

УДК 541.128.3

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ: ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ВИДИМОГО СВЕТА НА ОСНОВЕ ВИСМУТАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Штарев Д. С., Штарева А. В., Зайцев А. В.

WASTEWATER TREATMENT OF PETROLEUM PRODUCTS: EXPERIENCE
OF APPLICATION OF VISIBLE LIGHT PHOTOCATALYST BASED
ON THE BISMUTHATES OF THE ALKALINE EARTH METALS

Shtarev D. S.^{*}, Shtareva A. V.^{**}, Zaytsev A. V.^{***}

^{*} Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, 680000, Russia

^{**} Institute of Tectonics and Geophysics, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch
of Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, 680000, Russia

^{***} Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center, Far Eastern Branch of Russian
Academy of Sciences, Khabarovsk, 680042, Russia
e-mail: alex-im@mail.ru

Abstract. The article investigates the catalytic properties of visible light photocatalysts consisting of bismuthates of the alkaline earth metals and bismuth oxide. Due to the high sensitivity to radiation in the visible range, these catalytic compositions are promising materials in terms of their use in water purification from organic pollutants. In this article we present for the first time the experimental data on the testing of new photocatalysts based on the bismuthates of the alkaline earth metals on drains of the real organizations. The test performance was carried out on wastewaters provided by the “Dalnefteprovod” company and the firehouse administration of the Civil Defence, Emergencies and fire safety of the Khabarovsk Territory. It is shown that regardless of the underlying alkaline earth metal, all synthesized catalyst compositions exhibit high catalytic activity, which is manifested in a rapid decrease in the concentration of petroleum products in wastewater.

Keywords: photocatalysts, visible light, decomposition of petroleum products

Введение

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды. Наряду с потерями при перевозке нефти водным путем к основными путям попадания нефтепродуктов в воду можно отнести и сточные воды предприятий. Предельно допустимые концентрации нефтепродуктов в воде составляют 0,1–0,3 мг/л в зависимости от ее назначения [1, 2].

Использование полупроводниковых фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от загрязняющих веществ является очень перспективной и экологически дружественной технологией. Такой подход позволяет использовать чистую, безопасную и возоб-

новляемую солнечную энергию для уменьшения давления, оказываемого со стороны промышленных предприятий на окружающую среду. Среди материалов, обладающих фотокаталитическими свойствами, наиболее полно и широко исследован диоксид титана (TiO₂), являющийся наилучшим фотокатализатором для окислительного разложения органических соединений. Однако TiO₂ характеризуется большой шириной запрещенной зоны, поэтому область его спектральной чувствительности лежит в УФ-части спектра. Это ограничивает возможности практического использования диоксида титана, что делает актуальным поиск и изучение свойств новых фотокатализаторов с меньшей шири-

Штарев Дмитрий Сергеевич, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика и теоретическая механика» Дальневосточного государственного университета путей сообщения; e-mail: shtarev@mail.ru

Штарева Анна Владимировна, младший научный сотрудник Института тектоники и геофизики им. Ю. А. Косыгина Дальневосточного отделения РАН; e-mail: nishporoka@inbox.ru

Зайцев Алексей Владимирович, инженер Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН; e-mail: alex-im@mail.ru

