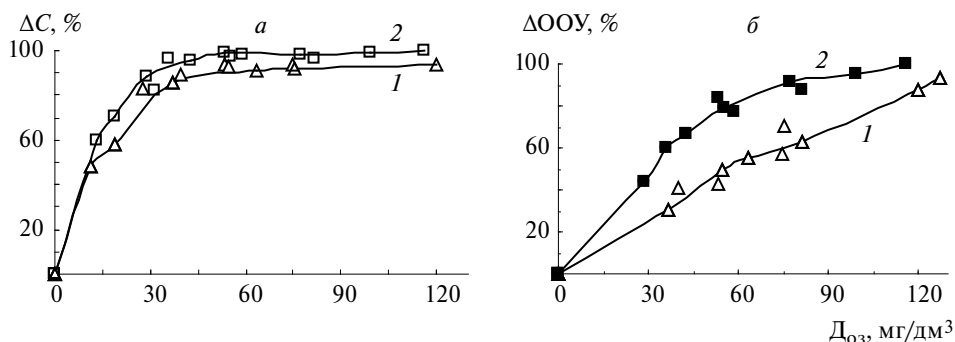


Рис. 5. Зависимость степени деструкции АБС от дозы поглощенного озона по снижению концентрации исходного вещества (а) и ООУ (б) при $O_3/УФ$ -обработке (1) и фотокаталитическом озонировании (2). Скорость подачи озона – 0,7 – 2,4 мг/(дм³·мин).

Таблица 3. Зависимость удельного расхода озона от степени деструкции АБС при фотокаталитическом озонировании и $O_3/УФ$ -обработке его раствора

Способ окисления	t, мин	v_{O_3} , мг/(дм ³ ·мин)	Степень деструкции АБС (%) по		Удельный расход озона (мг/мг) по	
			$C_{АБС}$	ООУ	$C_{АБС}$	ООУ
$O_3/TiO_2/УФ$	90	$2,2 \pm 0,2$	100	100	2,3	4,0
$O_3/TiO_2/УФ$	60 – 90	1,2 – 2,4	97 – 99	88 – 95	1,6 – 2,0	2,9 – 3,7
$O_3/УФ$	75 – 90	$2,2 \pm 0,2$	97 – 98	88 – 93	2,5 – 2,6	4,7
$O_3/TiO_2/УФ$	45 – 90	0,7 – 2,4	97 – 99	77 – 84	1,1 – 1,3	2,2 – 2,6
$O_3/УФ$	45 – 90	1,2 – 2,4	91 – 94	54 – 71	1,2 – 1,6	3,6 – 4,5

Полная деструкция АБС (на 100 % по ООУ) достигалась лишь при фотокаталитическом озонировании его раствора в течение 90 мин при $v_{O_3} = 2,2 \pm 0,2$ мг/(дм³·мин) (см. табл. 3). Удельный расход озона при этом составлял 2,3 мг/мг АБС, 1,3 мг/мг ХПК и 4,0 мг/мг ООУ. $O_3/УФ$ -обработка обеспечивала высокую степень деструкции АБС (97 – 98 % по $C_{АБС}$ и 88 – 93 % по ООУ) при существенном (на ≥ 25 %) повышении удельного расхода окислителя по сравнению с $O_3/TiO_2/УФ$. Более низкую степень деструкции АБС (80 ± 3 % по ООУ) фотокаталитическое озонирование обеспечивало во всем диапазоне значений v_{O_3} (0,7 – 2,4 мг/(дм³·мин)) при близком удельном расходе озона (2,4 \pm 0,2 мг O_3 /мг ООУ) (см. табл. 3).

Таким образом, при исследованных параметрах фотокаталитического озонирования раствора АБС скорость подачи озона, составляющая $2,2 \pm 0,2$ мг/(дм³·мин), была оптимальной. При более низкой (в два – три раза) величине $v_{\text{оз}}$ высокая степень разложения исходного соединения (99 %) достигалась при меньшем удельном расходе окислителя (1,3 – 1,7 мг О₃/мг АБС), однако степень деструкции АБС по ООУ заметно снижалась (см. табл. 3).

Деструкция АБС при окислении исследуемыми методами осуществлялась фотогенерированными "дырками" на поверхности TiO₂ и ОН-радикалами как на поверхности фотокатализатора, так и в объеме раствора. Из сравнения значений констант скорости взаимодействия АБС с молекулярным озоном и ОН-радикалами (соответственно 3,68 и $1,16 \cdot 10^{10}$ М⁻¹·с⁻¹ [29]) следует, что прямое окисление молекулярным озоном возможно лишь непредельных альдегидов и кислот, образующихся после расщепления ароматического кольца.

