

**Е.А. Роля, В.М. Кочкодан,  
А.О. Самсоны-Тодоров, В.В. Гончарук**

## **УДАЛЕНИЕ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА**

*Исследован процесс эффективного удаления фенола из водных растворов с использованием фотокаталитического мембранного реактора последовательного типа. Изучено влияние катализатора ( $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}$ ), окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), продолжительности ультрафиолетового облучения, типа мембраны на степень очистки водных растворов от фенола. Показано, что при оптимальных условиях фенол удаляется практически полностью.*

Проблема очистки сточных вод от фенола является актуальной для многих отраслей промышленности [1]. В последнее время проводятся многочисленные исследования по очистке водных растворов от органических соединений и их производных. Так, для удаления фенола из водных растворов предложено использовать методы хлорирования [2, 3], озонирования (совместно с УФ-облучением) [4], каталитического и фотокаталитического окисления [5, 6], мембранной фильтрации [7]. Однако ни один из них не является универсальным. Так, при хлорировании питьевой воды фенол может образовывать различные хлорфенольные соединения, обладающие токсическими и канцерогенными свойствами [8].

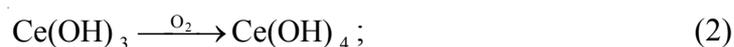
Для удаления фенола с помощью озонирования или каталитического окисления требуются высокие дозы сильного окислителя, поскольку фенол относится к трудноокисляемым органическим соединениям [4].

Применение традиционных мембранных методов является малоэффективным, поскольку фенол плохо задерживается даже высокоселективными обратноосмотическими мембранами [6]. В этой связи становится актуальным поиск новых подходов к решению проблемы очистки воды от фенола и его производных. Также большое внимание уделяется сочетанию фотокаталитических и мембранных методов очистки воды от органических соединений в фотокаталитических мембранных реакторах (ФМР) [9, 10], в которых процессы мембранной фильтрации рационально сопряжены с фотокаталитическим окислением. Использование каталитического метода совместно с физическим воздействием УФ-облучения позволяет значительно интенсифицировать процессы окислительной деструкции органического загрязняющего вещества и в ряде случаев до-

вести его до полной минерализации [11, 12]. В качестве катализаторов, как правило, используют оксиды и гидроксиды Ti, Fe, Zn, Al в виде суспензий, которые впоследствии отделяют от очищенного раствора.

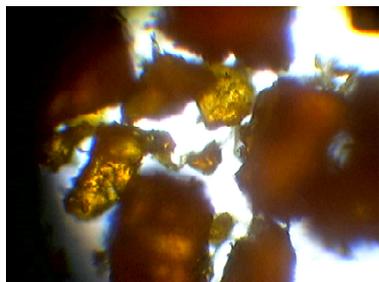
Использование мембран в ФМР позволяет существенно повысить степень удаления органических загрязняющих веществ и продуктов их распада из водных растворов, а также решить проблему удаления катализатора из очищенной воды [10]. Важное значение для дальнейшего развития работ в этом направлении имеет поиск новых эффективных катализаторов для ФМР.

**Методика эксперимента.** В нашей работе впервые в качестве катализатора был использован гидропероксид церия (ГПЦ) –  $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}$ , получение которого можно записать в виде следующих реакций:

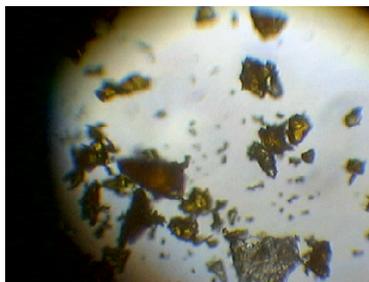


При получении ГПЦ к раствору  $\text{CeCl}_3$  приливали гидроксид натрия (1) до образования молочного коллоидного раствора –  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Взаимодействуя с кислородом воздуха,  $\text{Ce}^{3+}$  постепенно окислялся до  $\text{Ce}^{4+}$  (2). Затем прибавляли пероксид водорода к последнему продукту реакции (2), в результате получили коллоидный красно-оранжевый раствор –  $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}$  (3) [13], который впоследствии фильтровали, подсушивали при  $40^\circ\text{C}$  и измельчали до порошкообразного вида (рис. 1).