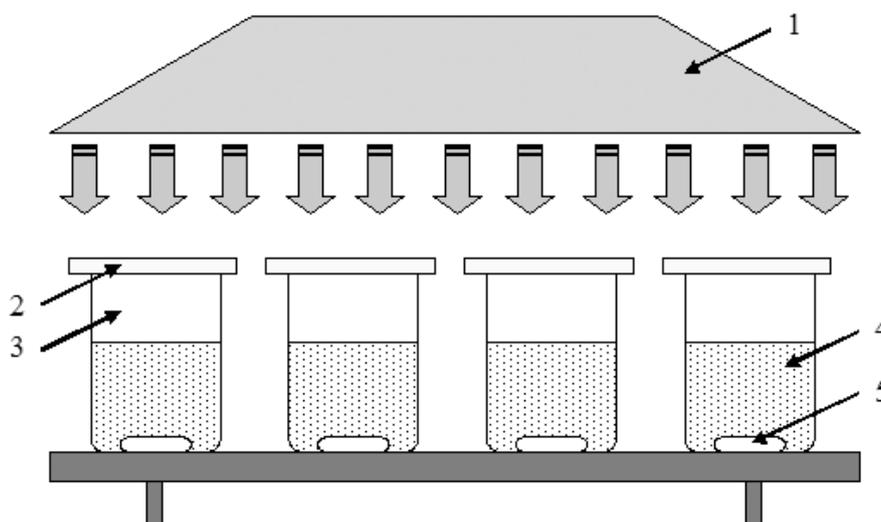


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лампа; 2 — светофильтры; 3 — стеклянные стаканы; 4 — водные растворы нефтепродуктов с добавлением фотокаталитических композиций висмутат ЩЗМ — оксид висмута; 5 — магнитные мешалки

ной запрещенной зоны, чувствительных к излучению видимого диапазона.

В последнее время возрос интерес [3–6] к фотокатализаторам видимого света на основе висмутатов щелочноземельных металлов (ЩЗМ), в частности, к композициям на основе висмутата кальция [3, 4] и стронция [5, 6].

Так, в работах [3, 4] показано, что фотокаталитическая композиция $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ инициирует разложение метиленового синего в воде под действием видимого света. В [7, 8] впервые показана принципиальная возможность разложения дизельного топлива видимым светом в присутствии композиции $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Результаты получены на модельных стоках.

Однако в воде нефтепродукты находятся в различных миграционных формах: растворенной, эмульгированной, сорбированной на твердых частицах взвесей и донных отложений, в виде пленки на поверхности воды. Поэтому очистка реальных сточных вод от содержащихся в них нефтепродуктов зачастую является нетривиальной задачей. В представленной работе приводятся данные апробации технологии очистки воды от нефтепродуктов видимым светом в присутствии каталитических композиций на основе висмутатов ЩЗМ на реальных стоках.

Получение фотокатализаторов

Для проведения исследования были получены фотокаталитические композиции, представляющие из себя микрочастицы ок-

сида висмута, покрытые наночастицами висмутатов ЩЗМ: $\text{Me}_x\text{Bi}_y\text{O}_z\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [3, 7].

Экспериментальное оборудование и методы

Разложение нефтепродуктов под действием видимого света в присутствии фотокаталитических композиций $\text{Me}_x\text{Bi}_y\text{O}_z\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) осуществлялось в экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1. В качестве источника излучения (1) в экспериментах использовалась металлогалогенная лампа высокого давления HQI-TS 150 W/NDL (Osram, Германия) мощностью 150 Вт. Время облучения образцов составляло 4 часа. Для предотвращения воздействия на помещенные в стеклянные стаканы (3) водный раствор нефтепродуктов и каталитическую композицию ультрафиолетового излучения были использованы стандартные светофильтры ЖС-10 (2). Соотношение между количеством фотокаталитической композиции и водным раствором нефтепродуктов (4) составляло 200 мг/50 мл. Магнитные мешалки (5) работали в режиме ламинарного перемешивания с частотой вращения 150–200 об./мин.

В ходе экспериментов исследовалось фотокаталитическое разложение нефтепродуктов реальных стоков, которые отбирались:

– из резервуара станции отстоя № 1 нефтеперекачивающей станции НПС № 34 ООО

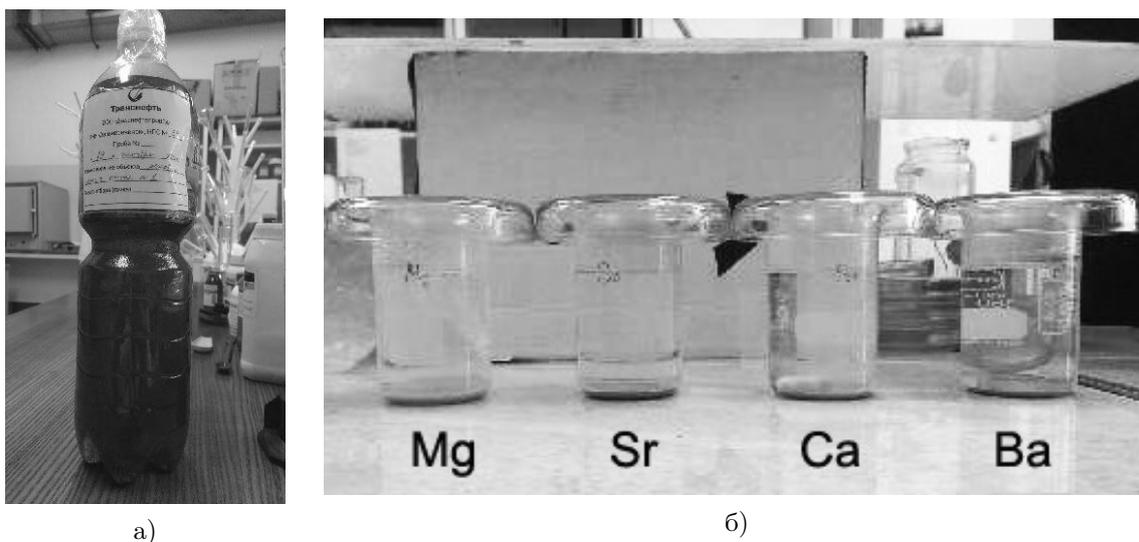


Рис. 2. Внешний вид сточной воды № 1 перед очисткой (а) и после очистки (б) видимым светом в присутствии каталитических композиций $Me_xBi_yO_z - Bi_2O_3$ ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba$)

«Дальнефтепровод» в г. Хабаровск (далее сточная вода №1);

– из приемного резервуара пожарного депо по ул. Тихоокеанской в г. Хабаровске (далее сточная вода № 2).

Определение концентрации нефтепродуктов до и после облучения производилось флюоресцентным методом с использованием спектрофлюориметра «Флюорат 02-М» по стандартной методике [9].

Результаты

Содержание нефтепродуктов в сточных водах № 1 и № 2 перед облучением составляло: для сточной воды № 1 — 141,3 мг/л, для сточной воды № 2 — 14,5 мг/л. На рис. 2 показан внешний вид сточной воды № 1 перед очисткой и после очистки в течение 4 часов в присутствии каталитических композиций, содержащих различные щелочноземельные металлы.

На рис. 2 показано изменение концентрации нефтепродуктов в образцах сточных вод после облучения видимым светом в присутствии фотокаталитических композиций.

Сточные воды № 1 и № 2 практически на порядок отличаются по исходному содержанию нефтепродуктов. С этим связаны наблюдаемые отличия в степени снижения количества нефтепродуктов после фотокаталитической очистки. Так, при исходной концентрации нефтепродуктов более 140 мг/л (сточная вода № 1) наблюдается в целом более значительное снижение концентрации

нефтепродуктов, чем при более низкой исходной концентрации нефтепродуктов (порядка 14 мг/л, сточная вода № 2).

Выводы

Из приведенных данных видно, что облучение реальных сточных вод в присутствии каталитических композиций висмутат ШЗМ — оксид висмута видимым светом вызывает значительное уменьшение концентрации нефтепродуктов за счет их деструктивного окисления [7] в широком диапазоне начальных концентраций растворенных в воде нефтепродуктов. Это доказывает эффективность применения технологии очистки реальных сточных вод от нефтепродуктов с применением каталитических композиций висмутат ШЗМ — оксид висмута.

Авторы работы выражают благодарность отделу экологической безопасности и рационального природопользования ООО «Дальнефтепровод», а также КГКУ «Управление по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и пожарной безопасности Хабаровского края» за предоставленные материалы.

