

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Житенев Б.Н., Бульская И.В.

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест, РБ; Бульская И.В. – магистрант кафедры ВВиОБР, УО БрГТУ.

The article gives an overview of purification of natural waters and sewage by methods of advanced oxidation technologies. The mechanisms of photocatalysis with titanium dioxide and photo-Fenton processes and the results of research on wastewater treatment of paper mill are described.

В настоящее время все большее влияние на состояние поверхностных и подземных источников водоснабжения оказывают антропогенные загрязнения, поступающие в водоемы с атмосферными осадками поверхностным стоком и сточными водами. Наиболее весомый вклад вносят сточные воды, особенно сточные воды промышленных и сельскохозяйственных предприятий, в состав загрязнений которых входят тысячи веществ различного происхождения и природы.

В результате развития химической индустрии за последние годы синтезировано большое количество органических соединений, которые по способности окисляться под воздействием естественных природных процессов можно разделить на стойкие, трудноокисляемые и легкоокисляемые. Следует отметить, что приведенная классификация весьма условна, поскольку множество факторов определяют скорость и глубину деструкции органических веществ.

Очевидно, что традиционные методы не всегда справляются со все возрастающими объемами и характером загрязнений сточных вод, поэтому перспективным является направление усовершенствования существующих, либо развитие новых более эффективных методов, что позволит снизить экономические затраты и разрешить ряд экологических проблем. Все большую актуальность приобретает концепция «оборотного водоснабжения», которая позволила бы предприятиям не забирать из источников водоснабжения большие объемы воды, а использовать производственную сточную воду после ее глубокой очистки. Однако осуществление на практике такого рода процессов возможно только при наличии высокоэффективных технологий очистки воды. В последнее время приобретает все большее внимание исследователей использование редокс-систем, в которых происходит образование радикалов ОН.

В литературе эти процессы упоминаются как «передовые окислительные процессы (ПОП)», «продвинутое окисление», «улучшенные окислительные технологии», «глубокое окисление». Радикалы ОН имеют более высокий окислительный потенциал. Поэтому они оказываются фактически универсальным окислителем, для многих веществ константа скорости реакции с радикалами ОН по крайней мере в миллион раз больше, чем с озоном. Примерами таких окислительных процессов могут служить: UV , O_3 , UV/TiO_2 , O_3/Fe^{2+} , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , UV/H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} , $H_2O_2/Fe^{2+}/O_3$, $UV/H_2O_2/O_3$, $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ и $O_3/UV/H_2O_2/Fe^{2+}$.

Сферы применения ПОП могут быть весьма разнообразными, и интерес к ПОП в научном мире заметно возрос за несколько последних десятилетий (см. Рис.1). [1,2]

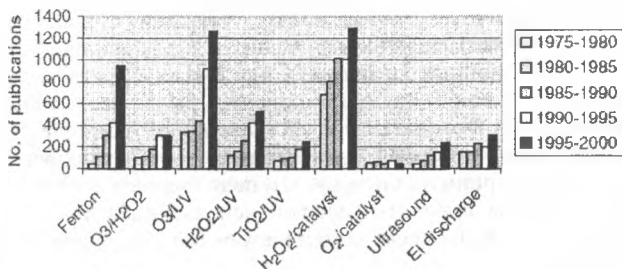


Рисунок 1 –
Число публикаций,
касающихся ПОП,
за период с 1975 г.
по 2000 г.

Множеством исследований доказано, что, например, при помощи фотокатализа с диоксидом титана большинство органических хлорпроизводных, пестицидов, гербицидов, поверхностно-активных веществ и красителей могут быть полностью окислены до нетоксичных веществ, таких как диоксид углерода, соляная кислота и вода. В 1998 году Агентство защиты окружающей среды США (US Environmental Protecting Agency) составило список из более 800 молекул, которые можно разрушить данным способом. [3]

Во многих регионах проблемой является загрязнение поверхностных и грунтовых вод химикатами (пестицидами, гербицидами и инсектицидами), используемыми в сельском хозяйстве. Большинство таких химикатов являются высокотоксичными веществами и негативно влияют на окружающую среду. Кроме того, многие из них, а также их производные, образующиеся в естественной природной среде, являются канцерогенами, и даже в небольших количествах опасны для человека. Поверхностные и грунтовые воды – это основные источники пресной питьевой воды во многих регионах, поэтому проблема загрязнения таких вод тесно связана с проблемой качества питьевой воды. Согласно Техническому отчету 1999 года Европейского агентства окружающей среды (European Environment Agency), производные триазины и мочевины являются двумя наиболее распространенными типами пестицидов в грунтовых водах Европы (обнаруживаются в более чем 50% проб) [4].

