

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
(наименование института полностью)
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
(наименование кафедры)
18.04.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки)
«Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза»
(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: **Разработка способа фотокаталитического разложения
органических поллютантов с использованием
наноразмерных частиц оксида цинка**

СТУДЕНТ (КА) Д.А.Улесова _____
(И.О.Фамилия) (личная подпись)

**НАУЧНЫЙ
РУКОВОДИТЕЛЬ** к.х.н., доцент, В.С.Писарева _____
(И.О.Фамилия) (личная подпись)

Руководитель программы д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко _____
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« ___ » _____ 2018 г.

Допустить к защите
заведующий кафедрой д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко _____
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« ___ » _____ 2018 г.

Тольятти 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Природа и механизм фотокаталитических процессов	9
1.2. Фотокатализаторы на основе оксидных полупроводников.....	12
1.3. Проблема очистки производственных стоков от токсичных органических загрязнителей.....	15
1.4. Фотокаталитические реакторы для водоочистки	20
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	31
2.1. Реагенты и оборудование	31
2.2. Методика синтеза наночастиц ZnO	38
2.3. Методика фотокаталитических испытаний	38
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	43
3.1. Получение и исследование фотокатализаторов на основе наночастиц ZnO.....	43
3.2. Фотокаталитическая активность наночастиц оксида цинка в реакциях разложения органических поллютантов.....	45
3.3. Термо- и механообработка наночастиц ZnO.....	74
3.4. Разработка фотореактора для очистки сточных вод от фенола	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ	95
ПРИЛОЖЕНИЕ А	106

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НЧ - наночастицы

ФК – фотокатализ

ФКА – фотокаталитическая активность

4-АБК - 4-аминобензойная кислота (пара-аминобензойная кислота)

МС – метиленовый синий

ШЗЗ – ширина запрещенной зоны

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечается интенсивное развитие исследований в области ФК. Многие гетерогенные фотокаталитические реакции могут протекать под действием солнечного света. Это вызвано желанием человечества использовать энергетические природные ресурсы более рационально.

Фундаментом для современных исследований в области фотокатализа являются работы немецких ученых, в которых описано исследование механизмов каталитических реакций и увеличение активности фотокатализаторов на основе оксидных полупроводниковых материалов под действием электромагнитного излучения.

Ученые, внесшие значительный вклад в развитие науки и накопление знаний в области ФК, на сегодняшний день работают в лабораториях по всему миру: США, Германия, Великобритания, Индия, Китай, Япония, Италия, Франция, Австралия. В России основной вклад в развитие гетерогенного катализа внесли: Ф. Ф. Волькенштейн, В. Б. Казанский, В. В. Крылов, К. И. Замарев, А. Е. Черкашин, В. Н. Пармон и др. Работы японских исследователей, таких как А. Фуиджима и К. Хонда, явились важным этапом в фотокатализе. В 1971 году была открыта реакция фотоллиза воды в присутствии полупроводниковых электродов под действием освещения. С тех пор начались исследования реакций в гетерогенных системах твердое тело - раствор с целью использования солнечного света как одного из альтернативных нетрадиционных источников энергии.

Вода - важный ресурс на Земле, и на сегодняшний день по всему миру ведутся обсуждения по вопросам ее загрязнения органическими, неорганическими, биоактивными веществами и микроорганизмами [1]. Производство и использование синтетических химических продуктов в течение последнего столетия значительно возросло. Эти продукты не разлагаются и наносят вред окружающей среде [2]. Новые технологии очистки воды необходимы для удаления или деградации опасных

загрязнителей в сточных водах. Это позволит очистить водные ресурсы и сделать их пригодными для потребления человеком.

Очистка производственных стоков от растворенных в воде токсичных органических веществ является актуальной задачей на сегодняшний день. Гетерогенный ФК – это современный метод, который может быть применен для разложения органических загрязнителей [3]. Процесс протекает в присутствии фотокатализатора на основе оксидного полупроводникового материала под действием электромагнитного излучения. Активно применяются полупроводниковые материалы на основе оксидов металлов, таких как TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 и т. д. [4]. Наиболее перспективным полупроводником для ФК является ZnO , благодаря своей нетоксичности, химической устойчивости и высокой реакционной способности.

Для очистки сточных вод предлагается использование фотокатализаторов на основе наночастиц, которые за счет своих уникальных свойств будут обладать высокой фотокаталитической активностью по сравнению с коммерческими аналогами.

Проблема доочистки сточных вод до нормативных требований может быть решена, если в технологическую схему очистки внедрить деструктивные, малозатратные, энергосберегающие, не создающие вторичных отходов фотокаталитические технологии, дополняющие традиционные методы очистки. Однако, для этого нужны эффективные фотокатализаторы, работающие в видимом диапазоне солнечного излучения. Поэтому возникает необходимость в разработке, изготовлении, исследовании новых стабильных фотокатализаторов, способных работать под действием видимого диапазона солнечного излучения.

Успешное внедрение процесса ФК в промышленность зависит от его производительности и стоимости. Одной из главных задач в достижении высокой эффективности процесса является грамотный подход к разработке соответствующих конструкций фотокаталитического оборудования.

Существуют пилотные фотокаталитические установки и реакторы, предназначенные для работы с большими объемами водных ресурсов, что доказывает возможность внедрения данного типа оборудования в стандартный процесс промышленного производства.

Целью работы является фотокаталитическое разложение органических поллютантов в водной среде в присутствии фотокатализаторов на основе наноразмерных частиц оксида цинка под действием видимого света.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Анализ литературных источников по теме магистерской диссертации;
2. Получение и исследование фотокатализаторов на основе наночастиц оксида цинка;
3. Изучение фотокаталитической активности наночастиц оксида цинка под действием видимого света в реакциях разложения органических поллютантов, таких как фенол, 4-аминобензойная кислота и краситель метиленовый синий;
4. Исследование влияния термо- и механообработки порошков наночастиц оксида цинка на их фотокаталитическую активность;
5. Разработка фотореактора для очистки сточных вод от фенола.