Литература

1. Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование российской федерации. Государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем пи-

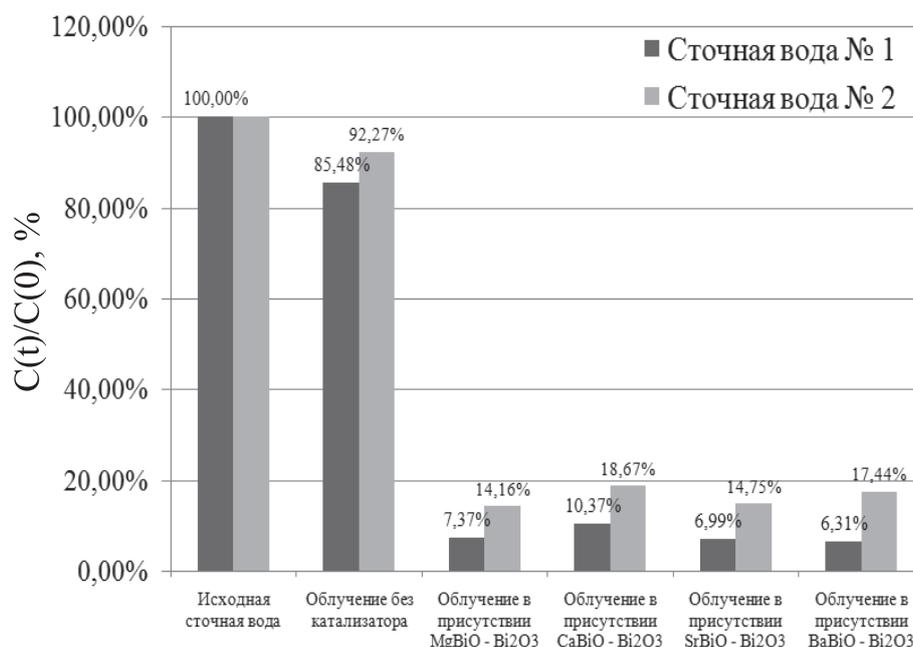


Рис. 3. Снижение концентрации C_t/C_0 нефтепродуктов при облучении сточных вод видимым светом в присутствии каталитических композиций $Me_xBi_yO_z-Bi_2O_3$ ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba$)

твеего водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.1.4.1074-01. Москва, Минздрав России, 2002. 62 с.

2. Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование российской федерации. Государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. 2.1.4. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.1.4.1075-02. Москва, Минздрав России, 2003. 61 с.
3. Wang Y., He Y., Li T., Cai J., Luo M., Zhao L. Photocatalytic degradation of methylene blue on $CaBi_6O_{10}/Bi_2O_3$ composites under visible light // J. Chem. Eng. 2012. Vol. 189. No. 190. P. 473–481.
4. Wang Y., He Y., Li T., Cai J., Luo M., Zhao L. Novel $CaBi_6O_{10}$ photocatalyst for methylene blue degradation under visible light irradiation // J. Catal. Commun. 2013. Vol. 18. P. 161–164.
5. Shan Z.C., Xia Y.J., Yang Y.X., Ding H.M., Huang F.Q. Preparation and photocatalytic activity of novel efficient photocatalyst $Sr_2Bi_2O_5$ // J. Mater. Lett. 2009. Vol. 63. P. 75–77.
6. Hu C., Hu X.X., Guo J., Qu J.H. Efficient destruction of pathogenic bacteria with $NiO/SrBi_2O_4$ under visible light irradiation //

J. Environ. Sci. Technol. 2006. Vol. 40. P. 5508–5513.

7. Shtarev D.S., Shtareva A.V. Photocatalytic degradation of the diesel fuel by using the calcium bismuthate-bismuth oxide photocatalyst composition // J. Appl. Mech. Mater. 2013. Vol. 337. P. 204–208.
8. Штарев Д. С., Штарева А. В. Технология каталитической очистки сточных вод промышленных предприятий с применением катализаторов видимого света // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2014. Т. 1. № 2 (18). С. 102–108.
9. ПНД Ф 14.1: 2:4.182-02 Методика измерения массовой концентрации Фенолов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости Флюорат-02 МУК 4.1.1263-03. Москва, Люмэкс, 2002. 29 с.

