

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С.Л. Прокопенко¹, В.В. Осипов², В.Н. Мищенко¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев, Украина

²Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины
пр. Палладина 34а, Киев, 03142, Украина

Формальдегид обладает высокой токсичностью и очень низкой степенью деструкции при применении обычных методов обработки. Представлены результаты исследования окисления формальдегида в барботажном реакторе. Рассмотрено влияние катализаторов, pH, температуры, длины волны излучения на скорость деструкции водного раствора формальдегида. Получены начальные скорости деструкции. Экспериментальные результаты показали, что деструкция формальдегида происходит быстрее при высоких значениях pH (11-12).

Введение

Низкомолекулярные альдегиды обладают токсическими свойствами, устойчивы к действию озона и могут накапливаться при длительном озонировании водных растворов органических веществ. Формальдегид является одним из устойчивых продуктов озонирования спиртов [1], ароматических и непредельных соединений [2]. Формальдегид не разлагается при биологической обработке сточных вод, а в процессах подготовки питьевой воды ухудшает качество конечного продукта. В силу этого проблема поиска условий его деструкции является актуальной и требует детального рассмотрения.

Формальдегид в водных растворах представляет собой равновесную смесь моногидрата метиленгликоля $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ и ряда гидратированных низкомолекулярных полимеров или полиоксиметиленгликолей с общей формулой $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Состояние равновесия зависит от температуры и содержания формальдегида в растворе. В растворе всегда присутствуют небольшие количества негидратированного мономера CH_2O , но даже в концентрированных растворах его равновесная концентрация не превышает 0,1%. При малых концентрациях весь формальдегид находится в виде метиленгликоля [3]. Константа скорости реакции второго порядка молекулярного озона с формальдегидом равна $0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [4].

Эффективность процесса каталитического озонирования зависит в значительной степени от катализатора и его поверхностных свойств, а также от pH раствора. pH влияет на свойства активных центров поверхности и в следствие этого на разложение озона в воде.

Экспериментальная часть

Озон получали в лабораторном озонаторе методом электросинтеза в тихом разряде из воздушно-кислородной смеси (~95% кислорода). Озонирование проводили в диапазоне температур от 298 до 338 К в стеклянном термостатированном барботажном реакторе, в нижней части которого был установлен титановый диспергатор. Начальная концентрация озона 2,8 % (1,68 г/ч), объемная скорость потока газовой смеси 42.5 л/ч. Источником ультрафиолетового излучения служили ртутная лампа низкого давления (8 Вт) с длиной волны 253,7 нм и флуоресцентная лампа черного света с широкой полосой

УФ излучения с длинами волн между 320 и 380 нм [5]. В качестве катализатора применялся дисперсный порошок TiO_2 (35 % рутил, 65 % анатаз), а также TiO_2 , модифицированный оксидами металлов (1%) [6]. Катализатор вносился в реактор в виде водной суспензии, обработанной ультразвуком (диспергатор УЗДН-А); количество катализатора в каждом случае 50 мг. Определение формальдегида проводилось при помощи сульфитного метода [3]. Химическая потребность кислорода (ХПК) раствора определялась по методу Лейте [7]. Концентрация озона определялась с помощью спектрофотометра СФ-16 на длине волны 254 нм. Коррекция pH осуществлялась добавлением NaOH.

Результаты и их обсуждение

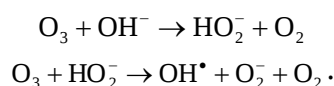
Окисление формальдегида проводилось в различных условиях, так как известно, что в зависимости от их выбора разложение может быть полным с образованием углекислого газа и воды или приводить к образованию муравьиной кислоты [3]. В реальности процессы, происходящие в реакторе, значительно сложнее. В ходе реакции изменяется кислотность, накапливаются продукты окисления, поэтому эффективность процесса при различных условиях оценивали по начальным скоростям реакции (табл. 1).

