

УДК 544.52:541.12, 541.14, 620.193

УСТАНОВКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

А.В. БАГЛОВ, А.А. РАДИОНОВ, Е.Б. ЧУБЕНКО, В.А. ЗАЙЦЕВ, В.Е. БОРИСЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 12 марта 2018

Аннотация. Разработана лабораторная установка для фотокаталитической очистки воды от органических загрязнений, включающая проточный реактор, сменные источники излучения видимого и ультрафиолетового диапазонов, контрольные и управляющие блоки. Установка обеспечивает тестирование при комнатной температуре эффективности фотокатализаторов, нанесенных на сплошные и перфорированные плоские подложки, при скорости потока очищаемой воды 0,2–1,2 л/мин.

Ключевые слова: фотокатализ, проточный реактор, УФ излучение, диоксид титана, оксид цинка.

Abstract. A laboratory installation for photocatalytic water purification from organic pollutants has been developed. It includes a flow reactor, replaceable light sources of visible and ultraviolet ranges, indicator and control units. The installation provides testing at room temperature of the efficiency of photocatalysts, deposited on the solid and perforated flat substrates at a flow rate of 0.2–1.2 l/min of purified water.

Keywords: photocatalysis, flow reactor, UV radiation, titania, zinc oxide.

Doklady BGUIR. 2018, Vol. 114, No. 4, pp. 45-50

Installation for photocatalytic water purification from organic pollution in the flow reactor

A.V. Baglov, A.A. Radionov, E.B. Chubenko, V.A. Zaycev, V.E. Borisenko

Введение

Загрязнение воды является проблемой глобального масштаба. Органические соединения природного и искусственного происхождения, например, углеводороды, полихлорированные дифенилы, удобрения и пестициды, постоянно попадают в окружающую среду в виде отходов промышленности и сельского хозяйства [1]. Промышленные очистные сооружения позволяют удалить большую часть загрязняющих веществ с помощью различных технологий очистки – осаждения, фильтрации, биотехнологических методов и др., считающихся относительно эффективными и безопасными при очистке сточных вод. Однако данные технологии малоэффективны в отношении биологически токсичных и неразлагаемых органических соединений, процессы нейтрализации которых требуют применения усовершенствованных методов, таких как использование активированного угля, и окислительных процессов, имеющих высокую себестоимость и часто экономически нецелесообразных [2, 3].

Применение полупроводниковых фотокатализаторов с целью генерирования свободных радикалов для активации процессов окисления органических соединений является одним из наиболее перспективных методов для реализации недорогостоящей и энергоэффективной методики очистки воды. Дополнительным преимуществом является то, что в «идеальных» условиях фотокаталитический материал не нуждается в замене, что обеспечивает непрерывность работы устройств на его основе. Таким образом, разработка и исследование эффективных фотокатализаторов на основе наноструктурированных полупроводниковых материалов является перспективным научным направлением [4–6].

В качестве таких фотокатализаторов могут быть использованы широкозонные полупроводники на основе оксидов титана (TiO_2) и цинка (ZnO), обладающих высокой фотокаталитической активностью, химической стойкостью, биосовместимостью и малой токсичностью. Ширина запрещенной зоны кристаллического TiO_2 составляет для различных модификаций 3,23 эВ (анатаз) и 3,1–3,4 эВ для рутила и брукита, а ZnO – 3,37 эВ [7, 8]. Для активации фотокаталитических процессов в присутствии этих материалов используют источники излучения с длиной волны, лежащей в ближней ультрафиолетовой (УФ) области ($\lambda < 400$ нм). Существует два основных метода обработки воды с использованием фотокаталитического процесса: введение фотокатализатора в порошкообразной форме в воду (суспензионный метод) и формирование фотокатализатора на поверхностях, контактирующих с водой (система с неподвижным слоем, иммобилизованный фотокатализатор) [9]. Преимуществом суспензионного метода является то, что площадь границы раздела фаз между поверхностью фотокатализатора и жидкостью значительно больше, чем в системе с неподвижным слоем и, следовательно, происходит более эффективная генерация радикалов или прямое взаимодействие с загрязняющими веществами. Иммобилизованный фотокатализатор позволяет избежать дополнительной операции фильтрации очищаемого раствора по окончании фотокатализа и позволяет эффективно организовать проточный процесс очистки.