Преимущество фотокаталитического озонирования по сравнению с О₃/УФ-обработкой обусловлено более высоким теоретическим выходом ОН-радикалов (соответственно 1,0 и 0,5 моль на 1 моль разложившегося О₃) [19] и возможностью использования более широкого спектра УФ-излучения (соответственно $\lambda < 380$ и $\lambda < 310$ нм) [11]. Преимущество фотокаталитического озонирования по сравнению с фотокаталитическим окислением кислородом обусловлено тем, что озон способен более эффективно улавливать фотогенерированные электроны, чем кислород, снижая тем самым скорость рекомбинации пары электрон – "дырка" и повышая концентрацию ОН-радикалов [23]. Кроме того, озон дополнительно образует часть ОН-радикалов при разложении под влиянием УФ-излучения или при взаимодействии с супероксид-анион-радикалом.

При деструкции молекул линейных алкилбензолсульфонатов в процессе фотокаталитического окисления и других Advanced Oxidation Processes [9, 30 – 32] были идентифицированы сульфофенилкарбоновые кислоты (НООС–(СН₂)_{*n*}–С₆Н₄–SO₃⁻) с более коротким алкильным радикалом ($n = 8 - 10$), алифатические аддукты типа СН₃–(СН₂)_{*m*}–SO₃⁻, где *m* равно 3 или 6 [30, 31], гидрокси- и дигидроксипроизводные АБС [32], пероксиды [9], алифатические альдегиды и кислоты [9, 31, 32]. Состав промежуточных продуктов указывает на протекание реакций α-, β- и ω-окисления (аналогично биохимическому окислению [33]), деалкилирования, гидроксирования и расщепления аро-

матического кольца, а также параллельных с указанными реакцией десульфирования промежуточных продуктов [32]. В процессе фотокаталитического окисления молекулы АБС ароматическое кольцо подвергается гидроксильрованию и расщеплению в первую очередь [9, 32], что приводит к образованию альдегидов, предельных и непредельных алифатических кислот и оксикислот с постепенно уменьшающимся числом атомов углерода в молекулах (от C_6 до C_1) и завершается образованием CO_2 , H_2O и SO_4^{2-} [2, 32, 34]. При фотокаталитической деструкции алкильного радикала ОН-радикалы могут неселективно атаковать все атомы углерода с образованием смеси окси- и карбонильных промежуточных продуктов [9, 31], карбоновых кислот и, в конечном итоге, CO_2 . Поэтому можно было ожидать существенного отличия в кинетике деструкции АБС по ХПК и ООУ.

Однако проведенное исследование показало, что после снижения концентрации исходного соединения на $\geq 90\%$ в процессе фотокаталитического озонирования раствора АБС степень его деструкции по ХПК ($> 50\%$) практически совпадает ($\pm 1 - 4\%$) со степенью его деструкции по ООУ, в отличие от $O_3/УФ$ -обработки (рис. 6).

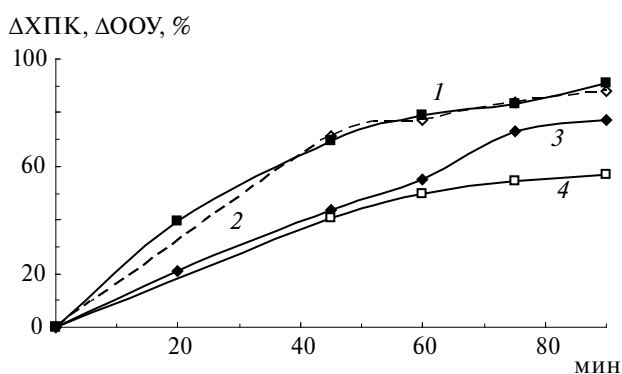
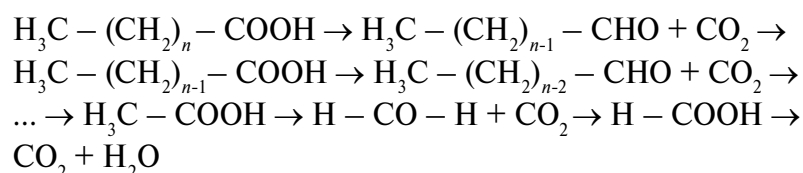


Рис. 6. Степень деструкции АБС по ХПК (1, 3) и ООУ (2, 4) при фотокаталитическом озонировании (1, 2) и $O_3/УФ$ -обработке (3, 4). Скорость подачи озона – $1,3 \pm 0,1$ мг/(дм³·мин); концентрация TiO_2 – $0,5$ г/дм³.

