

ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВИСМУТАТОВ КАЛЬЦИЯ ОТ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛЛЮТАНТА

А. В. ШТАРЕВА^{1,2}, Д. С. ШТАРЕВ^{1,2},
И. А. БАХТИЯРОВ², В. И. КЛОПОВ², А. Н. ГАНУС²

*Институт тектоники и геофизики им. Ю. А. Косыгина Дальневосточного отделения РАН,
680000, Хабаровск, Россия*

E-mail: shtarev@mail.ru

*Дальневосточный государственный университет путей сообщения,
680021, Хабаровск, Россия*

Исследуется влияние исходной концентрации поллютанта на каталитическую активность фотокатализаторов на основе висмутатов кальция различного состава и структуры. Получены зависимости, позволяющие определить оптимальные концентрации поллютанта, а также состав и структуру фотокатализатора, наиболее перспективные для дальнейшего практического использования.

Ключевые слова: фотокатализаторы видимого света, висмутат кальция, оксид висмута, фотокаталитическая деструкция фенола

Развитие промышленности и расширение производства продуктов потребления оказывают негативное влияние на экологию. Очевидным следствием такого влияния является загрязнение водной среды поллютантами различной природы. Один из самых вредных поллютантов гидросферы — фенол и его производные.

По данным Федерального агентства водных ресурсов РФ, суммарное поступление фенолов со сточными водами в водоемы составляло порядка 16,0 т (по состоянию на 2015 г.). Учитывая, что предельно допустимая концентрация фенолов в питьевой воде согласно гигиеническим нормативам (ГН 2.1.5.689-98) составляет 0,001 мг/л, можно заключить, что значительное количество воды ($16 \cdot 10^{12}$ л) было загрязнено до состояния, исключающего ее использование в быту.

Одним из возможных перспективных способов решения проблемы загрязнения сточных вод фенолами является разработка установок по их фотокаталитической очистке.

В целом проблема использования фотокатализаторов на основе висмутатов кальция для очистки воды от поллютантов различной природы подробно исследована в работах [1—12]. Однако для создания установок по очистке сточных вод необходимо исследовать влияние исходной концентрации поллютанта, в частности фенола, на скорость его фотокаталитической деструкции. Используя результаты такого исследования, можно будет приступить к расчетам основных параметров проектируемых очистных сооружений исходя из суточных объемов сбросов фенола конкретным предприятием.

Для решения задачи были синтезированы фотокатализаторы на основе висмутата кальция различного состава и структуры (см. таблицу).

Как видно из таблицы, были синтезированы как гомогенные фотокатализаторы из висмутата кальция с различными типами кристаллической решетки (образцы 1 и 2), так и гетероструктуры из висмутата кальция и оксида висмута с различным порядком следования слоев (образцы 3 и 4). Дело в том, что порядок следования слоев, как теоретически показано в работах [5, 8], может оказывать влияние на фотокаталитические свойства подобных гетероструктур.

Номер образца	Состав	Описание	Метод получения
1	$\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$	Частицы из гомогенного висмутата кальция с орторомбической кристаллической решеткой	[12]
2	$\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$	Частицы из гомогенного висмутата кальция с ромбоэдрической кристаллической решеткой	[12]
3	$\text{CaBi}_6\text{O}_{10}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	Гетероструктуры из оксида висмута, покрытого висмутатом кальция с орторомбической кристаллической решеткой	[1]
4	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$	Гетероструктуры из висмутата кальция с орторомбической кристаллической решеткой, покрытого оксидом висмута	[13]

Для определения каталитической активности каждого из синтезированных фотокатализаторов использовалась экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1, где 1 — источник излучения (Xe-лампа мощностью 150 Вт); 2 — светофильтр, отсекающий УФ-составляющую излучения; 3, 4 — бюкса, содержащая суспензию из фотокатализатора (образцы 1—4) и водного раствора фенола.

Соотношение между количеством фотокатализатора и водным раствором фенола в течение эксперимента не изменялось и составляло 50 мг на 50 мл соответственно. Концентрация фенола в водном растворе, определенная согласно природоохранным нормативным документам (ПНД Ф 14.1:2:4.182-02), в ходе эксперимента изменялась в широком диапазоне значений (от 0,1 до 10 мг/л). При этом использовался спектрофлуориметр „Флюорат-02“.