References

1. Gosudarstvennoe sanitarno-jepidemiologicheskoe normirovanie rossijskoj federacii. Gosudarstvennye sanitarno-jepidemiologicheskije pravila i normativy. 2.1.4. Pit'evaja voda i vodosnabzhenie naseleennyh mest. Pit'evaja voda. Gigienicheskie trebovanija k kachestvu vody centralizovannyh sistem pit'evogo vodosnabzhenija. Kontrol' kachestva. Sanitarно-jepidemiologicheskije pravila i normativy. SanPiN 2.1.4.1074-01 [State sanitary-epidemiological rules and norms. 2.1.4.

- Drinking water and supply of populated areas. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Sanitary-epidemiological rules and norms. SanPin 2.1.4.1074-01]. Moscow, Russian Ministry of Health, 2002, 62 p.
2. Gosudarstvennoe sanitarno-jepidemiologicheskoe normirovanie rossijskoj federacii. Gosudarstvennye sanitarno-jepidemiologicheskie pravila i normativy. 2.1.4. Pit'evaja voda i vodosnabzhenie naseleennyh mest. Pit'evaja voda. Gigienicheskie trebovanija k kachestvu vody centralizovannyh sistem pit'evogo vodosnabzhenija. Kontrol' kachestva. Sanitarno-jepidemiologicheskie pravila i normativy. SanPiN 2.1.4.1075-02i [State sanitary-epidemiological rules and norms. 2.1.4. Drinking water and supply of populated areas. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Sanitary-epidemiological rules and norms. SanPin 2.1.4.1075-02]. Moscow, Russian Ministry of Health, 2003, 61 p.
 3. Wang Y., He Y., Li T., Cai J., Luo M., Zhao L. Photocatalytic degradation of methylene blue on $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composites under visible light. *J. Chem. Eng.*, 2012, vol. 189, no. 190, pp. 473–481.
 4. Wang Y., He Y., Li T., Cai J., Luo M., Zhao L. Novel $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$ photocatalyst for methylene blue degradation under visible light irradiation. *J. Catal. Commun.*, 2013, vol. 18, pp. 161–164.
 5. Shan Z. C., Xia Y. J., Yang Y. X., Ding H. M., Huang F. Q Preparation and photocatalytic activity of novel efficient photocatalyst $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$. *J. Mater. Lett.*, 2009, vol. 63, pp. 75–77.
 6. Hu C., Hu X. X., Guo J., Qu J. H. Efficient destruction of pathogenic bacteria with $\text{NiO}/\text{SrBi}_2\text{O}_4$ under visible light irradiation. *J. Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol. 40, pp. 5508–5513.
 7. Shtarev D. S., Shtareva A. V. Photocatalytic degradation of the diesel fuel by using the calcium bismuthate-bismuth oxide photocatalyst composition. *J. Appl. Mech. Mater.*, 2013, vol. 337, pp. 204–208.
 8. Shtarev D. S., Shtareva A. V. Tehnologija kataliticheskoj ochistki stochnyh vod promyshlennyh predpriyatij s primeneniem katalizatorov vidimogo sveta [Technology catalytic wastewater industrial catalysts using visible light]. *Uchenye zapiski Komsomol'skogo-na-Amure gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta* [Scientific notes of Komsomolsk-on-Amur State Technical University], 2014, vol. 1, no. 2 (18), pp. 102–108.
 9. PND F 14.1: 2:4.182-02 Metodika izmerenija massovoj koncentracii Fenolov v probah prirodnyh, pit'evyh i stochnyh vod fluorimetriceskim metodom na analizatore zhidkosti Fljuorat-02 MUK 4.1.1263-03. [PND F 14.1: 2: 4.182-02 technique for measuring the mass concentration of phenol in samples of natural, drinking and waste water fluorimetric method for fluid analyzer Fluorat MUK-02 4.1.1263-03.]. Moscow, Ljumjeks Pub., 2002, 29 p.

Статья поступила 28 августа 2014 г.

© Штарев Д. С., Штарева А. В., Зайцев А. В., 2014