*a*



*б*



*Рис. 1. Микрофотографии порошка гидропероксида церия: а – оптическое увеличение 10x10d; б – 10x20d*

Объектом исследования служил водный раствор фенола с концентрацией 20 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрацию фенола в растворах определяли методом ХПК [14].

В работе использовали ФМР с последовательным проведением процессов фотокаталитического окисления и мембранного разделения исследуемых растворов (после добавления в них катализатора и УФ-облучения), которое осуществляли на стандартной мембранной ячейке ФМ 02-200 [15] (внутренний объем – 0,2 дм<sup>3</sup>, площадь мембраны – 24,6 см<sup>2</sup>) с использованием мембран УПМ-20, ОПМН-П ("Владипор", Россия) и ESPA-1 ("Hydronautic", США).

Фотокаталитическое окисление и мембранное разделение проводили при постоянном перемешивании со скоростью 300 об/мин. Источником УФ-излучения являлась лампа высокого давления СВД-120А с энергетической освещенностью 18,9 Вт/м<sup>2</sup> в диапазоне длины волн 200 – 400 нм.

Коэффициент извлечения фенола из раствора ( $R$ , %) определяли по формуле

$$R = \frac{C_0 - C_\phi}{C_0} \cdot 100,$$

где  $C_0$  и  $C_\phi$  – концентрация раствора фенола соответственно до и после очистки.

Производительность мембранного разделения ( $I_v$ , дм/(м<sup>2</sup>·ч)) рассчитывали следующим образом:

$$I_v = \frac{V}{S \cdot t},$$

где  $V$  – объем пробы,  $t$  – время отбора пробы,  $S$  – площадь рабочей поверхности мембраны.

**Результаты и их обсуждение.** В ходе проведенных исследований установлено, что при очистке водных растворов от фенола на мембранах УПМ-20, ОПМН-П и ESPA-1 (рис. 2) максимальный коэффициент извлечения загрязняющего вещества (63%) наблюдался при использовании мембраны ESPA-1, тогда как на мембране ОПМН-П он составлял 18, а на мембране УПМ-20 – 5%. Такое отличие связано с тем, что ESPA-1 относится к типу обратноосмотических мембран низкого давления, тогда как мембрана ОПМН-П является нанофильтрационной, а УПМ-20 – ультрафильтрационной. При этом размер пор мембран уменьшается в ряду УПМ-20 < ОПМН-П < ESPA-1, что хорошо коррелирует как с задерживающей способностью по отношению к фенолу, так и с производительностью мембран.

В целом приведенные результаты показывают, что применение даже тонкопористых обратноосмотических мембран ESPA-1 не обеспечивает эффективного удаления фенола из водных растворов.

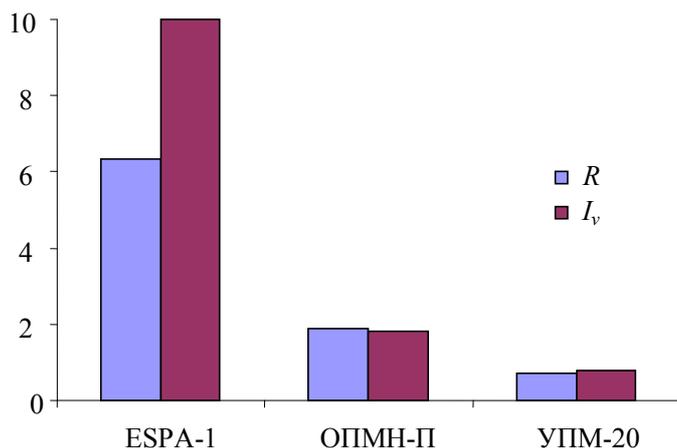


Рис. 2. Коэффициенты  $R$  и  $I_v$  при фильтровании раствора фенола через различные типы мембран. Рабочее давление – 0,3; 0,4 и 0,6 МПа соответственно для мембран УПМ-20, ОПМН-П и ESPA-1; степень отбора фильтрата – 10%

Как видно из рис. 3, а, коэффициент извлечения фенола уменьшается с повышением степени отбора фильтрата, прошедшего через мембраны. Это связано с концентрированием исходного раствора, вследствие чего усиливается влияние концентрационной поляризации. В данном случае концентрация фенола в предмембранном слое становится значительно выше по сравнению с концентрацией в объеме раствора, вследствие чего происходит существенное снижение коэффициента задержания фенола.