Таблица 1. Начальные скорости деструкции формальдегида

Процесс деструкции	Скорость, отн.ед./мин
фотоозонолиз	0,136
озонолиз	0,136
фотоозонолиз pH 12.2	0,555
фотоозонолиз с TiO_2	0,231
фотоозонолиз с FeO/TiO_2	0,213
фотоозонолиз с CuO/TiO_2	0,333
черная лампа с CuO/TiO_2	0,131

Практически различие между фотоозонолизом и озонлизом отсутствует. Это связано с неблагоприятными условиями для реализации механизма активированного окисления во втором случае, поскольку при постепенном снижении pH уменьшается стационарная концентрация гидроксильных радикалов.

Определяющее влияние на начальную скорость деструкции оказывает значение pH. Процесс образования OH радикалов в жидкой фазе сильно зависит от pH. При низком pH основной вклад в концентрацию OH радикалов вносит перенос из газовой фазы. При $\text{pH} > 4,16$ преобладающим становится вклад реакции $\text{O}_3 + \text{O}_2^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{OH} + 2\text{O}_2 + \text{OH}^-$ [8]. Величина pH важна также потому, что OH^- является инициатором процесса распада озона, который проходит по реакции [9]:



При больших концентрациях радикалов увеличивается достижимая глубина деструкции. Начальная стадия окисления водного раствора формальдегида, по-видимому, происходит в любом случае по радикальному механизму. Коррекция pH приводит к значительному росту начальной скорости процесса. Это происходит за счет увеличения концентрации гидроксильных радикалов в щелочной среде. Глубина деструкции также возрастает. Увеличение времени жизни гидроксильных радикалов

ождается в щелочной среде: коррекция pH (добавление NaOH) существенно изменяет как скорость (рис. 1а), так и глубину процесса (рис. 2а).

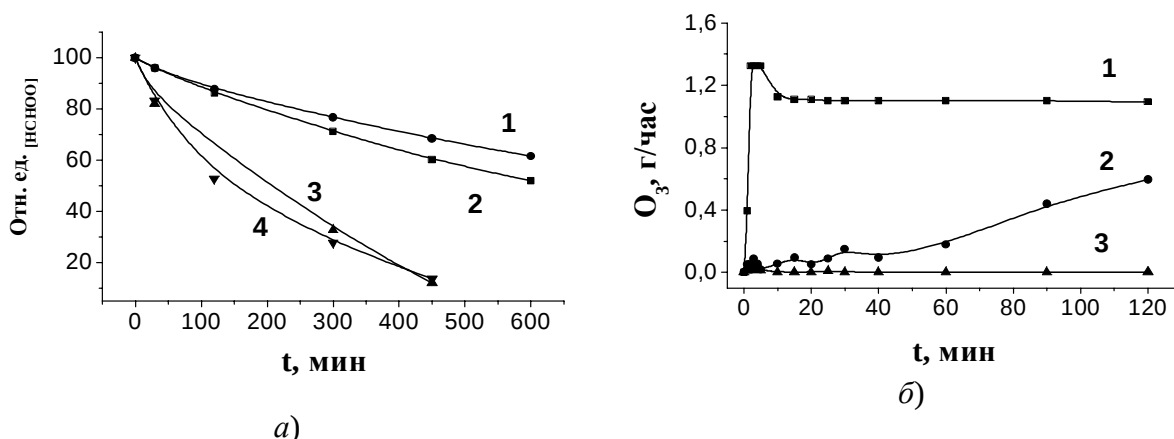
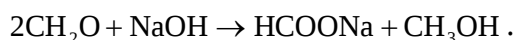


Рис. 1. а – Деструкция водного раствора формальдегида при: 1- озонлизе, 2- фотоозонлизе, 3-фотоозонлизе с начальной pH 11,6, 4-фотоозонлизе с начальной pH 12,2; б – количество озона на выходе из реактора при различных начальных значениях pH: 1- 4,1, 2-11,6, 3-12,2.

Изменение стационарной концентрации гидроксильных радикалов не исключает влияния возможных дополнительных процессов. Так, в присутствии щелочи возможна реакция диспропорционирования формальдегида с образованием метанола и муравьиной кислоты, которую называют реакцией Канниццаро. Щелочной агент играет роль катализатора и реагента, связывающего муравьиную кислоту:



Кроме этого, добавление щелочи открывает еще один путь потребления озона и образования гидроксильных радикалов: озон реагирует со щелочью с образованием озонида металла, который в воде превращается в щелочь и гидроксильные радикалы [3].