Проблема очистки воды от пестицидов может быть успешно разрешена при помощи ПОП. Многие окислительные процессы используются для этой цели, включая процессы фотохимической деградации загрязнителей (UV/O₃, UV/H₂O₂), фотокатализ (TiO₂/UV, Photo-Fenton's reagent), и процессы химического окисления (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺). Так, например, использование O₃/H₂O₂ снижает концентрацию триазинов на 95%. К сожалению, такая очистка приводит к образованию ряда нежелательных побочных продуктов [4,5].

Другие ПОП, такие как фотокатализ с диоксидом титана или Фентон-реакция, не имеют токсичных побочных продуктов и могут быть успешно использованы для очистки воды от пестицидов. Эффективность такой очистки так же очень высока.

Из-за повсеместного использования органических соединений в современном обществе практически любые сточные воды, содержащие бытовые или промышлен-

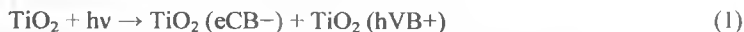
ленные отходы, содержат разнообразные органические компоненты. Некоторые из этих компонентов могут вызывать нарушения в эндокринной системе, поэтому сброс таких компонентов без соответствующей очистки представляет угрозу для окружающей среды и здоровья человека. Широкий спектр таких компонентов зафиксирован в различных сточных водах. Адекватная степень очистки от органических веществ, вызывающих нарушения в эндокринной системе, не достигается за счет традиционных химических или биологических методов. Поэтому для очистки сточных вод от таких компонентов была исследована эффективность различных ПОП. Фотокатализ и ультразвуковое окисление показали высокую эффективность в очистке сточных вод от органических веществ, негативно влияющих на эндокринную систему. Степень очистки достаточно высока, и поэтому эти методы могут быть успешно использованы для очистки сточных вод, которые могут быть впоследствии вторично использованы для промышленных целей [6].

Эффективно использование ПОП и для очистки сточных вод. Фотокатализ с диоксидом титана или различные типы Фентон-реакции (фото-, термо-) могут быть успешно использованы для понижения биологического и химического потребления кислорода (БПК и ХПК), то есть для снижения концентрации органических загрязнителей. Многочисленные исследования показывают, что использование ПОП наиболее рационально для сточных вод с не очень высокими значениями ХПК и БПК, содержащих тяжело поддающиеся биологической очистке органические компоненты [1,4.]

Двумя наиболее часто используемыми ПОП являются фотокатализ с диоксидом титана и фото-Фентон-реакция.

TiO₂ – фотокатализатор, широко используемый в виде суспензии или закрепленным на основе. Он имеет невысокую стоимость, нетоксичен, фотостабилен в широком интервале pH, подходит для применения на промышленном уровне, к тому же его легко отделить от сточной воды после процесса очистки и можно использовать снова. pH раствора влияет на процесс фотокатализа – pH модулирует заряд катализатора, а следовательно, влияет на адсорбцию загрязнителя и агрегацию частиц [7].

Фотокаталитическая реакция происходит, когда полупроводник (фотокатализатор TiO₂) активируется светом. Энергия световой радиации должна быть равной или большей, чем та энергия, которая необходима для создания запрещенной энергетической зоны (для TiO₂ 3.2eV), что соответствует абсорбции длины волны более 390 нм. Один электрон переносится из валентной зоны (образуя положительно заряженные дыры) в проводящую зону.



Впоследствии есть несколько возможных путей реакции, с участием адсорбированных на поверхности катализатора загрязнителей и позитивно заряженных «дыр», где загрязнители окисляются. «Дыры» могут прямо окислять загрязнитель, либо реагировать с адсорбированной водой и гидроксид-ионами, приводя к образованию ОН-радикалов. ОН-радикалы являются главным окислителем в системе.

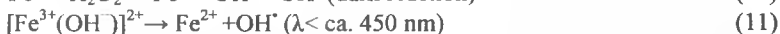
Загрязнитель + hνB⁺ → окисленные или минерализованные продукты (2)



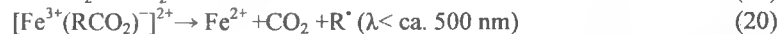
С другой стороны, электрон может восстанавливать адсорбированный кислород, образуя ОН радикалы, пероксид водорода, а, следовательно, дополнительные ОН-радикалы.

Кроме того, пероксид водорода может абсорбировать свет прямо и образовывать ОН-радикалы даже в отсутствии катализатора. Добавление пероксида увеличивает эффективность фотокаталитического процесса [7,8].