Объектом и предметом исследования являются фотокатализаторы на основе наночастиц оксида цинка для разложения органических поллютантов под действием видимого света.

Фотокатализаторы получены при взаимодействии цинксодержащей соли с избытком щелочи в растворе этиленгликоля и воды при нагревании и постоянном перемешивании. Изучена фотокаталитическая активность образцов наночастиц ZnO в реакциях разложения фенола, 4-аминобензойной кислоты и красителя метиленового синего для оценки их применимости в очистке сточных вод. С целью изменения фотокаталитической активности наночастиц проведена термо- и механообработка порошков фотокатализаторов.

Научная новизна. В работе получены фотокатализаторы на основе наночастиц ZnO с различными морфологией поверхности и размерами частиц, которые проявляют фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических загрязнителей, таких как фенол, 4-аминобензойная кислота и краситель метиленовый синий, под действием видимого света. Получены данные о влиянии исходной концентрации загрязнителя, времени хранения и повторного использования порошков фотокатализаторов, термо- и механообработки на их фотокаталитическую активность.

На основе полученных экспериментальных данных разработан фотореактор для очистки сточных вод от фенола.

Методы проведения исследования. При выполнении работы проведены анализ литературных источников, эксперименты и обработка полученных результатов с применением современных физико-химических методов анализа. Исследование порошков наночастиц осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии, лазерного анализа размера частиц, энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеноструктурного анализа, дифференциально сканирующей калориметрии. Изучение фотокаталитических реакций проводили методами спектрофлуориметрии, УФ-вид-спектрофотометрии, газовой хроматографии, атомно-абсорбционной спектроскопии.

Научная обоснованность и достоверность. Использование современных физико-химических методов анализа обеспечивает достоверность полученных экспериментальных результатов.

Практическая значимость заключается в получении новых эффективных фотокатализаторов на основе наночастиц ZnO, которые разлагают органические загрязнители под действием видимого света. За счет своей стабильности и повышенной фотокаталитической активности порошки фотокатализаторов могут применяться в установках водоочистки химических, фармацевтических, нефтехимических и др. предприятий.

Научные положения и результаты исследования, выносимые на защиту:

1. Методика получения порошков фотокатализаторов на основе наночастиц ZnO и их исследование;
2. Результаты фотокаталитической активности фотокатализаторов в реакциях разложения органических поллютантов, таких как фенол, 4-аминобензойная кислота и краситель метиленовый синий, под действием видимого света.
3. Результаты термо- и механообработки порошков наночастиц оксида цинка;
4. Фотореактор для очистки сточных вод от фенола с применением фотокатализаторов на основе наночастиц ZnO.

Апробация результатов исследования. Основные результаты магистерской диссертации изложены в тезисах докладов всероссийских и международных конференций и в статье. Список публикаций приведен в приложении (стр. 100).

Личный вклад диссертанта заключается в поиске и анализе литературных источников по теме магистерской диссертации, постановке цели и задач исследования, в проведении лабораторных экспериментов, обработке полученных результатов и формулировке выводов по работе.

Структура и объем диссертации. Магистерская диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, 3 глав, выводов, списка использованных источников. Работа изложена на 100 страницах, содержит 62 рисунка, 11 таблиц, 3 схемы, 107 наименований списка литературы, 1 приложение.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Природа и механизм фотокаталитических процессов

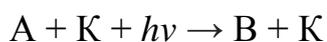
Явление ФК основано на гетерогенных химических реакциях, где свет поглощается фотокатализатором. Этот процесс представляет собой фотохимическое разложение соединений, находящихся на поверхности гетерогенного фотокатализатора под действием излучения. Эти реакции протекают в области поглощения света фотокатализатором, что объясняется отсутствием реакции в темноте или освещении светом определенной длины волны, но без фотокатализатора. Оценка влияния освещения и катализатора позволяет отличить протекание каталитических или фотохимических реакций.

Фотокатализаторы используют энергию излучения для преодоления энергетического барьера реакции и способствуют ускорению фотохимической реакции. Фотокатализаторами являются полупроводниковые материалы, которые обладают электронной проводимостью, способны к фотообразованию продуктов реакции и не изменяются в ходе реакции, например, ZnO, TiO₂, SnO₂, CdO. Основным параметром полупроводника при его использовании в прямом фотокатализе является ШЗЗ (таблица 1) - значение энергии, необходимое для разделения пары электрон-дырка. Для каждого фотокатализатора активным будет свет, содержащий кванты с энергией большей, чем ширина запрещенной зоны [5].

Таблица 1 - Значения ШЗЗ некоторых оксидных полупроводников

Оксид	ШЗЗ, эВ	Длина волны света, нм	Оксид	ШЗЗ, эВ	Длина волны света, нм
SnO ₂	3,9	318	WO ₃	2,8	443
ZnS	3,7	336	CdS	2,5	497
ZnO	3,3	385	Fe ₂ O ₃	2,2	565
TiO ₂	3,0	400	CdO	2,1	590

К гетерогенным фотокаталитическим реакциям относят реакции превращения исходных реагентов А в продукты В под действием квантов света на поверхности фотокатализатора К:



Необходимым условием фотокаталитической реакции является химическая неизменность катализатора К в конце превращения А в продукты В. Фотокатализатор - вещество, которое при поглощении квантов света способно вызывать химические превращения реагентов, многократно вступая с ними в химические взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла реакций. ФК - изменение скорости или возбуждение химической реакции под действием света в присутствии фотокатализаторов.