Следует отметить, что по мере отбора фильтрата для наиболее крупнопористой мембраны УПМ-20 наблюдаются отрицательные значения коэффициента извлечения, т.е. повышение концентрации фенола в пермеате. Подобные результаты были получены при мембранном разделении водных растворов фенола на ацетатцеллюлозных мембранах [16, 17], и объясняются как усилением эффекта концентрационной поляризации, так и предпочтительной сорбцией молекул фенола на мембранах.

Для повышения степени удаления фенола перед стадией мембранного фильтрования проводили фотокаталитическую обработку водного раствора путем введения в него  $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}$ .

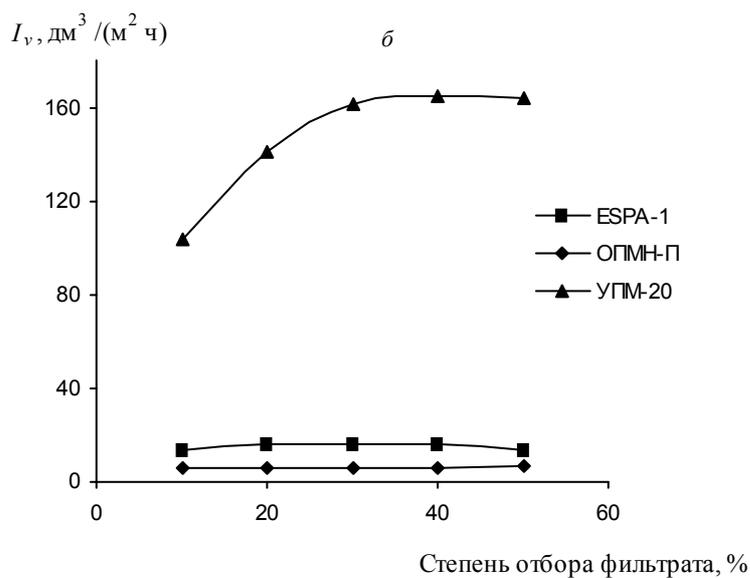
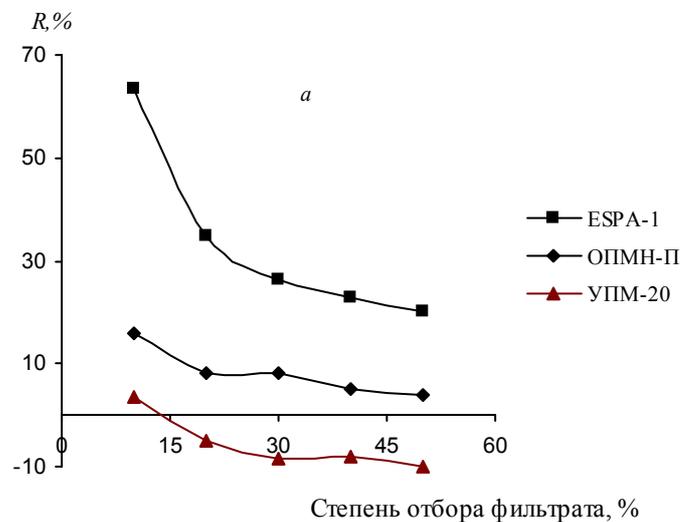


Рис. 3. Зависимость коэффициентов  $R$  (а) и  $I_v$  (б) от степени отбора фильтрата. Мембранное разделение проводили с использованием мембран УПМ-20, ОПМН-П и SPA-1 при рабочем давлении соответственно 0,3; 0,4 и 0,6 МПа; рН водного раствора фенола – 8,3

Как видно из рис. 4, концентрация фенола существенно снижается с увеличением продолжительности каталитической обработки вследствие фотокаталитического окисления. Реакция фотоокисления фенола описывается уравнением первого порядка с константой скорости реакции  $k = 1,55 \text{ мг}/(\text{дм}^3 \cdot \text{мин})$ .