Ключевым шагом в процессе разработки методики очистки воды является понимание того, насколько хорошо работает фотокатализатор при различных условиях окружающей его среды. Эффективность фотокатализатора обычно оценивают путем контроля скорости разложения в водном растворе в контролируемых условиях тестового красителя, обладающего рядом общих свойств какой-либо группы загрязнителей (например, для органических загрязнителей – бензольные кольца, сульфонатные и аминогруппы) [10]. В качестве модельного органического загрязнителя целесообразно использование Родамина В ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$), изменение концентрации которого в растворе удобно оценивать методом абсорбционной спектроскопии по уменьшению интенсивности основного пика поглощения.

Авторами создана и описывается в данной статье лабораторная установка для фотокаталитической очистки воды неподвижным фотокаталитическим слоем в проточном реакторе, представляющая собой компактное надежное решение для анализа эффективности и скорости протекания фотокаталитических процессов в реальном времени.

Конструкция установки и характеристики ее элементов

Конструкция созданной лабораторной установки схематично показана на рис. 1. Ее основными элементами являются проточный фотокаталитический реактор, в котором осуществляется разложение модельного загрязнителя, резервуар с очищаемой водой, насос, датчик потока жидкости, блок управления. Раствор принудительно подается в реактор с помощью насоса центробежно-вихревого типа, чтобы обеспечить постоянное циркулирование очищаемой жидкости как через реактор, так и в системе в целом. Скорость ее протекания контролирует датчик потока жидкости – расходомер. Ее можно варьировать в пределах от 0,2 до 1,2 л/мин. Объем жидкости, циркулирующей в системе, составляет 100–500 мл. Предусмотрена возможность отбора части тестового раствора для анализа, используя выпускной вентиль в резервуаре с очищаемой водой.

Реактор выполнен в форме цилиндрической чашки из фторопласта с диаметрально противоположно расположенными друг напротив друга входным и выходным отверстиями. Иммобилизованный на плоской подложке фотокатализатор размещают на дне реактора. Его верхняя часть закрыта герметично прилегающей крышкой, в которой помещены источники излучения, отделенные от внутренней полости реактора окном из оптически прозрачного материала – полистирола или кварца. Крышка реактора выполнена в виде сменного модуля, что позволяет экспериментировать с различными источниками излучения.

Для исследования процессов очистки воды авторами сконструировано три излучающих модуля: два модуля УФ диапазона и один видимого. Первый источник УФ диапазона (Matrix UV-LED) представляет собой квадратную матрицу из 16 светодиодов номинальной мощностью 80 мВт каждый. Второй источник (UV-LED) состоит из одного светодиода мощностью 2,8 Вт. Источник света видимого диапазона (V-LED) также представляет собой квадратную матрицу

из 16 светодиодов мощностью по 70 мВт каждый. Конструкция реактора допускает также использование ртутной газоразрядной лампы с размещением ее поверх него.

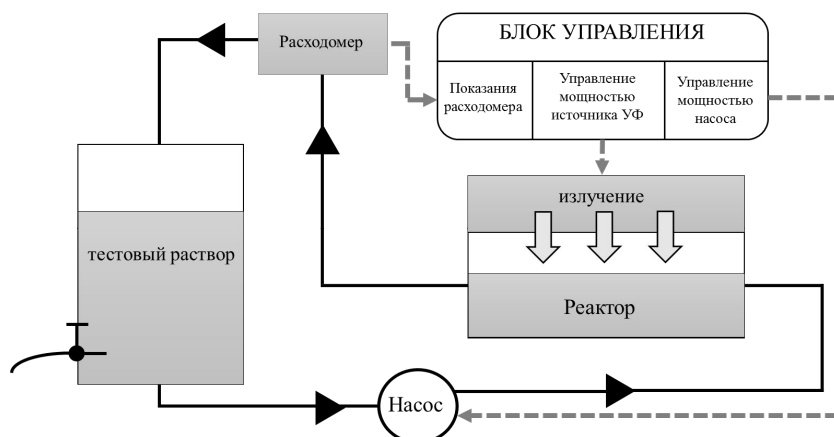


Рис. 1. Конструкция лабораторной установки для фотокаталитической очистки воды в проточном реакторе с замкнутым циклом ее циркулирования

Спектральные характеристики источников излучения в сменных модулях, записанные с использованием монохроматора-спектрографа Solar TII MS 7504i, представлены на рис. 2.