Активация процессов фотоадсорбции, фотодесорбции, фотокаталитической реакции связана с возбуждением электронов фотокатализатора при поглощении кванта света. Все реакции имеют общие стадии, связанные с миграцией энергии из объема полупроводника к поверхности, рассеиванием энергии электронного возбуждения, образованием и разрушением активных центров на поверхности фотокатализатора. Увеличение концентрации электронов у поверхности способствует возникновению одноэлектронной связи и образованию поверхностных соединений. Возможность перехода электронов из объема на поверхность по зоне проводимости связано с электронным состоянием полупроводника.

Передача оптического возбуждения внутри кристалла характеризуется таким понятием, как экситон. Экситон – это электронно-дырочная пара, перемещающаяся по кристаллу. Его наличие экситона для электронного полупроводника ZnO доказано экспериментальными данными. Мигрирующий электрон или экситон достигает поверхности кристалла, где передается веществу, способному восстанавливаться, например, адсорбированному фенолу. Посторонний восстановитель, например, вода, подвергается фотоокислению и возвращает утраченный электрон кристаллу.

При фотоокислении на оксиде цинка образуется H_2O_2 . Образование перекиси водорода протекает с участием радикалов $\cdot OH$ и $HO_2\cdot$, которые образовались в темноте и адсорбировались на полупроводнике [6].

Фотокаталитическая реакция инициируется, когда ZnO поглощает фотон УФ или видимого света (рисунок 1) [7].

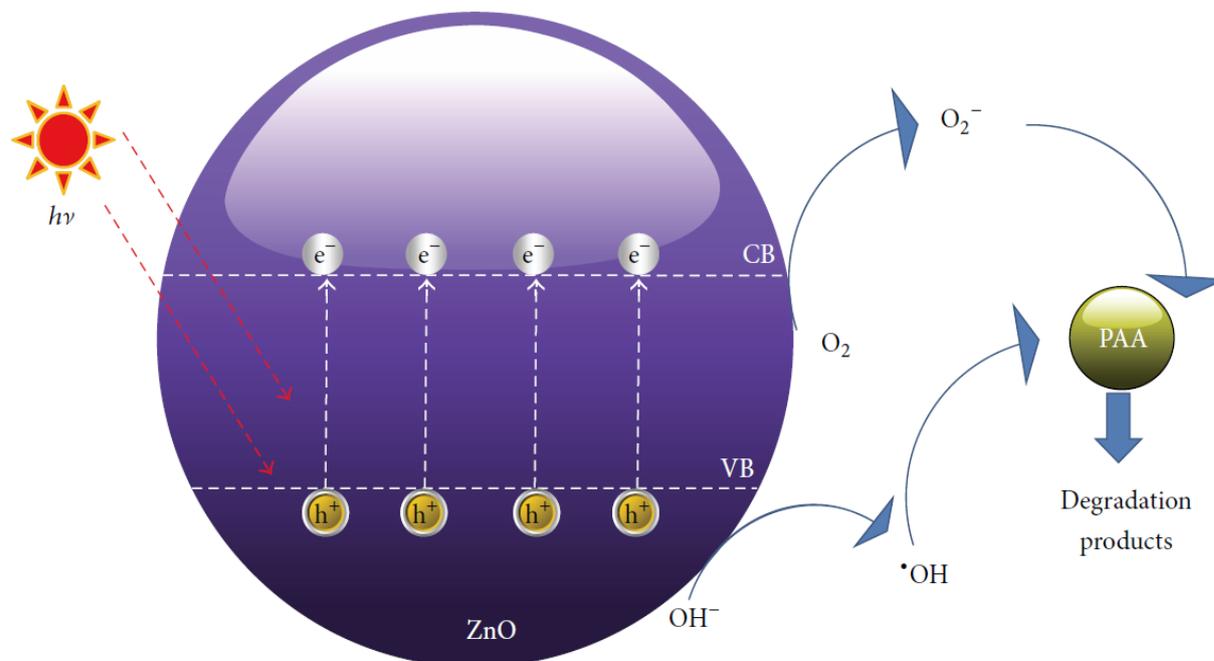
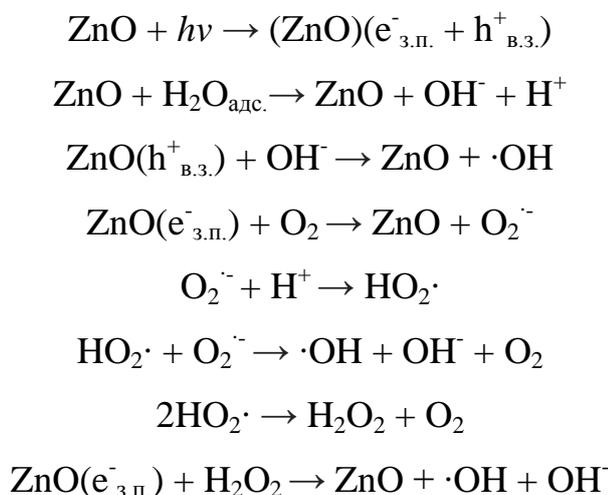


Рисунок 1 – Схема фотокаталитического процесса на примере ZnO

При поглощении света электроны валентной зоны перемещаются в зону проводимости, в результате чего в валентной зоне формируется положительная дырка ($h^+_{в.з.}$). Фотогенерируемые дырки и электроны способны индуцировать окислительно-восстановительную реакцию органических молекул. Быстрая рекомбинация электронно-дырочных пар, которая рассеивается в виде тепла, будет замедлять фотокаталитический процесс разложения. Наличие кислорода в водном растворе способствует образованию супероксидрадикалов $O_2^{\cdot-}$, которые при протонировании дают гидропероксил радикалы $HO_2\cdot$. Супероксид- и гидропероксил радикалы выступают в качестве акцепторов электронов из зоны проводимости ZnO , что замедляет процесс рекомбинации. Супероксид- и гидроксил- радикалы

реагируют с органической молекулой с образованием продуктов окисления (схема 1) [7].