Значения pH измеренные в процессе фотоозонлиза формальдегида представлены в табл. 2. Низкие начальные значения pH обусловлены присутствием муравьиной кислоты в растворе формальдегида. Дальнейшее уменьшение pH указывает на преобладание кинетической схемы реакции с образованием промежуточного продукта – муравьиной кислоты. На возможность накопления промежуточного продукта указывают и константы скорости с гидроксильным радикалом: $9,5 \cdot 10^8 \text{ М} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для формальдегида и $1,3 \cdot 10^8 \text{ М} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для муравьиной кислоты [10].

Таблица 2. Изменение pH при фотоозонлизе формальдегида. 1. Щелочь не добавляли; 2,3. С добавлением щелочи

	pH				
	начальная	30 мин	120 мин	300 мин	360 мин
Без добавления щелочи	4,1	3,5	3,1	2,8	-
С добавлением щелочи	11,6	11,0	8,4	8,6	-
С добавлением щелочи	12,2	12,0	12,0	11,8	10,2

При повышении pH возрастает потребление озона. Это существенно снижает эффективность реакции по озону. Количество озона на выходе из реактора при фотоозонлизе формальдегида приведено на рис. 1б. Характер кривой потребности озона свидетельствует о независимости реакции от концентрации озона – порядок реакции нулевой, реакция преимущественно идет на границе раздела фаз газ–жидкость.

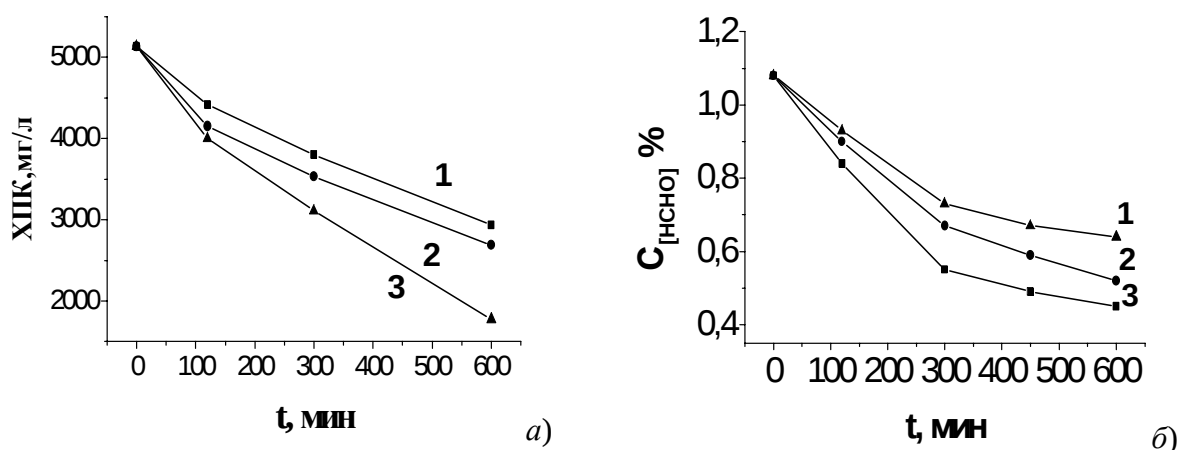


Рис. 2. а) – ХПК раствора формальдегида при: 1- озонлизе, 2- фотоозонлизе без коррекции рН, 3 – фотоозонлизе с коррекцией рН (начальная рН 11,6); б) – фотоозонлиз формальдегида при: 1–65, 2–45, 3–25 °С.

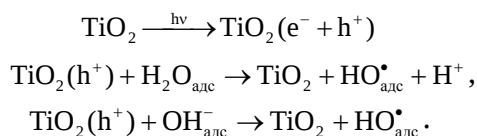
Данные по ХПК (рис. 2а) свидетельствуют об уменьшении количества органических соединений в процессе реакции. Для фотоозонлиза в щелочной среде остаточное значение ХПК в точке, соответствующей 600 мин (в этот момент времени измеренная концентрация формальдегида составляет 0 %) может соответствовать образованию муравьинокислого натрия, муравьиной кислоты, метилового спирта.