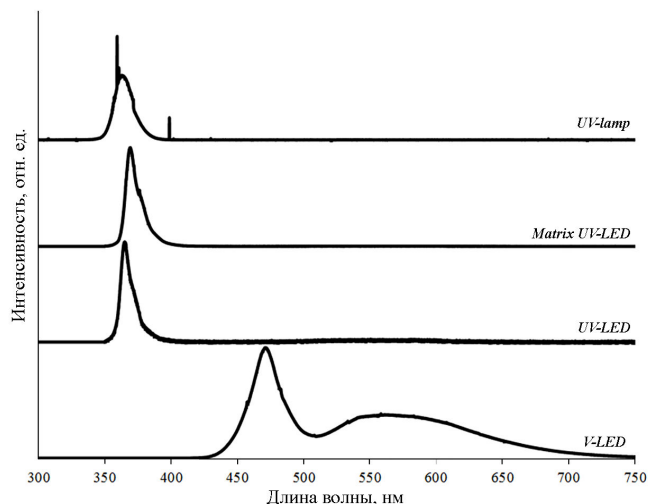


Рис. 2. Спектры используемых источников излучения: UV-lamp – ртутная газоразрядная лампа с фильтром; Matrix UV-LED – матрица УФ светодиодов; UV-LED – УФ светодиод; V-LED – светодиоды видимого диапазона

Источник UV-LED имеет максимум излучения на длине волны 365 нм, *FWHM* (ширина пика на половине высоты) составляет 10,8 нм. Matrix UV-LED излучает с максимумом на длине волны 369 нм и обладает *FWHM*, равным 11,8 нм. Максимум спектра излучения UV-Lamp приходится на длину волны 362 нм, *FWHM* составляет 15,7 нм. Излучение матрицы светодиодов видимого диапазона характеризуется пиком на длине волны 475 нм и широкой полосой в диапазоне 510–700 нм с максимумом в районе 560 нм, *FWHM* составляет 29 нм (для основной полосы). Питающее напряжение светодиодных источников составляет 5 В, ток варьируется в диапазоне от 80 до 740 мА, что позволяет управлять мощностью излучаемого ими света.

Оптически прозрачные окна, отделяющие источники излучения от внутренней полости реактора, не искажают спектральный состав излучения источников. Их спектры пропускания в диапазоне длин волн 200–1100 нм, снятые на одноканальном спектрофотометре Proscan MC122, показаны на рис. 3.

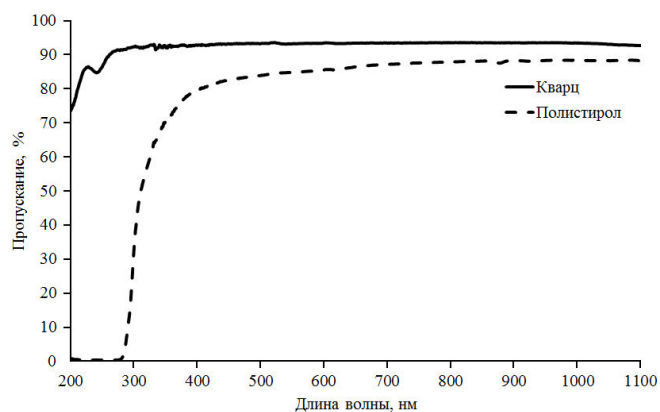


Рис. 3. Спектры пропускания окон, отделяющих светоизлучающий модуль от проточного реактора

Полоса поглощения света в используемых окнах приходится на диапазон длин волн менее 280 нм. Среднее значение коэффициента пропускания для кварцевого окна составляет 93 % в области 280–1100 нм, для полистирола – 86 % в области 400–1100 нм.

