

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ДИКЛОФЕНАКА В СТОЧНЫХ ВОДАХ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ**М.В. Шерстобоева

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [merycher@mail.ru](mailto:merycher@mail.ru)**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DICLOFENAC IN WASTEWATER USING IRON-  
CERAMIC COMPOSITES**M.V. Sherstoboeva

Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. L.N. Skvortsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [merycher@mail.ru](mailto:merycher@mail.ru)

***Abstract.** The photocatalytic degradation of diclofenac in model aqueous solution is investigated. The surface of composites were correlated with photocatalytic activity. Adsorption activity of the composites is related to the presence of surface active sites. The degradation under UV irradiation and photo-Fenton process using iron-ceramic composites is more effective than direct photolysis.*

**Введение.** В последние годы крайне актуальным является проблема загрязнения водных источников во всем мире фармацевтическими препаратами различных групп и их метаболитами. Неконтролируемое поступление лекарственных препаратов в окружающую среду оказывает негативное влияние на человека и гидробиоту, а также приводит к возникновению лекарственной устойчивости патогенных микроорганизмов по отношению к антибактериальным средствам.

В настоящее время растущий практический интерес для устранения стойких растворимых органических веществ (РОВ) наблюдается к применению передовых процессов окисления, основанных на образовании  $\text{HO}^{\bullet}$  радикалов с высокой реакционной способностью. Особую экономическую и экологическую привлекательность в гомо- и гетерогенном катализе имеют Fe-содержащие катализаторы.

Ранее нами было показано [1], что железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитридов бора и кремния являются перспективными для окисления РОВ, поскольку являются источниками железа для возникновения в растворе в присутствии реагентов-активаторов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и др.) фотоактивных каталитических систем (Фентона, ферриоксалатная). Кроме того, они включают в свой состав широкозонные полупроводниковые соединения и проявляют активность в условиях УФ излучения. Наряду с этим композиты имеют ряд достоинств: синтезируются из отходов металлургического производства энергонезатратным методом самораспространяющегося синтеза (СВС) и не приводят к вторичным загрязнениям, а следовательно, к затратам на дополнительную доочистку.

**Цель работы:** оценка эффективности применения металлокерамических композитов для очистки сточных вод, содержащих фармацевтические загрязнители, в частности нестероидные противовоспалительные средства (диклофенак).

**Материалы и методы исследования.** Объект исследования – модельный раствор диклофенака натрия (НДФ); фотокатализаторы – композиционные материалы состава В-N-Fe, Si-N-Fe и сиалон, полученные азотированием ферробора и ферросилиция методом СВС в присутствии различных порообразователей (мочевина, гидрокарбонат аммония). Источник УФ излучения – ртутная лампа высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Содержание НДФ в растворе контролировали спектрофотометрическим методом на приборе СФ-56 (Россия).

Степень фотокаталитической деградации (R, %) органического вещества оценивали по формуле:

$$R = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100\%,$$

где  $A_0$  и  $A$  – оптические плотности исходного раствора НДФ и после УФ излучения соответственно.

**Результаты.** Адсорбционная активность исследуемых композитов по отношению к НДФ сопоставима в пределах погрешности и составляет (25–30) % (табл. 1), что обусловлено близким количеством (0,0002–0,0004 ммоль/г) активных центров с  $pK_a = 4,1$  на их поверхности. Это согласуется с результатами исследования методом спектрофотометрии (рис. 1). Интенсивность характеристических полос поглощения НДФ (250, 276 нм) в спектрах модельного раствора после сорбции в равной степени снижается для всех композитов относительно спектра исходного раствора.

Таблица 1

Результаты световой сорбции диклофенака ( $pK_a=4,15$ )

( $m_{ки} = 100$  мг;  $c_{НДФ} = 25$  мг/л;  $V_{p-pa} = 10$  мл;  $\tau = 15$  мин)

Образец	Фазовый состав	w(Fe), %	Сорбция, %
Сиалон	$Si_3Al_3O_3N_5$ , Fe	1,6 – 2,5	27
ФС45-N	$Si_3N_4$ , Fe, $Fe_xSi_y$	4 – 34	25
Б35	BN, Fe, FeB, $Fe_2B$	5 – 35	31
CrN	CrN, $Cr_2N$	–	30