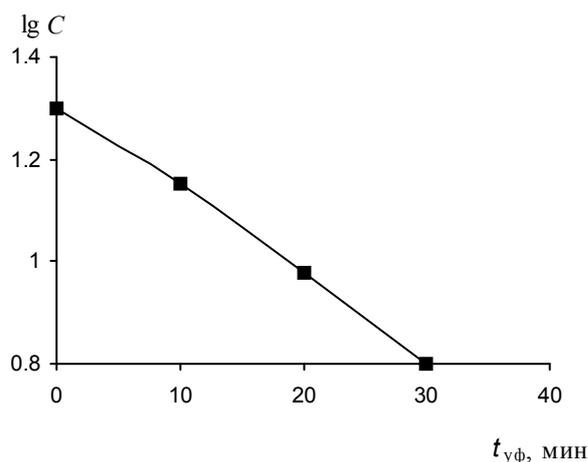
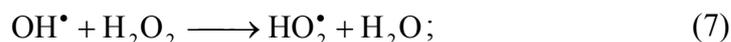
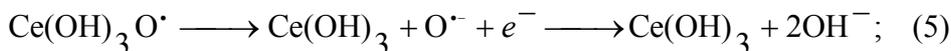


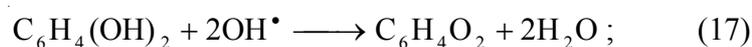
Рис. 4. Изменение содержания фенола в водном растворе в зависимости от продолжительности облучения. Концентрация катализатора – 0,4 г/дм<sup>3</sup>, C<sub>0</sub> = 20 мг/дм<sup>3</sup>

Введение в водный раствор ГПЦ (с концентрацией 0,4 г/дм<sup>3</sup>) и применение УФ-облучения с последующим фильтрованием через мембрану ESPA-1 позволяют достичь максимальной степени удаления фенола. Это объясняется способностью пероксидов под действием УФ-облучения генерировать активные гидроксил-радикалы:





Образующиеся гидроксил-радикалы атакуют молекулы фенола и способствуют дальнейшей деструкции продуктов его превращения [18]:



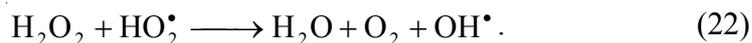
Известно, что синергический эффект фотокатализатора и пероксида водорода [19] позволяет ускорить деструкцию фенола. Как видно из табл. 1, максимальная степень очистки воды достигается в системе  $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OON}/\text{УФ}$  (30 мин)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Таблица 1. Фотокаталитическая обработка водного раствора фенола при разных режимах \*

Объект исследования	Режим обработки	ХПК, мг о/дм <sup>3</sup>
Фенол	—	50
Фенол + ГПЦ	УФ (10 мин)	48
	УФ (20 мин)	24
	УФ (30 мин)	16
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ (10 мин)	46
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ (20 мин)	22
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ (30 мин)	8

\* Концентрация ГПЦ – 0,4, а  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 1,81 г/дм<sup>3</sup>.

Введение в фотокаталитическую систему пероксида водорода интенсифицирует деструкцию фенола за счет дополнительного образования гидроксил-радикалов [20]:



В отдельной серии экспериментов УФ-облучение раствора фенола с фотокатализатором сочетали с одновременным барботированием через раствор кислорода или азота.

Как видно из рис. 5, максимальная степень очистки наблюдалась для системы  $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}/\text{УФ}$  (30 мин)/ $\text{O}_2$ , что также, очевидно, свидетельствует об образовании в растворе дополнительных  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов.