Схема 1.



органическая молекула + O_2^- или $\cdot\text{OH}$ → продукты разложения

ФКА катализатора можно повысить путем введения в решетку полупроводника ионы других металлов. Наибольшей активностью будут обладать активные центры, которые содержат один ион постороннего металла. Активный центр, вероятно, имеет биполярную структуру и состоит из иона активатора, который нарушает структуру решетки, и зоны этого дефекта, которая содержит избыток зарядов ионов, активирующих полупроводник.

1.2. Фотокатализаторы на основе оксидных полупроводников

В последние годы значительное внимание уделяется получению материалов, обладающих уникальными свойствами. На протяжении многих лет было разработано большое количество полупроводников, используемых в качестве фотокатализаторов. Гетерогенный катализ с использованием ZnO, TiO₂, WO₃, SnO₂, ZrO₂, CeO₂, CdS и ZnS в качестве фотокатализаторов в присутствии УФ или видимого света применяют для минерализации токсичных загрязняющих веществ точных вод. Среди различных

полупроводников TiO_2 считается лучшим фотокатализатором и широко используется для детоксикации воды от ряда органических загрязнителей [8-10]. Однако использование TiO_2 является неэкономичным для крупномасштабных производств по очистке воды. Поэтому возникла необходимость найти альтернативу TiO_2 . Была изучена ФКА различных полупроводников, таких как SnO_2 , ZrO_2 , CdS и ZnO [11-13]. Выяснилось, что ZnO является подходящей альтернативой TiO_2 , так как его механизм фотодегradации аналогичен TiO_2 [14,15]. Они проявляют себя как эффективные катализаторы деградации органических загрязнителей под действием электромагнитного излучения и обладают более высокой ФКА, чем коммерческие аналоги.

Микро- и наномасштабные структуры на основе оксида цинка привлекают к себе пристальное внимание благодаря их оптическим, электронным и физико-химическим свойствам поверхности, а также их реакционной способности. ZnO представляет собой более эффективный катализатор, поскольку при детоксикации воды он более эффективно генерирует H_2O_2 [16], имеет высокую скорость реакции и минерализации [17]. Кроме того, он характеризуется большим количеством активных сайтов с высокой реакционной способностью поверхности [18].

Было обнаружено, что ZnO является подходящей альтернативой TiO_2 при фотодегradации пестицида карбетамида и гербицида триклопира [19,20], при фотокаталитическом окислении сточных вод целлюлозной фабрики [21], 2-фенилфенола [10] и фенола [22]. Лизама и др. [23] обнаружили, что ZnO более эффективен как фотокатализатор в реакции разложения метиленового синего, чем TiO_2 [21]. Данешвар и др. [24] обнаружили, что ZnO более эффективен как фотокатализатор в реакции разложения кислотного красного [16].

Использование наноматериалов в различных областях, таких как катализ, медицина имеет огромное значение [25-27]. Оксид цинка является перспективным материалом, представляющим особый интерес. НЧ ZnO

нетоксичны и химически устойчивы при воздействии высоких температур и обладают высокой реакционной способностью в фотокаталитическом окислении. ZnO представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ, характеризуется эффективной ФКА, а также является биозащищенным и биосовместимым материалом.

Для улучшения фотокаталитических характеристик наноразмерного оксида цинка можно провести модификацию структурных, морфологических, оптических и поверхностных свойств.

Увеличение ФКА наноразмерного ZnO может быть достигнута его модификацией [28] или допированием материала переходными металлами или редкоземельными элементами [29,30].

Лантаноиды известны своей способностью захватывать электроны, что может эффективно уменьшить рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар. Зонгетал обнаружил, что допированный золотом ZnO показал более высокую ФКА, чем чистый ZnO в реакции фотодеградации метилового оранжевого под действием УФ-излучения [31]. Ананданетал установил, что ФКА легированного лантаном ZnO намного выше, чем у свободного. Более того, лантано-допированные ZnO-фотокатализаторы требуют более короткого времени облучения для полной минерализации, чем чистый ZnO [32].

В ряде статей [33,34-36] описана способность допирующего агента висмута уменьшать ширину запрещенной зоны полупроводников, сдвигая край адсорбции чистого полупроводника, что ведет к изменению скорости разделения фотоиндуцированных носителей заряда.

ZnO - один из самых важных многофункциональных полупроводниковых материалов, который применяется в электронике, оптике и фотонике [37]. На сегодняшний день активно применяется в ФК, бактериальных материалах, датчиках и в чувствительных к красителям солнечных элементах. Кроме того, обладает превосходными оптическими, электрическими, механическими и химическими свойствами [38].

Гетерогенный ФК на полупроводниковых материалах в очистке воды привлекает внимание исследователей и предприятия, которые занимаются данной проблемой. Это связано с тем, что в результате реакции образуются нетоксичные минеральные продукты, а установки и оборудование не требуют больших материальных затрат.

1.3. Проблема очистки производственных стоков от токсичных органических загрязнителей

В последние годы большое внимание уделяется очистке сточных вод предприятий от токсичных органических соединений. Большое количество загрязнителей устойчиво к традиционным методам очистки. Обычные методы очистки сточных вод, такие как химические, механические и биологические не всегда пригодны для очистки сточных вод средней и высокой концентрации загрязняющих веществ. Они не позволяют снизить их концентрацию до предельно допустимых значений, не эффективны при довольно высоких или низких концентрациях [39]. Поэтому необходимы технологии, дополняющие традиционные способы очистки производственных стоков.

Опасные органические соединения, образующиеся в промышленных процессах, содержатся в покрытиях, красках, полимерных смолах, пестицидах, в продуктах переработки косметического, пищевого, текстильного, угольного, нефтяного, нефтехимического производств, где сбрасываются в сточные воды.