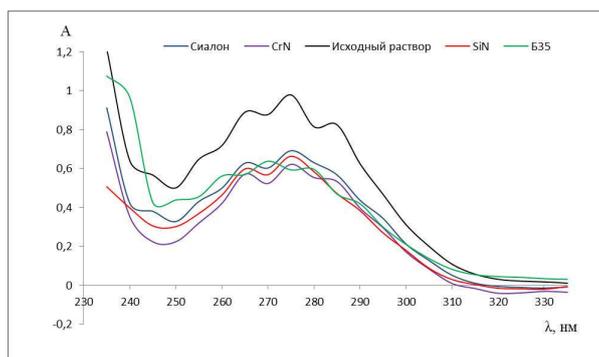


Рис. 1. Спектры поглощения модельных растворов НДФ до и после световой сорбции

( $c_{НДФ} = 25$  мг/л,  $m_{ки} = 100$  мг,  $V_{p-pa} = 10$  мл,  $\tau = 15$  мин)

НДФ поглощает УФ излучение в диапазоне длин волн 200–300 нм с максимумом при 276 нм. Из рис. 2 видно, что НДФ является устойчивым органическим загрязнителем – при воздействии УФ излучения в течение 45 мин разрушается не более 30 % вещества. Поэтому была исследована возможность его каталитического окисления с применением железосодержащих композитов (табл. 2).

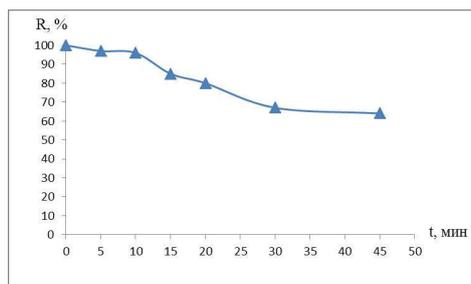
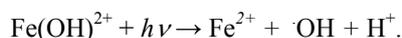


Рис. 2. Степень деградации водного раствора НДФ во времени в условиях УФ излучения

Согласно результатам табл. 2, степень деградации НДФ в условиях УФ излучения в течение 15 мин в присутствии всех исследуемых композитов значительно выше, чем в их отсутствии (15 %, рис. 2). Это указывает на значительную роль фотокаталитического процесса, которая может быть связана как с оптической активностью керамической матрицы, так и с участием фазы металлического железа после её растворения в гомогенном фотокаталитическом процессе с образованием  $\text{OH}$  радикалов [2]:



В присутствии Fe-содержащих композитов и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе образуется система фото-Фентона, эффективно генерирующая  $\cdot\text{OH}$  радикалы вследствие диспропорционирования  $\text{H}_2\text{O}_2$  и способствующая протеканию вторичных фотокаталитических процессов окисления НДФ. Наибольшая деструкция препарата (95 %) наблюдается в условиях системы фото-Фентона с применением образца Б35 на основе нитрида бора благодаря фотоактивности керамической матрицы и наличию большого количества железа.

Таблица 2

Результаты оценки фотокаталитической активности композитов в процессе деградации НДФ

( $C_{\text{НДФ}} = 25 \text{ мг/л}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $m_{\text{кп}} = 100 \text{ мг}$ ,  $V_{\text{р-р}} = 10 \text{ мл}$ ,  $\tau_{(\text{УФ})} = 15 \text{ мин}$ )

Образец	Фазовый состав	w(Fe), %	R, %	
			УФ	УФ/ $\text{H}_2\text{O}_2$
Сиалон	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ , Fe, $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC	1,6 – 2,5	63	80
ФС45-N	$\text{Si}_3\text{N}_4$ , Fe, $\text{Fe}_x\text{Si}_y$	4 – 34	65	65
Б35	BN, Fe, FeB, $\text{Fe}_2\text{B}$	5 – 35	84	95
CrN	CrN, $\text{Cr}_2\text{N}$	-	32	73

**Вывод.** Железосодержащие металлокерамические композиты являются перспективными фотокатализаторами для очистки воды от НДФ. Эффективность процесса фотодеструкции НДФ обусловлена адсорбционной активностью композитов, оптическими свойствами керамической матрицы и участием железа в гомогенном фотокатализе с образованием  $\cdot\text{OH}$  радикалов.

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ №16-03-00635 а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Скворцова Л.Н. Исследование кислотно-основных и сорбционных свойств поверхности металлокерамических композитов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т.90. – №8. – С. 1014–1019.
- Bard W.G., Vaxendale J.H., George P., Hargrave K.R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Transactions of the Faraday Society, vol. 47, pp. 591–616.