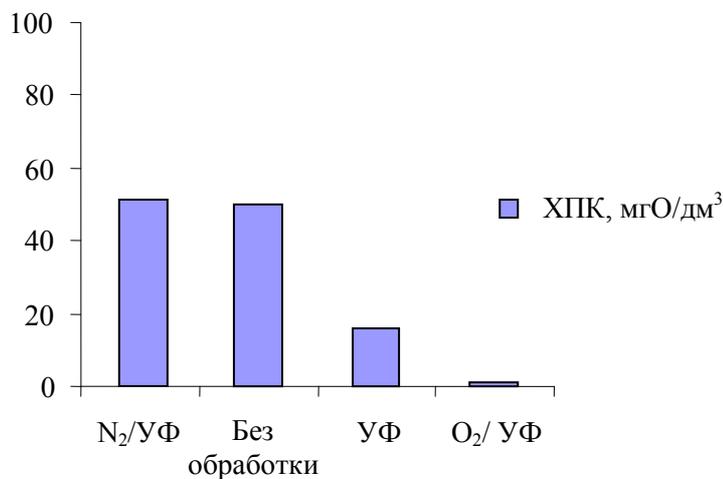


Рис. 5. Изменение значений ХПК водных растворов после фотокаталитической очистки в присутствии ГПЦ при различных режимах обработки. Длительность совместного УФ-облучения и барботирования  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  – 30 мин

В то же время при барботировании через раствор азота в системе  $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}/\text{УФ}$  (30 мин)/ $\text{N}_2$  не наблюдалось снижение ХПК по сравне-

нию с ХПК исходного раствора, что свидетельствует об отсутствии процесса окисления фенола [21].

Введение мембран в фотокаталитическую систему усиливает эффективность фотокаталитического разложения фенола за счет увеличения его концентрации в тонком слое возле мембранной поверхности. Кроме того, побочные продукты фотокаталитического разложения могут практически полностью задерживаться мембраной.

Как видно из рис. 6, максимальный коэффициент извлечения фенола (99,5%) наблюдается при совместном использовании фотокаталитического окисления и мембранного разделения, что подтверждает рациональность использования ФМР для удаления трудноокисляемых органических загрязняющих веществ.

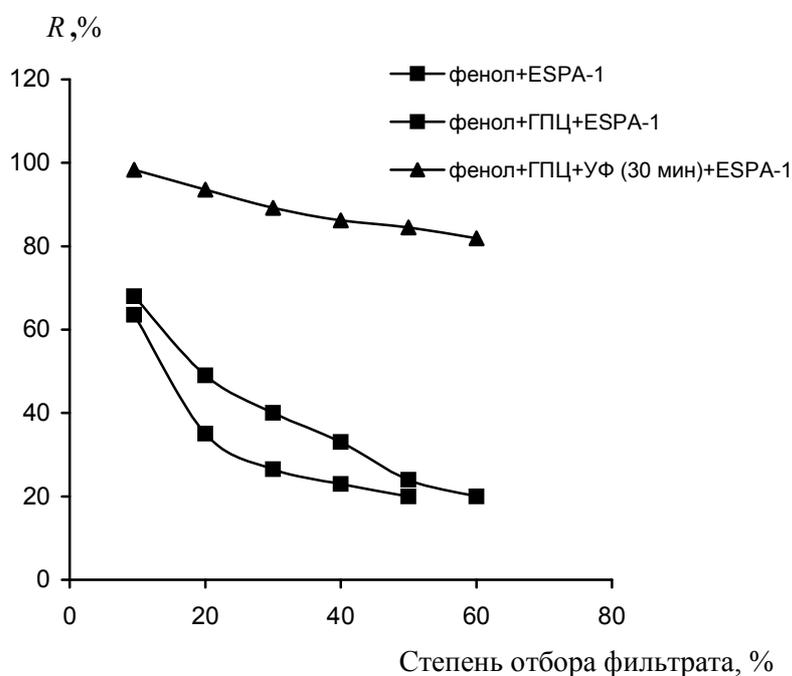


Рис. 6. Зависимость коэффициента извлечения фенола от степени отбора фильтрата. Мембранное разделение проводили на мембране ЕСРА-1 при  $\Delta P = 0,6$  МПа при постоянном перемешивании

**Выводы.** Таким образом, сочетание процессов фотокатализа с мембранным разделением способствует созданию довольно эффективной системы, в которой мембрана играет многофункциональную роль: как способ задержания катализатора в обрабатываемом растворе и как селективный барьер для продуктов каталитического разложения.