Современные исследования направлены на разработку передовых технологий для доочистки сточных вод, которые представляют собой методы, основанные на фотогенерации высокорекреационных свободных радикалов, которые участвуют в фотодеградации стойких загрязнителей.

Гетерогенный ФК стал одним из перспективных методов очистки за последние два десятилетия благодаря эффективному неселективному

разложению органических поллютантов с образованием нетоксичных продуктов.

Существуют работы, которые посвящены разработке инновационных технологий и материалов для очистки сточных вод. Для очистки сточных вод используют фотокатализаторы на основе НЧ с определенными размером, структурой и морфологией поверхности [41]. В фотокаталитическом процессе используются неорганические НЧ в диапазоне размеров 1-100 нм, такие как полупроводниковые НЧ, которые обладают электронными и оптическими свойствами [42, 43].

Чтобы уменьшить затраты, связанные с очисткой сточных вод, солнечный свет рассматривается как свободный источник энергии для процессов ФК со спектром 4-5% УФ и 43-46% видимой области [44-47]. Современные исследования направлены на использование переходных металлов в качестве допирующих агентов для сдвига оптического поглощения в сторону видимой области [48,49].

За последние несколько десятилетий произошли значительные изменения в области фотокаталитических реакций, особенно в процессах обработки сточных вод, содержащих высокотоксичные и огнеупорные химические вещества. Загрязняющие вещества, такие как фенол, крезолы и некоторые другие сильные кислоты не могут разрушаться с использованием первичных и вторичных методов очистки сточных вод. Поэтому возникает необходимость во внедрении дополнительных третичных методов очистки. Фотокаталитическое окисление может быть успешно применено в процессах разложения многих органических соединений. Различные соединения, такие как хлорфенолы, нитрофенолы, трихлорэтилена и толуол полностью разлагаются с применением фотокаталитических технологий в присутствии ультрафиолетового излучения [50-52]. Кислоты, такие как салициловая и коричневая, красители и различные биоактивные пестициды также могут участвовать в фотокаталитических реакциях [53,54].

В результате жизнедеятельности человека наблюдается экспоненциальное увеличение концентрации загрязнителей по всему миру [55,56]. Некоторые токсичные загрязнители характеризуются длительным периодом разложения, например, о-толуидин, который является одним из веществ, признанных всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) с высокими генотоксичными и канцерогенными свойствами для человека [57,58], опасным для животных и окружающей среды [59,60]. Мониторинг и снижение его концентрации стало фундаментальной темой исследования, с целью обеспечения максимального уровня воздействия на людей и снижения рисков, связанных с его высвобождением.

Применение ФК наиболее перспективно в доочистке питьевой воды от органических загрязнителей с низкими значениями ПДК. Ранее особое значение уделялось деградации хлорсодержащих органических веществ. Их присутствие в водопроводной воде объясняется ее хлорированием. Исследования показали, что многие хлорзамещенные углеводороды могут быть причиной развития раковых заболеваний.

К настоящему времени ведутся активные исследования в области использования фотокаталитических процессов для минерализации и полного разложения органических загрязнителей воды, таких как нитробензол, анилин, этилендиамин, алифатические спирты, красители, 2-этокси-, 2-бутоксиметанол, ацетон, этилацетат, 2-нафтол, бензойная, уксусная, муравьиная, щавелевая, салициловая, пропионовая, хлоруксусная кислоты.

Еще один класс загрязнителей – это красители. Красители имеют различные применения в целлюлозно-бумажной, текстильной, косметической, фармацевтической, электронной промышленности, в производстве пластмасс [61]. Красители являются небиоразлагаемыми соединениями [62]. Общие методы, используемые для удаления красителей, включают химические, физические и биологические процессы [63], но являются неэффективными, поскольку эти соединения имеют высокие молекулярные массы и биохимическую стабильность (ароматические кольца)

[64,65]. Эта характеристика подразумевает использование нетрадиционных методов [66]. Адсорбционные процессы с использованием активированного угля для устранения загрязнений имеют то преимущество, что очень просты в использовании, но дорогостоящие [67]. Некоторые из основных недостатков физических методов, таких как коагуляция, осаждение и адсорбция, ведут к образованию токсичных побочных продуктов. Химические методы также являются дорогостоящими.

Еще одной опасной группой органических загрязнителей с низкими ПДК являются фенолы. Исследованию фотокаталитического разложения этих веществ уделяется особое внимание. Хлорофенолы являются широко известными загрязнителями окружающей среды в виду их высокой токсичности. Заражение хлорированными соединениями в настоящее время является одной из самых серьезных экологических проблем. Они составляют важнейшую группу токсичных небиodeградируемых соединений [68]. Хлорфенолы используются как гербициды и фунгициды, их содержание превышено в стоках бумажной промышленности. Например, 2-хлорфенол используется в пестицидах, гербицидах и консервантах для древесины [69]. В частности, 2-хлорфенол отмечен в EPA США как основной загрязнитель [70].

Большинство фенолов являются токсичными веществами, некоторые из них классифицируются как опасные отходы, а некоторые из них канцерогены [71]. Прямое или косвенное воздействие некоторых фенольных соединений, а именно, бисфенола, β - эстрадиола, этинилэстрадиола, алкилфенолов, диэтилстильбестрола, эстрогена, резорцина и др., которые могут влиять на биологические функции живых организмов, регулируемые эндокринной системой [72]. Подразумевается, что эти соединения приводят к увеличению частоты возникновения онкологических заболеваний, репродуктивным нарушениям и аномалиям развития, что привлекло внимание ученых в США, Европе и Азии [39,40].