Существуют доказательства, что окислителями в реакционной системе фото-Фентон-процесса являются гидроксил-радикалы (ОН) и железо в высоких степенях окисления ($Fe^{3+}(O_2H)^{2+}$, Fe^{4+} , $Fe^{4+}=O$, $Fe^{5+}=O$). Реакции образования окислителей, ответственных за прямую атаку органических соединений, могут быть записаны следующим образом:



Реакции, приводящие к минерализации органических соединений (RH), при помощи ОН могут быть записаны следующим образом:



Эффективность фото-Фентон-процесса зависит от начального рН, начальной концентрации пероксида водорода, отношения концентраций пероксида и железа (II), температуры [8].

Оба рассмотренных процесса находят широкое применение в очистке воды от различных загрязнителей, однако при очистке сточных вод с высокими значениями БПК и ХПК, эффективность фотокатализа с диоксидом титана несколько снижается за счет рассеивания света из-за мутности таких сточных вод, поэтому фотокатализ с диоксидом титана рекомендуется использовать как дополнительный метод после основной биологической очистки (рисунок 2) [1].

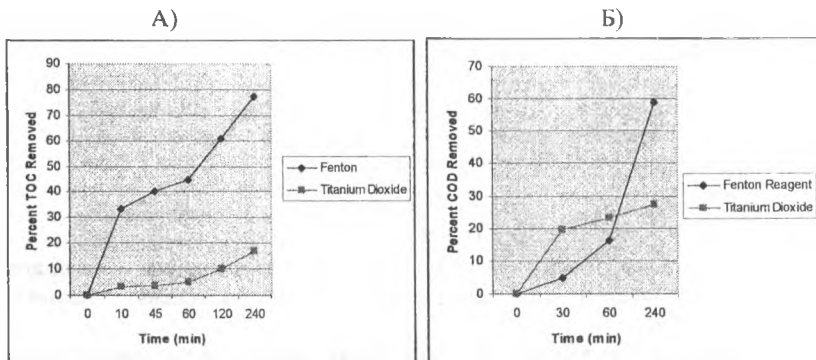


Рисунок 2 – Сравнение удаления общего растворенного углерода (А) и ХПК (Б) в эксперименте с фото-Фентон-реакцией и TiO_2 при очистке сточных вод бумажной фабрики

ПОП имеют несколько общих недостатков, таких как высокая реакционная способность радикалов OH со всеми восстановителями в воде, подвергаемой очистке, наличие относительного большого для некоторых процессов числа гидрофобных продуктов и ограниченные знания о токсичности некоторых побочных продуктов процессов. Однако в целом ПОП представляют весьма перспективную технологию, на основе которой могут быть развиты экологически и экономически эффективные методы очистки воды. В настоящий момент уже существует ряд опробованных на промышленном уровне технологий, с использованием ПОП, показавших высокую эффективность, поэтому дальнейшие разработки в данной области приобретают все большую актуальность [2,9].

Список использованных источников

1. Oxidative treatment of paper mill effluent by TiO_2 photocatalysis or photo-fenton reagent, K. Fytianos, I. Bulskaya, E. Bizany, Proceedings of the 11th international conference on environmental science and technology, Chania, Crete, Greece, 2009.
2. Applications of advanced oxidation processes: present and future H. Suty, C. De Traversay and M. Cost, Anjou Recherche-Vivendi Water, Chemin de la Digue, BP 76 F-78603 Maisons-Laffitte Cedex, France
3. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification D. Roberta, S. Malato, The Science of the Total Environment 291 (2002) 85–97, 2002 Elsevier Science B.V.
4. Applications of advanced oxidation processes: present and future H. Suty, C. De Traversay and M. Cost Water Science and Technology Vol. 49 No 4 pp 227–233, 2004, IWA Publishing
5. Review paper pesticide chemical oxidation: state-of-the-art S. CIIRON, A. FERNANDEZ-ALBA, A. RODRIGUEZ and E. GARCIA-CALVO, Water Research Vol. 34, No. 2, pp. 366-377, 2000, Elsevier Science Ltd., Great Britain.
6. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, C. Della Rocca, G. Lofrano, A. Nikolau, V. Naddeo, S. Meric, Desalination, 215 (2007) 166–176
7. Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis Angela Claudia Rodrigues, Marcela Boroskia, Natalia Sueme Shimada, Juliana Carla Garcia, Jorge Nozaki, and Noboru Hioka, Brazil Available online 12 July 2007. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Volume 194, Issue 1, 5 February 2008, Pages 1-10
8. Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes: Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, T. Oppenlander, Wiley-VCH, Germany, 2003.
9. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview Sixto Malato, Julian Blanco, Alfonso Vidal, Christoph Richter, Applied Catalysis B: Environmental, 37 (2002) 1–15.