Обратная температурная зависимость деструкции формальдегида (рис. 2 б), не отвечающая уравнению Аррениуса, указывает на сложную многостадийную реакцию деструкции формальдегида. В тоже время данные по изменению рН (табл. 3) свидетельствуют о накоплении муравьиной кислоты, что приводит к замедлению процесса деструкции. Можно предположить, что с повышением температуры, преобладающим становится процесс окисления формальдегида до муравьиной кислоты.

Таблица 3. Изменение рН при фотоозонлизе формальдегида

Т, °С	начальная	5 ч	10 ч
25	3,8	2,2	2,2
45	3,8	2,1	1,8
65	3,8	1,7	1,7

При добавлении в систему катализатора в реакторе одновременно проходят фотоозонлиз в присутствии катализатора и каталитический озонлиз. Для каталитического озонлиза возможны два основных пути – адсорбция на катализаторе с дальнейшим окислением озоном или гидроксильным радикалом и генерация гидроксильных радикалов в процессе реакции озона с металлическим катализатором с дальнейшим окислением органического субстрата [11]. Воздействие излучения на систему состоит в одновременном воздействии на озон, катализатор и субстрат. Фотоактивация катализатора возможна по следующей схеме:



Тем самым увеличивается концентрация ОН радикалов. Влияние катализатора на процесс фотоозонлиза формальдегида показано на рис. 3а. Относительно небольшие

различия можно отнести за счет неоптимальных внешних условий (длина волны, кислотность среды, температура) для данных катализаторов.

Ультрафиолетовый спектр поглощения формальдегида состоит из большого числа разных полос, расположенных в области 240–360 нм, с молярным коэффициентом экстинкции ε от 2 до 18 $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [12]. Водные растворы дают только общее поглощение, не дифференцированное на полосы. Использование лампы черного света позволяет исключить полосу 254 нм и тем самым фотоактивацию озона, что снижает скорость деструкции формальдегида (рис. 3б).

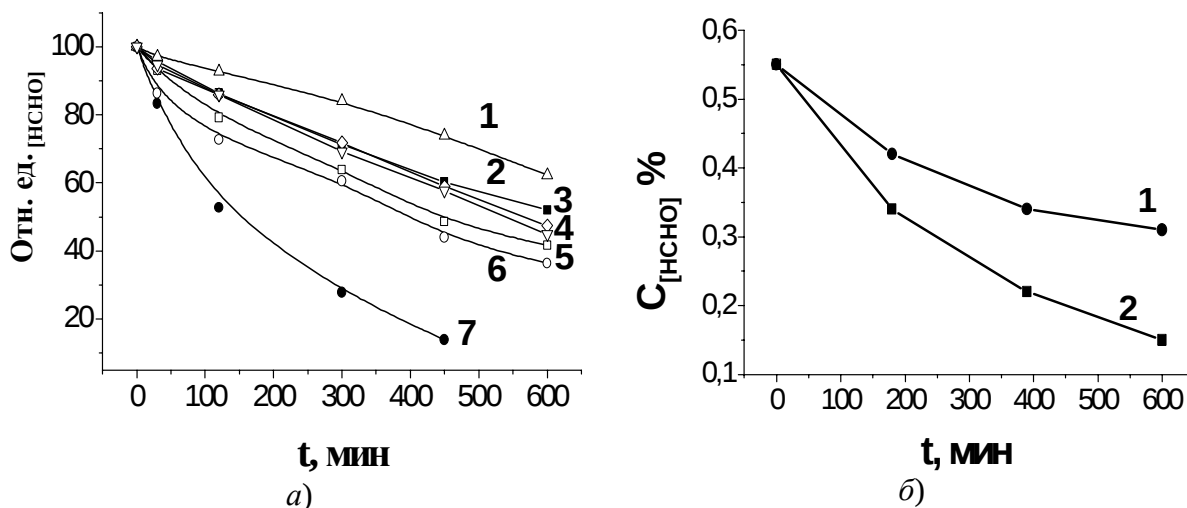


Рис. 3. а – Фотоозонолиз формальдегида: без катализатора (2), без катализатора pH 12,2 (7), TiO_2 (5), CuO/TiO_2 (6), WO_3/TiO_2 (4), FeO/TiO_2 (3), CoO/TiO_2 (1); б – каталитический фотоозонолиз (катализатор CuO/TiO_2) формальдегида с использованием: 1–лампы черного света, 2–ртутной лампы низкого давления.