Резорцинол используется в производстве клеев, красителей и в качестве компонента в фармацевтических препаратах для местного

применения и лечения кожных заболеваний. Поэтому промышленные сточные воды содержат резорцин как одно из опасных соединений, которое может быть устранено с помощью эффективной методики [73].

Многие фенольные соединения обычно используются в качестве растворителей или реагентов в промышленных процессах, и поэтому являются распространенными загрязнителями в промышленных сточных водах [74,75]. В течение последних нескольких лет ведутся исследования в области фотокаталитического разложения фенольных соединений в присутствии суспензий полупроводниковых материалов [76-79].

Поиск эффективного и экономичного метода очистки сточных вод, содержащих хлорфенолы, в настоящее время является актуальной задачей. ФК стал одной из наиболее перспективных технологий по разложению органических загрязнений до нетоксичных соединений за последнее десятилетие.

Традиционные методы очистки сточных вод для удаления загрязнителей окружающей среды включают адсорбцию активированным углем, химическое окисление и биологическое переваривание. Есть ограничения и недостатки каждого из этих методов. Например, адсорбция активированным углем включает фазовый перенос загрязняющих веществ, но не включает разложение, что может вызвать дальнейшее загрязнение [80]. Химическое окисление не может полностью минерализовать все органические вещества и применяется только для удаления загрязнителей, которые присутствуют в высоких концентрациях [81]. Биологическая обработка характеризуется медленной скоростью реакции и имеет недостатки из-за требований в утилизации активного ила и контроля pH среды и температуры [82].

ФК - это современный процесс окисления и считается наиболее привлекательным процессом благодаря своим повышенным окислительным возможностям, низкой стоимости и химической стабильности [83]. Некоторые преимущества фотокаталитических процессов включают:

1. быстрая фотодеградация загрязняющих веществ;
2. отсутствие образования высокомолекулярных соединений, таких как полициклические соединения;
3. простое аппаратное оформление для фотокаталитических процессов;
4. высокоэффективное окисление при более низких концентрациях загрязняющих веществ [84].

1.4. Фотокаталитические реакторы для водоочистки

Фотореактор – это аппарат, предназначенный для проведения фотокаталитических реакций, которые сопровождаются процессами массо- и теплообмена. Конструктивные и типовые особенности фотохимических реакторов влияют на эффективность их работы и безопасность в эксплуатации.

Для более глубокого протекания реакции и увеличения степени превращения вещества, необходимо, чтобы фотоны света, принимающие участие в реакции, активно поглощались органическим соединением, находящимся в растворе. Подбор источника с максимальной энергией излучения осуществляют после изучения основных полос поглощения в спектрах исходных реагентов и растворителя, в котором будет протекать фотохимическая реакция. Необходимым условием для оптимизации реакции ФК является совпадение длин волн полос поглощения веществ и источника излучения. В результате поглощения светового потока происходит значительное выделение тепла, которое может привести к локальному повышению температуры. Следовательно, возникает необходимость в эффективном перемешивании реакционной смеси и в отводе избытка тепла [85].

Существуют следующие типы фотореакторов:

1. *фотохимические иммерсионные реакторы* – это реакторы, где источник излучения погружен в емкость с раствором. Такие реакторы отличаются высокой эффективностью за счет полного использования излучения источника света. Корпус погружной лампы находится в контакте с реакционной смесью, поэтому необходимо регулировать температурный режим и постоянно поддерживать интенсивное перемешивание. Реактор представляет собой полый цилиндр, и перемешивание всей реакционной массы осуществляют с помощью магнитной мешалки и подачей струи газа в нижней части реактора. Схема фотореактора такого типа представлена на рисунке 2.

Излучатель **1** погружают в сосуды цилиндрической формы, один из которых **2** выполняет функцию охлаждающей рубашки, а **3** – фотохимического реактора. Охлаждающая рубашка предотвращает контакт нагретой поверхности излучателя с поверхностью фотореактора и максимально охлаждает ближайший слой реакционной массы. Лампы высокой мощности могут оборудоваться воздушным или водяным охлаждением для отвода тепла. Вместо охлаждающей воды в рубашку **2** из термостата можно подавать окрашенный раствор, который будет выполнять функции хладагента и цветного светофильтра для пропускания света определенного диапазона длин волн.

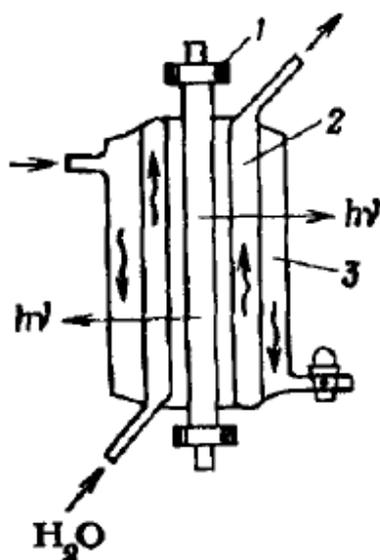


Рисунок 2 - Фотореактор для ртутной лампы: 1 – лампа; 2 – охлаждающая рубашка; 3 – фотохимический реактор [86]

2. *низкотемпературные иммерсионные фотохимические реакторы* – используются в случае фотохимических реакций, которые необходимо проводить при низких температурах. Поддержание и контроль низкой температуры осуществляют путем помещения иммерсионного фотореактора в сосуд со смесью льда, воды и этиленгликоля или в сосуд Дьюара с сухим льдом. На рисунке 3 представлен промышленный иммерсионный низкотемпературный реактора для облучения реагентов [87].