Подготовка образцов фотокатализаторов и очистка воды

Тестовые эксперименты в созданной установке проводили с использованием покрытий из TiO_2 и ZnO , сформированных по золь-гель технологии на подложках размером $25 \times 40 \times 1$ мм из алюминия технической чистоты марки А0 (ГОСТ 11069-2001).

Органические загрязнения с поверхности исходных подложек удаляли их промывкой в пропанол-2 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Неорганические загрязнения и слой естественного оксида алюминия стравливали в 10 % водном растворе NaOH . После каждого этапа химической обработки образцы промывали в дистиллированной воде и высушивали в потоке воздуха при 70 °С.

Золь для получения пленок TiO_2 включал 1 г тетраизопропоксида титана ($\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$) в качестве прекурсора, 4,7 г этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и 4,7 г бутанола-1 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) в качестве растворителя, 0,21 г ацетилацетона ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) в качестве стабилизатора и 0,13 г дистиллированной воды для гидролиза прекурсора. Как было показано авторами ранее [11, 12], для фотокаталитических приложений целесообразно диспергировать в золе коммерческие частицы TiO_2 . Так, в золь были добавлены наночастицы TiO_2 Degussa (Evonik) P90 (размер частиц 10–20 нм, 90 % анатаз, 10 % рутил) и частицы TiO_2 с размером 100–300 нм (субмикронные частицы), порошок из которых обычно добавляют в органические краски для придания им белого цвета. Весовая пропорция количества частиц нанометрового и субмикронного размеров составляла 1:1, а их общая массовая доля в золе составляла 7,4 %.

Золь для получения ZnO включал 3,15 г ацетата цинка ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) в качестве прекурсора, 10 г пропанола-2 в качестве растворителя, 1,5 г этаноламина ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) в качестве стабилизатора.

Пленки указанных оксидных полупроводников формировали окунанием подложек в соответствующий золь на 1 мин с последующим извлечением, удалением излишков золя фильтровальной бумагой и сушкой при 200 °С на воздухе. Данную операцию повторяли два раза для получения однородной пленки ксерогеля. После этого образцы были отожжены на воздухе при 500 °С в течение 30 мин в муфельной печи.

В экспериментах по фотокаталитической очистке воды от органики использовали тестовый краситель Родамин В, растворенный в дистиллированной воде с концентрацией 10 мг/л. Очистку 160 мл раствора осуществляли при скорости прокачки 1 л/мин в течение 60 мин. Изменение концентрации красителя в растворе определяли по оптическим спектрам его поглощения в диапазоне длин волн 400–800 нм, записанным на одноканальном спектрофотометре Proscan MC122 при комнатной температуре.

Фотокаталитическая активность сформированных покрытий, оцененная по степени разложения Родамина В в водном растворе в условиях его облучения светом различного спектрального состава, представлена на рис. 4. Относительное уменьшение концентрации Родамина В в растворе (C/C_0) при идентичных условиях облучения, оцененное по отношению пиковой интенсивности поглощенного излучения в облученном растворе к пиковой

интенсивности поглощения излучения в исходном растворе (на длине волны 555 нм), составило 30 % для TiO_2 и 38 % для ZnO при использовании УФ светодиода и 35 % для TiO_2 и 43 % для ZnO при использовании ртутной лампы.