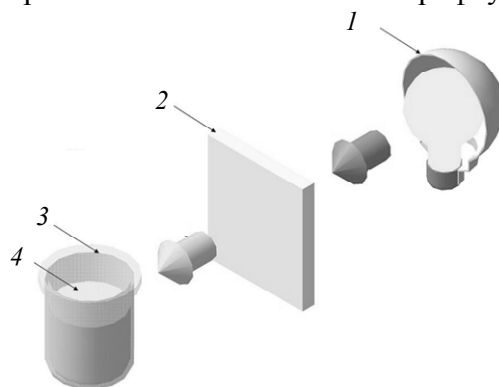


Рис. 1

В ходе фотокаталитической деструкции фенола его концентрация в водном растворе изменяется линейно. Это изменение описывается уравнением

$$C(t) = C(0) - kt,$$

где $C(t)$ — концентрация фенола в момент времени t , $C(0)$ — исходная концентрация фенола в растворе, k — константа, названная в данном исследовании скоростью разложения.

На рис. 2 представлена зависимость скорости разложения фенола от его исходной концентрации для каждого из синтезированных фотокатализаторов. Видно, что на скорость разложения фенола значительно влияют и структура, и состав фотокатализатора.

Сравнение образцов 1 и 2 показывает, какое влияние может оказать тип кристаллической решетки фотокатализатора: при использовании висмутата кальция с ромбоэдрической кристаллической решеткой (образец 2) увеличение исходной концентрации поллютанта (фенола) сопровождается снижением каталитической активности фотокатализатора; для большинства исходных концентраций фенола фотокаталитическая активность висмутата кальция с орторомбической кристаллической решеткой (образец 1) оказывается ниже, чем у образца 2. Однако в узком диапазоне исходных концентраций фенола (с максимумом, соответствующим концентрации порядка 3,3 мг/л) наблюдается резкое увеличение каталитической активности таких фотокатализаторов.

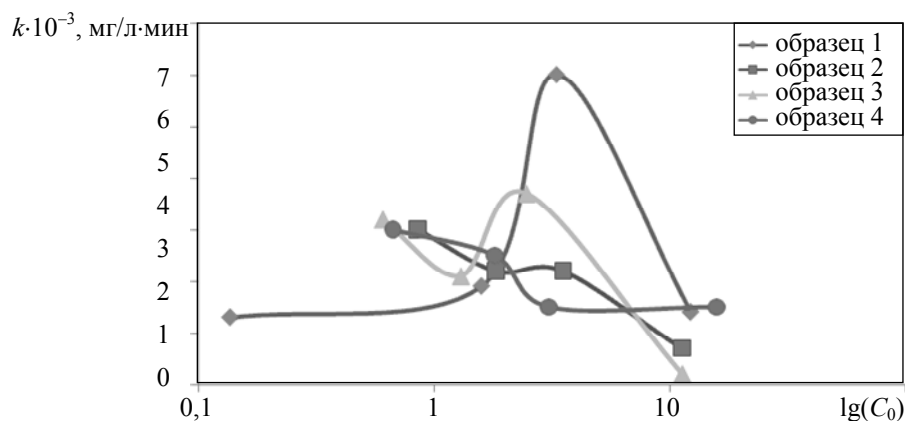


Рис. 2

Аналогичная зависимость наблюдается и при анализе гетероструктур с различным порядком следования слоев (образцы 3 и 4). Для образца 4 — гетероструктуры из висмутата кальция с орторомбической кристаллической решеткой, покрытого оксидом висмута, — увеличение исходной концентрации фенола сопровождается снижением фотокаталитической активности. При изменении порядка следования слоев (образец 3 — гетероструктуры из оксида висмута, покрытого висмутатом кальция с орторомбической кристаллической решеткой) также наблюдается увеличение каталитической активности фотокатализатора при определенной исходной концентрации загрязнителя (порядка 2,5 мг/л).