В работе показана возможность эффективного удаления фенола из водных растворов с использованием ФМР последовательного типа. При этом большое влияние на степень очистки оказывают такие факторы, как продолжительность УФ-облучения, введение в систему окислителя ( $H_2O_2$ ,  $O_2$ ), размер пор мембраны. Наивысшие показатели очистки водных растворов от фенола в ФМР были получены при сочетании мембранной и фотокаталитической очистки в системе  $Ce(OH)_3OOH/УФ$  (30 мин) с использованием тонкопористой мембраны ESPA-1.

**Резюме.** Досліджено процес ефективного вилучення фенолу з водних розчинів з використанням фотокаталітичного мембранного реактора послідовного типу. Вивчено вплив каталізатора  $Ce(OH)_3OOH$ , окислювачів ( $H_2O_2$ ,  $O_2$ ), часу ультрафіолетового опромінення, типу мембрани на ступінь очищення водних розчинів від фенолу. Показано, що при оптимальних умовах фенол видаляється практично повністю.

*E. A. Rolya, V.M. Kochkodan, A.O. Samsoni -Todorov, V.V.Goncharuk*

## REMOVAL OF PHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS IN PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTOR

### Summary

The process of phenol removal from aqueous solutions in photocatalytic membrane reactor of consistent type was studied. The effect of catalyst  $Ce(OH)_3OOH$ , oxidizers ( $H_2O_2$ ,  $O_2$ ), time of UV illumination, and membrane type on purification degree was investigated. It was shown that under optimal conditions phenol was removed from aqueous solutions practically completely.

1. *Ismail A.A., Ibrahim I.A., Mohamed R.M.* // Europ. J. Miner. Proc. – 2003. – N 2. – P. 224 – 230.
2. *Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В.* Окислители в технологии водообработки. – Киев: Наук. думка, 1979. – 177 с.
3. *Краснов Б.П.* Очистка сточных вод методом жидкофазного окисления под давлением и при повышенной температуре / Обзор. информ. Сер. Охрана окруж. среды и рац. использование природ. ресурсов. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – Вып. 5. – 16 с.

4. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н., Олейник Л.М. // Химия и технология воды. – 2004. – **26**, №1. – С. 34 – 49.
5. Larachi F., Ihuta I., Belkacemi K. // Catal. Today. – 2001. – **64**, N 3/4. – P. 309 – 320.
6. Cooper C., Burch R. // Water Res. – 1999. – **33**, N 18. – P. 3695 – 3700.
7. Jonsson G., Boesen C.E. // Desalination – 1978. – N 24. – P. 17 – 18.
8. Reckhow D.A., Singer P.C. // J. Amer. Water Works Assoc. – 1990. – **82**, N 4. – P. 173 – 180.
9. Goncharuk V., Kucheruk D., Kochkodan V., Badekha V. // Desalination – 2002. – N 143. – P. 45 – 51.
10. Molinari R., Borgese M., Drioli E. et al. // Catal. Today. – 2002. – N 75. – P. 79 – 85.
11. Rajeshwar K. // Chem. Ing. – 1996. – N 12. – P.454 – 460.
12. Matthews R. // Water Res. – 1990. – N 24. – P. 653 – 660.
13. Некрасов Б.В. Основы общей химии: В 2 т. – М.: Химия, 1973. – Т. 2.– 688 с.
14. Лурье Ю.Ю. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1969. – 668 с.
15. Брык М.Т., Цапюк Е.А., Твердый А.А. Мембранная технология в промышленности. – Киев: Техника, 1990. – 247 с.
16. Matsuura T., Sourirajan S. // J. Appl. Polym. Sci. – 1971. – N 15. – P. 2905 – 2912.
17. Matsuura T., Sourirajan S. // Ibid. – 1972. – N 16. – P. 2531 – 2540.
18. Аристова Н.А, Пискарев И.М. // Химия и технология воды. – 2001. – **23**, № 5. – С. 510 – 519.
19. Wong C.C., Chu W. // Environ. Sci. and Technol. – 2003. – N 10. – P. 2310 – 2319.
20. Poullos I., Tsachpinis I. // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1999. – N 11.– P. 350.
21. Hait G., Braum A.M. // Water. Sci. and Technol. – 1997. – **35**, N 4. – P. 25 – 30.

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 11.06.2006