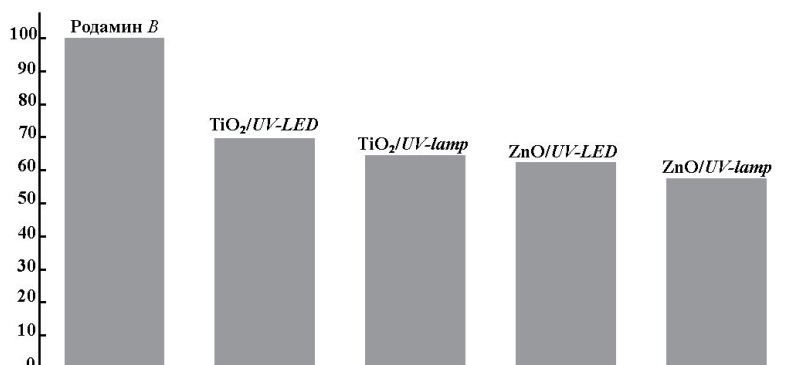


Рис. 4. Эффективность разложения красителя Родамин В в воде с использованием различных фотокатализаторов: $\text{TiO}_2/\text{UV-LED}$ – покрытие TiO_2 под облучением УФ светодиодом; $\text{TiO}_2/\text{UV-lamp}$ – покрытие TiO_2 под облучением УФ лампы; $\text{ZnO}/\text{UV-LED}$ – покрытие ZnO под облучением УФ светодиодом; $\text{ZnO}/\text{UV-lamp}$ – покрытие ZnO под облучением УФ лампы

Заключение

Созданная лабораторная установка для фотокаталитической очистки воды от органических загрязнений в проточном реакторе обеспечивает эффективное тестирование в реальном масштабе времени фотокатализаторов, иммобилизованных на твердых подложках. Для инициирования фотокатализа предусмотрена возможность использования источников излучения как УФ, так и видимого диапазонов длин волн. Отбор проб в процессе очистки позволяет регистрировать кинетику очистки воды различными фотокаталитическими материалами и сравнивать их эффективность.

Авторы признательны М.С. Лушаковой за исследование и интерпретацию спектров использованных источников света и Л.С. Хорошко за стимулирующую дискуссию.

Список литературы / References

1. Sick Water? The Central Role of Wastewater Management in Sustainable Development / E. Corcoran [et al.] // United Nations Environment Programme: a rapid response assessment. 2010. 88 p.
2. Cheremisinoff N.P. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann: Oxford, 2002. 576 p.
3. Matsuo T. Advances in Water and Wastewater Treatment Technology // Molecular Technology, Nutrient Removal, Sludge Reduction and Environmental Health. Elsevier Science BV: Amsterdam, 2001. 325 p.
4. Hoffmann M.R. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 69–96.
5. Hashimoto K. TiO_2 photocatalysis, a historical overview and future prospects // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. Vol. 44. P. 8269–8285.
6. Gaya U.I. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems // Photochem. Photobiol. 2008. Vol. 9 (1). P. 1–12.
7. Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2891–2959.
8. Janotti A., Van de Walle C.G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Reports on Progress in Physics. 2009. Vol. 72. P. 126501–126529.
9. Evaluation of two solar pilot-scale fixed-bed photocatalytic reactors / A.J. Feitz [et al.] // Water Res. 2000. Vol. 34. P. 3927–3932.
10. Photocatalytic decomposition of an organic dye by nanostructured titania deposited into porous anodic alumina / L. Khoroshko [et al.] // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: proceedings of the International conference «Nanomeeting-2013». Minsk, Belarus, May 28–31, 2013. P. 503–505.
11. Photocatalytic activity of nanostructured titania coatings on aluminum substrates / A.V. Baglov [et al.] // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53 (11). P. 1180–1184.
12. Black ZnO/C nanocomposite photocatalytic films formed by one-step sol-gel technique / N.M. Denisov [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2018. Vol. 85 (2). P. 413–420.

Сведения об авторах

Баглов А.В., научный сотрудник Центра 4.11 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Радионов А.А., научный сотрудник НИЛ 4.2 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Чубенко Е.Б., к.т.н., ведущий научный сотрудник НИЛ 4.3 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Зайцев В.А., магистрант кафедры микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Борисенко В.Е., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел.+375-17-293-88-69;
e-mail: baglov@bsuir.by
Баглов Алексей Викторович

Information about the authors

Baglov A.V., researcher of Center 4.11 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Radionov A.A., researcher of SRL 4.2 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Chubenko E.B., PhD, leading researcher SRL 4.3 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics

Zaycev V.A., master student of micro- and nanoelectronics department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Borisenko V.E., D.Sci, professor, head of micro- and nanoelectronics department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Address for correspondence

220013. Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6,
Belarusian state university
of informatics and radioelectronics;
tel. +375-17-293-88-69;
e-mail: baglov@bsuir.by
Baglov Aleksey Viktorovich