Проведенные исследования позволяют сделать важные выводы как о предпочтительных типах фотокатализаторов, проявляющих наибольшую каталитическую активность, так и о предпочтительных исходных концентрациях фенола в водном растворе, при которых можно обеспечить быструю очистку сточных вод от загрязнителя. При этом поскольку в ходе эксперимента соотношение между количеством фотокатализатора и количеством водного раствора фенола не изменялось, полученные данные могут быть применены для расчета оптимального количества фотокатализатора, применяемого в очистных сооружениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shtarev D. S., Shtareva A. V. Photocatalytic degradation of the diesel fuel by using the calcium bismuthate - bismuth oxide photocatalyst composition // *Applied Mechanics and Materials*. 2013. Vol. 377. P. 204—208.
2. Штарев Д. С., Штарева А. В. Технология каталитической очистки сточных вод промышленных предприятий с применением катализаторов видимого света // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре гос. техн. ун-та*. 2014. Т. 1, № 2 (18). С. 102—108.
3. Штарев Д. С., Штарева А. В., Зайцев А. В. Очистка сточных вод предприятий от нефтепродуктов: опыт применения фотокатализаторов видимого света на основе висмутатов щелочно-земельных металлов // *Экологический вестн. науч. центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2014. № 4. С. 88—92.
4. Shtarev D. S., Shtareva A. V., Syuy A. V., Pereginjak M. V. Synthesis and photocatalytic properties of alkaline earth metals bismuthates – bismuth oxide compositions // *Optik — Intern. Journal for Light and Electron Optics*. 2016. N 127. P. 1414—1420.
5. Shtarev D. S., Doronin I. S., Blokh A. I., Shtareva A. V. Dependency of the optical properties of heterogeneous calcium bismuthate – bismuth oxide particles on the order of layers alternation // *Opt. and Quantum Electronics*. 2016. Vol. 48, iss. 7. Art. ID 365.
6. Shtarev D. S., Shtareva A. V. Dependence of optical properties of calcium bismuthates on synthesis conditions // *J. of Physics: Conf. Ser.* 735. 2016. Art. ID 012068.
7. Штарев Д. С., Штарева А. В. Синтез и исследование активности фотокатализаторов на основе висмутатов щелочно-земельных элементов // *Бюл. науч. сообщений*. 2013. № 18. С. 54—66.

8. Штарев Д. С., Доронин И. С., Блох А. И., Штарева А. В. О механизме влияния способа получения висмутатов щелочно-земельных металлов на их оптические и каталитические свойства // Бюл. науч. сообщений. 2015. № 20. С. 14—25.
9. Штарев Д. С., Штарева А. В., Зайцев А. В. Исследование токсического воздействия продуктов фотостимулированного разложения фенола при использовании катализатора висмутат кальция — оксид висмута // Вопр. естествознания. 2016. № 2 (10). С. 23—28.
10. Штарев Д. С., Штарева А. В., Макаревич К. С., Астапов И. А., Зайцев А. В., Блох А. И., Нащочин Е. О. Зависимость оптических свойств наночастиц висмутата кальция от их строения // Бюл. науч. сообщений. 2016. № 21. С. 59—71.
11. Shtarev D. S., Shtareva A. V., Blokh A. I., Goncharova P. S., Makarevich K. S. On the question of the optimal concentration of benzoquinone when it is used as a radical scavenger // Applied Phys. A. 2017. N 123. P. 602.
12. Shtarev D. S., Ryabchuk V. K., Makarevich K. S., Shtareva A. V., Blokh A. I., Astapov I. A., Serpone N. Calcium bismuthate nanoparticulates with orthorhombic and rhombohedral crystalline lattices: effects of composition and structure on photoactivity // Chemistry Select. 2017. N 2. P. 9851—9863.
13. Пат. 2633767 РФ. Способ получения фотокатализатора на основе висмутата щелочно-земельного металла / Д. С. Штарев, А. В. Штарева, К. С. Макаревич.

Сведения об авторах

- | | |
|----------------------------------|---|
| Анна Владимировна Штарева | — Институт тектоники и геофизики им. Ю. А. Косыгина ДВО РАН, лаборатория физико-химических методов анализа; научный сотрудник; ДВГУПС, кафедра физики и теоретической механики; магистрант; E-mail: shtareva_anna@mail.ru |
| Дмитрий Сергеевич Штарев | — канд. физ.-мат. наук, доцент; Институт тектоники и геофизики им. Ю. А. Косыгина ДВО РАН, лаборатория физико-химических методов анализа; ст. научный сотрудник; ДВГУПС, кафедра физики и теоретической механики; E-mail: shtarev@mail.ru |
| Иван Андреевич Бахтияров | — магистрант; ДВГУПС, кафедра гидравлики |
| Владимир Игоревич Клопов | — магистрант; ДВГУПС, кафедра гидравлики |
| Андрей Николаевич Ганус | — канд. техн. наук, доцент; ДВГУПС, кафедра гидравлики |

Поступила в редакцию
18.10.18 г.

Ссылка для цитирования: Штарева А. В., Штарев Д. С., Бахтияров И. А., Клопов В. И., Ганус А. Н. Зависимость активности фотокатализаторов на основе висмутатов кальция от начальной концентрации поллютанта // Изв. вузов. Приборостроение. 2019. Т. 62, № 3. С. 251—255.