Исходя из структуры молекулы АБС, две трети концентрации ООУ составляет углерод алифатического радикала ($C_{12}H_{25}$). Указанная корреляция между степенью деструкции АБС по ХПК и ООУ (см. рис. 6) свидетельствует о преобладающем механизме деструкции его промежуточных продуктов, образованных после расщепления ароматиче-

ского кольца, по реакции фото-Кольбе, которая заключается в окислении концевой CH_3 -группы алифатической цепи последовательно до карбонильной и карбоксильной групп с последующим декарбоксилированием (т.е. отщеплением CO_2) [15, 34]:



В процессе фотокаталитической минерализации низкомолекулярных алифатических карбоновых кислот концентрация растворенного озона и, соответственно, концентрация озона в ОВС существенно влияют на кинетику глубокой деструкции субстрата. Следовательно, изменять скорость подачи озона целесообразно лишь путем изменения скорости подачи ОВС при сохранении высокой концентрации озона в последней. Однако в случае СПАВ варьирование скорости подачи озона указанным путем ограничено, так как для предотвращения пенообразования необходимо поддерживать минимальную скорость подачи ОВС. Исходя из результатов исследования, рациональная концентрация озона в ОВС составляет ≥ 15 мг/дм³.

Выводы. Фотокаталитическое озонирование ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) является более эффективным способом деструкции АПАВ – алкилбензолсульфоната натрия в водной среде, чем фотокаталитическое окисление кислородом воздуха ($\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$) или $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработка. Константа скорости псевдопервого порядка деструкции АБС по ООУ при фотокаталитическом озонировании в 1,6 – 4,2 и 2,0 – 2,3 раза выше, чем при окислении соответственно $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ и $\text{O}_3/\text{УФ}$. При этом преимущество фотокаталитического озонирования по сравнению с фотокаталитическим окислением кислородом усиливается при повышении скорости подачи озона в диапазоне 0,7 – 2,4 мг/(дм³·мин), а по сравнению с $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработкой, наоборот, уменьшается. Повышение степени деструкции АБС по ООУ при фотокаталитическом озонировании достигается при меньшем удельном расходе окислителя по сравнению с $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработкой.

Фотокаталитическое озонирование при скорости подачи озона $2,2 \pm 0,2$ мг/(дм³·мин) обеспечивает полную деструкцию АБС (на 100 % по ООУ) за 1,5 ч при удельном расходе озона 4,0 мг/мг ООУ. Макси-

мальная степень фотокаталитической деструкции АБС кислородом воздуха в аналогичных условиях составляет 54 % по ООУ за 1,5 ч. При равной продолжительности окисления степень деструкции АБС в фотокаталитической системе $O_3/TiO_2/УФ$ превышает таковую в двух других системах ($O_2/TiO_2/УФ$ и $O_3/УФ$) в 1,4 – 1,7 и 1,5 – 2,1 раза соответственно по концентрации исходного вещества и ХПК.

Резюме. Досліджено фотокаталітичну деструкцію аніонної ПАР – алкілбензолсульфонату натрію (АБС) у водному середовищі озonom на TiO_2 Degussa P-25 при УФ-опроміненні за допомогою ртутно-кварцової лампи низького тиску ДБ-15. Визначено параметри фотокаталітичного озонування, що забезпечують повну деструкцію АБС (100 % за загальним органічним вуглецем). Оцінено переваги фотокаталітичного озонування розчину АБС у порівнянні з фотокаталітичним окисненням киснем та $O_3/УФ$ -обробкою.

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

THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF ANIONIC SURFACTANTS BY OZONE AND OXYGEN

Summary

The process of photocatalytic degradation of anionic surfactant – sodium alkylbenzenesulphonate (ABS) in aqueous medium by ozone on TiO_2 Degussa P-25 under UV irradiation with a low-pressure mercury lamp DB-15 has been investigated. The parameters of photocatalytic ozonation that ensure complete destruction of ABS (100 % in terms of TOC) have been determined. The advantages of photocatalytic ozonation of ABS solution compared to its photocatalytic oxidation by oxygen and O_3/UV -treatment have been evaluated.

Список использованной литературы

- [1] *Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C.* // Water Res. – 2010. – **44**, N 10. – P. 2997 – 3027.
- [2] *Ahmed S., Rasul M.G., Martens W. N. et al.* // Desalination. – 2010. – **261**, N1. – P. 3 – 18.