Выводы

Оценена эффективность процессов озонлиза, фотоозонлиза и фотокаталитического озонлиза формальдегида. Показано, что деструкция водного раствора формальдегида – сложный многостадийный процесс, идущий по радикальному механизму. Скорость деструкции формальдегида сильно зависит от внешних факторов, таких как температура и pH среды, длина волны активирующего света. Установлено, что в исследуемых условиях наибольшая скорость разрушения формальдегида достигается в щелочной среде. Проведение процесса в щелочной среде дает возможность полностью разрушить формальдегид и максимально уменьшить конечный ХПК раствора. Среди испытанных фотокатализаторов наибольшая эффективность обнаружена у CuO/TiO_2 .

Литература

1. Grosjean D., Grosjean E., Williams E.L. /Atmospheric chemistry of unsaturated alcohols. // environmental sci end technol // – 1993. – V. 27, N. 12. – P. 2478–2485.
2. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями: Москва: Наука, 1974. – с.322.
3. Уокер Дж.Ф. Формальдегид. М.: Госхимиздат. 1957. с.608
4. Гончарук В.В., Потапенко Н.Г., Вакуленко В.Ф. Озонирование как метод подготовки питьевой воды: возможные побочные продукты и токсикологическая оценка // Химия и технология воды. – 1995. – Т.17, №1. – С. 3–33.
5. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. – Москва: Мир, 1985. – Т. 1, 2. –1152 с.

6. Осипов В.В., Мищенко В.Н., Зарко В.И., Тесленко В.В., Сиренко Е.Г. Синтез фотосенсибилизатора на основе дисперсного диоксида титана, содержащего на поверхности наночастицы меди // Наноструктур. материаловедение – 2008. – Т. 2, № 4. – С. 34–39.
7. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. – Москва: Химия, 1975. – 200 с.
8. Monod A., Carlier P. Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: Direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds // Atmospheric environment. – 1999. – 33. – P. 4431 – 4446.
9. Urs von Gunten. Ozonation of drinking water: I. Oxidation kinetics and product formation // Water Research. – 2003. – N37. – P. 1443–1467.
10. Денисов Е.Т., Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. – Москва: Наука, 1971. – 711с.
11. Legube B., Leitner N.K.V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment // Catal. Today. – 1999. – V.53. – P. 61–72.
12. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. – Москва: Мир, 1981. – 500 с.

ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ФОРМАЛЬДЕГІДУ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

С.Л. Прокопенко¹, В.В. Осіпов², В.М. Міщенко¹

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

²*Інститут геохімії довколишнього середовища НАН і МНС України
пр. Палладіна 34а, 03142 Київ-142*

Формальдегід має високу токсичність і дуже низький ступінь деградації при застосуванні звичайних методів обробки. В статті представлені результати дослідження окиснення формальдегіду в барботажному реакторі. Розглянуто вплив каталізаторів, рН, температури, довжини хвилі опромінення на швидкість деградації водного розчину формальдегіду. Одержано початкові швидкості деградації. Експериментальні результати показали, що деградація формальдегіду відбувається швидше при високих значеннях рН (11-12).

PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION OF FORMALDEHYDE IN THE WATER SOLUTION

S.L. Prokopenko¹, V.V. Osipov², V.N. Mishchenko¹

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

²*Institute of Geochemistry of Environment, National Academy of Sciences of Ukraine
and the Ministry of Emergency Measures of Ukraine,
34a Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine*

Formaldehyde possesses high toxicity and very low degradability by conventional treatments. This paper presents the results of an investigation on the oxidation of formaldehyde in a barbotage reactor. Influence of catalysts, pH, temperatures, wave-length of radiation on rate of destruction of water solution of formaldehyde is considered. Initial rates of destruction are obtained. Experimental results have indicated that formaldehyde is destroyed more rapidly at higher pH (11-12).