DEPENDENCE OF ACTIVITY OF PHOTOCATALYSTS BASED ON CALCIUM BISMUTHATES ON INITIAL CONCENTRATION OF THE POLLUTANT

A. V. Shtareva^{1,2}, D. S. Shtarev^{1,2},
I. A. Bahtiyarov², V. I. Klopov², A. N. Ganus²

¹Yu. A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics of Far Eastern Branch of the RAS,
680000, Khabarovsk, Russia
E-mail: shtarev@mail.ru

²Far Eastern State Transport University,
680021, Khabarovsk, Russia

The effect of initial concentration of pollutant on the photocatalytic activity of photocatalysts based on calcium bismuthate is studied. This effect is investigated for photocatalysts of different composition and structure. The derived dependences allow to determine the optimal pollutant concentrations, as well as the photocatalyst composition and structure most promising for further practical use.

Keywords: visible light active photocatalysts, calcium bismuthates, bismuth oxide, phenol photocatalytic degradation

REFERENCES

1. Shtarev D.S., Shtareva A.V. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, vol. 377, pp. 204—208.

2. Shtarev D.S., Shtareva A.V. *Scholarly Notes of Komsomolsk-na-Amure State Technical University*, 2014, no. 2(1), pp. 102–108. (in Russ.)
3. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Zaytsev A.V. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2014, no. 4, pp. 88–92. (in Russ.)
4. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Syuy A.V., Pereginjak M.V. *Optik – International Journal for Light and Electron Optics*, 2016, no. 127, pp. 1414–1420.
5. Shtarev D.S., Doronin I.S., Blokh A.I., Shtareva A.V. *Optical and Quantum Electronics*, 2016, no. 7(48), Article ID 365.
6. Shtarev D.S., Shtareva A.V. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 735, Article ID 012068.
7. Shtarev D.S., Shtareva A.V. *Byulleten' nauchnykh soobshcheniy* (Bulletin of Scientific Reports), 2013, no. 18, pp. 54–66. (in Russ.)
8. Shtarev D.S., Doronin I.S., Blokh A.I., Shtareva A.V. *Byulleten' nauchnykh soobshcheniy* (Bulletin of Scientific Reports), 2015, no. 20, pp. 14–25. (in Russ.)
9. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Zaytsev A.V. *Voprosy estestvoznaniya*, 2016, no. 2(10), pp. 23–28. (in Russ.)
10. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Makarevich K.S., Astapov I.A., Zaytsev A.V., Blokh A.I., Nashchochin E.O. *Byulleten' nauchnykh soobshcheniy* (Bulletin of Scientific Reports), 2016, no. 21, pp. 59–71. (in Russ.)
11. Shtarev D.S., Shtareva A.V., Blokh A.I., Goncharova P.S., Makarevich K.S. *Applied Physics A*, 2017, no. 123, pp. 602.
12. Shtarev D.S., Ryabchuk V.K., Makarevich K.S., Shtareva A.V., Blokh A.I., Astapov I.A., Serpone N. *Chemistry Select*, 2017, no. 2, pp. 9851–9863.
13. Patent RU 2633767, *Sposob polucheniya fotokatalizatora na osnove vismutata shchelochnozemel'nogo metalla* (The Method of Producing Photocatalyst Based on Alkaline Earth Metal Bismuthate), D.S. Shtarev, A.V. Shtareva, K.S. Makarevich. (in Russ.)

Data on authors

- Anna V. Shtareva** — Yu. A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics of Far Eastern Branch of the RAS, Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis; Researcher; Far Eastern State Transport University, Department of Physics and Theoretical Mechanics; Master Student; E-mail: shtareva_anna@mail.ru
- Dmitry S. Shtarev** — PhD, Associate Professor; Yu. A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics of Far Eastern Branch of the RAS, Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis; Senior Researcher; Far Eastern State Transport University, Department of Physics and Theoretical Mechanics; E-mail: shtarev@mail.ru
- Ivan A. Bahtiyarov** — Master Student; Far Eastern State Transport University, Department of Hydraulics
- Vladimir I. Klopov** — Master Student; Far Eastern State Transport University, Department of Hydraulics
- Andrey N. Ganus** — PhD, Associate Professor; Far Eastern State Transport University, Department of Hydraulics

For citation: Shtareva A. V., Shtarev D. S., Bahtiyarov I. A., Klopov V. I., Ganus A. N. Dependence of activity of photocatalysts based on calcium bismuthates on initial concentration of the pollutant. *Journal of Instrument Engineering*. 2019. Vol. 62, N 3. P. 251–255 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2019-62-3-251-255