- [3] *Dionysiou D.D., Suidan M. T., Baudin I., Laine J.-M.* // *Appl. Catal., B* – 2004. – **50**, N 4. – P. 259 – 269.
- [4] *Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K.* // *J. Photochem. and Photobiol., C*. – 2005. – **6**, N 4. – P. 264 – 273.
- [5] *Zhang T., Oyama T., Horikoshi S. et al.* // *Appl. Catal., B*. – 2003. – **42**, N 1. – P. 13 – 24.
- [6] *Yamazaki S., Mori T., Katou T. et al.* // *J. Photochem. and Photobiol., A*. – 2008. – **199**, N 2/3. – P. 330 – 335.
- [7] *Shvadchina Yu.O., Vakulenko V.F., Levitskaya E.E., Goncharuk V.V.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2012. – **34**, N 5. – P. 218 – 226.
- [8] *Perkowski J., Bzdon S., Bulska A., Jozwiak W.K.* // *Polish. J. Environ. Stud.* – 2006. – **15**, N 3. – P. 457 – 465.
- [9] *Zhang R., Gao L., Zhang Q.* // *Chemosphere*. – 2004. – **54**, N 3. – P. 405 – 411.
- [10] *Beltran F.J., Rivas F.J., Gimeno O., Carbajo M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – **44**. – P. 3419 – 3425.
- [11] *Sanchez L., Peral J., Domenech X.* // *Appl. Catal., B*. – 1998. – **19**, N1. – P. 59 – 65.
- [12] *Cernigoj U., Stangar U. L., Trebse P.* // *Ibid.* – 2007. – **75**, N 1/2. – P. 229 – 238.
- [13] *Giri R.R., Ozaki H., Ishida T. et al.* // *Chemosphere*. – 2007. – **66**, N 9. – P. 1610 – 1617.
- [14] *Beltran F. J., Aguinaco A., Garcia-Araya J.F., Oropesa A.* // *Water Res.* – 2008. – **42**, N 14. – P. 3799 – 3808.
- [15] *Ilisz I., Bokros A., Dombi A.* // *Ozone: Sci. and Eng.* – 2004. – **26**. – P. 585 – 594.
- [16] *Addamo M., Augugliaro V., Garcia-Lopez E. et al.* // *Catal. Today*. – 2005. – **107/108**. – P. 612 – 618.
- [17] *Skoumal M., Cabot P.-L., Centellas F. et al.* // *Appl. Catal., B*. – 2006. – **66**. – P. 228 – 240.
- [18] *Abd El-Raady A.A., Nakajima T.* // *Ozone: Sci. and Eng.* – 2006. – **28**. – P. 53 – 58.
- [19] *Piera E., Calpe J.C., Brillas E. et al.* // *Appl. Catal., B*. – 2000. – **27**, N3. – P. 169 – 177.
- [20] *Rajeswari R., Kanmani S.* // *Desalination*. – 2009. – **242**, N 1/3. – P. 277 – 285.
- [21] *Li L., Zhu W., Zhang P. et al.* // *Water Res.* – 2003. – **37**, N 15. – P. 3646 – 3651.

- [22] *Li L., Zhu W., Chen L. et al.* // J. Photochem. and Photobiol., A. – 2005. – **175**, N 2/3. – P. 172 – 177.
- [23] *Ye M., Chen Z., Liu X. et al.* // J. Hazard. Materials. – 2009. – **167**. – P. 1021 – 1027.
- [24] *Kopf P., Gilbert E., Eberle S.H.* // J. Photochem. and Photobiol., A. – 2000. – **136**. – P. 163 – 168.
- [25] *Tong S.-P., Xie D.-M., Wei H., Liu W.-P.* // Ozone: Sci. and Eng. – 2005. – **27**. – P. 233 – 238.
- [26] *Sitnichenko T.N., Vakulenko V.F., Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2011. – **33**, N 4. – P. 236 – 247
- [27] *Goncharuk V.V., Vakulenko V.F., Sitnichenko T.N. et al.* // Ibid. – 2013. – **35**, N 2. – P. 110 – 124.
- [28] *СанПиН № 4630-88.* Санитарные правила охраны поверхностных вод от загрязнения. – М.: Минздрав. СССР, 1988. – 69 с.
- [29] *Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Alvarez P.M.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – **39**, N 7. – P. 2214 – 2220.
- [30] *Fernandez J., Riu J., Garcia-Calvo E. et al.* // Talanta. – 2004. – **64**. – P. 69 – 79.
- [31] *Cuzzola A., Raffaelli A., Salvadori P.* // Appl. Catal., B. – 2005. – **59**. – P. 113 – 120.
- [32] *Szabo-Bardos E., Markovics O., Horvath O. et al.* // Water Res. – 2011. – **45**, N 4. – P. 1617 – 1628.
- [33] *Ставская С.С., Удод В.М., Таранова Л.А., Кривец И.А.* Микробиологическая очистка воды от поверхностно-активных веществ. – К.: Наук. думка, 1988. – 184 с.
- [34] *Franch M.I., Ayllon J.A., Peral J., Domenech X.* // Catal. Today. – 2002. – **76**. – P. 221 – 233.

Поступила в редакцию 05.12.2012 г.