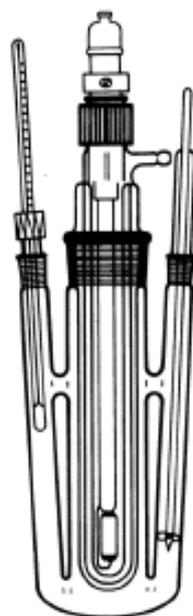


Рисунок 3 – Фотореактор для облучения реагентов при низких температурах

3. *проточные реакторы* – в реакторах данного типа осуществляется эффективное перемешивание и постоянное обновление реагирующего слоя за счет рециркуляции реакционной смеси. Рециркуляция позволяет быстро проводить минерализацию и привести к образованию небольшого количества неразложившегося токсичного продукта [88]. Наиболее эффективно проточные фотореакторы работают при малых концентрациях растворенных органических веществ.

Лабораторная установка проточного кольцевого реактора представлена на рисунке 4. В схему входят системы контроля и регистрации уменьшения концентрации токсичных веществ после УФ-облучения 6. С помощью спектрометра регистрируются спектры поглощения и флуоресценции, по которым можно судить о протекающих процессах. В реакторе есть две эксилампы: KгCl*эксилампа с длиной волны излучения 222 нм, ХеCl*эксилампа с длиной волны 308 нм. Для сбора CO₂, образовавшегося в результате глубокого окисления вещества, имеется стеклянный сосуд 7. Энергопотребление фотореактора не превышает 100 Вт [86].

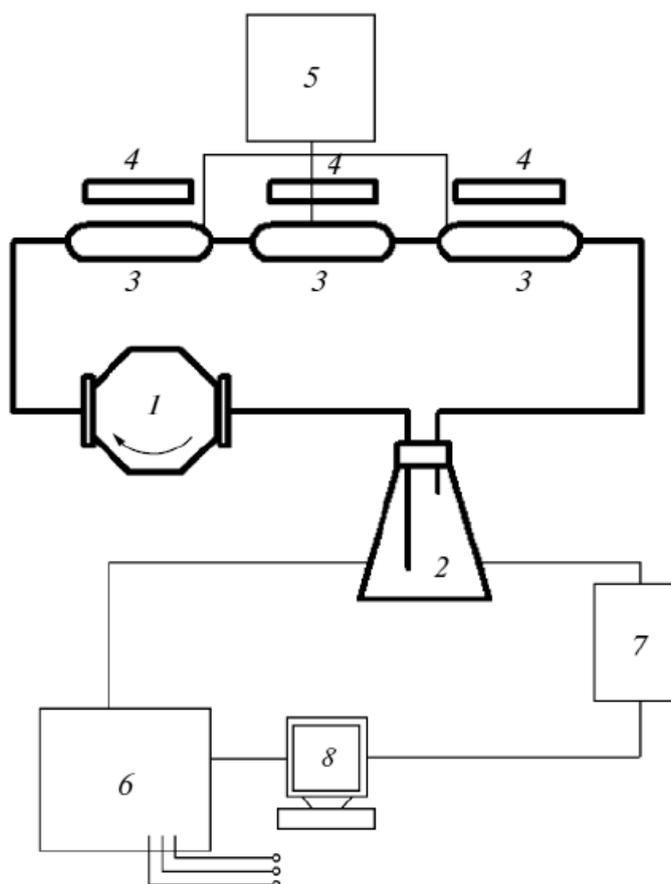


Рисунок 4 - Схема проточного реактора:

1 – перистальтический насос; 2 – стеклянный сосуд с исследуемым раствором; 3 – эксилампы; 4 – вентиляторы; 5 – блок питания эксиламп; 6 – система диагностики; 7 – сосуд для сбора CO_2 ; 8 – компьютер [85]

4. *фотохимические реакторы, работающие по принципу падающей пленки* – применяют для борьбы с образующимися пленками или слоями фотопродуктов, которые поглощают или рассеивают свет и могут значительно уменьшать выход фотореакции.

Реакторы с внутренней стенкой и без нее изображены на рисунке 5. Аппараты работают с вертикально установленным источником излучения иммерсионного или внутреннего флуоресцентного типа. Реакционная смесь со дна фотореактора перекачивается в верхний отсек, откуда падает вниз вдоль стенок в виде жидкой пленки. Для предотвращения адгезию промежуточных продуктов фотореакций на внутренних стенках реакторов, на стенки наносят тонкий слой силиконового покрытия. Кроме того, фотохимические реакторы,

работающие на принципе падающей пленки, предназначены для облучения малых объемов реагентов или концентрированных растворов, в которых излучение может проникать только на глубину 1 мм. Реакционная смесь накачивается в реактор из специального резервуара через стеклянную форсунку, а затем тонкая пленка жидкости под действием силы тяжести падает вниз вдоль полых стенок сосуда из кварца или боросиликатного стекла. Внутри сосуда установлена ртутная лампа низкого давления, люминесцентная лампа или другая лампа, которая обеспечивает равномерное освещение падающей пленки. Концентрацию исходного вещества нужно выбирать таким образом, чтобы в тонком слое происходило полное поглощение излучения.

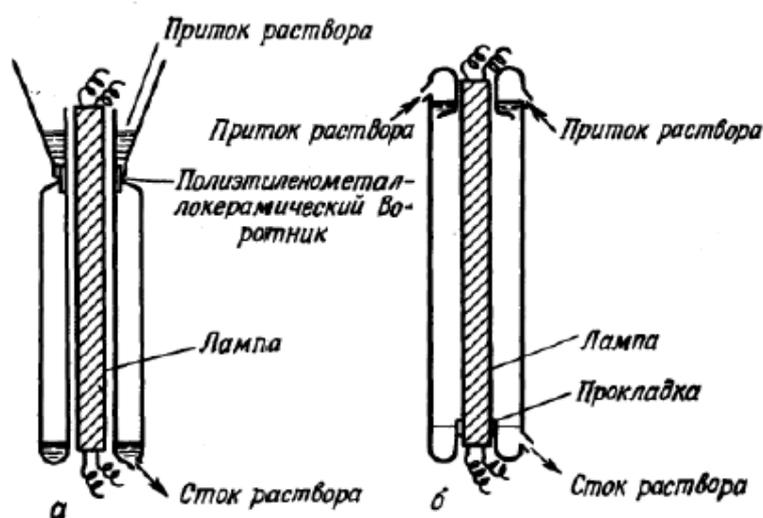


Рисунок 5 - Фотохимические реакторы с флуоресцентными лампами:

(а) с внутренней стенкой, (б) без внутренней стенки [89]

Для глубокого окисления органических соединений сточных вод в присутствии газа-окислителя может быть использовано следующее устройство (рисунок б) [90]. Фотореактор – цилиндрическая емкость **1**, по центру расположен источник УФ-излучения **3** в кварцевой ампуле **2**. Под ампулой установлено газораспределительное устройство **4**. Вода вводится

через патрубок **9**. Озоно-воздушная смесь подводится через патрубок **8** в **4**. Воздушная смесь из распределителя **4** выходит в виде пузырьков и аэрирует воду вокруг **2**. Через патрубок **11** идет вывод воздуха из реактора. Очищенная вода выводится через патрубок **10**.

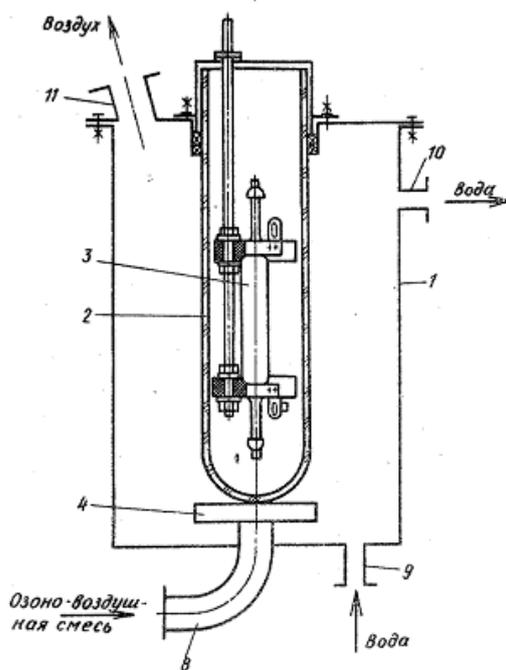


Рисунок 6 – Фотореактор с использованием газа-носителя

В патенте [91] описано изобретение, которое служит для очистки природного газа, нефти, нефтепродуктов и воды от серных соединений и органических примесей под действием ультрафиолетового излучения. Реактор для диссоциации примесей при очистке газов и жидкостей содержит патрубки для ввода вещества и вывода продуктов диссоциации, источник плазмы и ультрафиолетового излучения (рисунок 7). Вещество попадает в реакционную камеру фотореактора **5**. Горючий газ и воздух поступают в камеру сгорания **2** баллистического плазмотрона **1** перед поршнем **4**. Рабочий газ подают в трубу **3** между сопловым узлом **6** и поршнем **4**. Затем включают зажигание и приводят в движение **4**. Рабочий газ через **6** самотеком поступает в технологическую камеру **7** фотореактора, где происходит его

облучение. После диссоциации продукты разложения выводят из камеры 8 через патрубок 10.

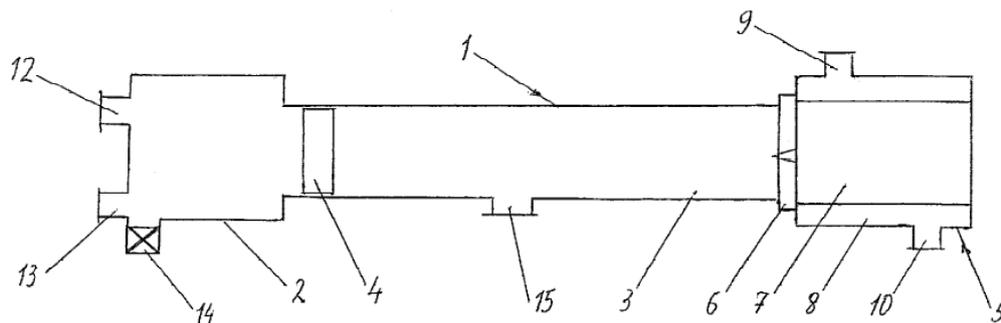


Рисунок 7 – Фотореактор с баллистическим плазмотроном

Для проведения фотохимических реакций можно использовать изобретение [92]. Конструкция фотореактора включает в себя корпус 1 с рубашкой 2, мешалку 3, патрубки для ввода реакционной смеси 4, место вывода продуктов реакции 5. Для подвода световой энергии служит устройство 6 (рисунок 8).

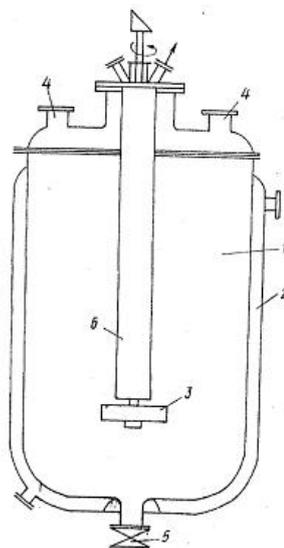


Рисунок 8 – Фотореактор для проведения фотохимических реакций

В работе [93] описан проточный фотореактор барьерного разряда, предназначенный для ультрафиолетового облучения жидкостей и газов. В фотореакторе область разряда и реакционная среда функционально совмещены в едином объеме колбы эксилампы. Конструкция фотореактора

представлена на рисунке 9. Фотореактор представляет собой две коаксиально расположенные кварцевые трубки, представляющие собой диэлектрические барьеры 4. На внешнюю и внутреннюю поверхность трубки нанесены алюминиевые слои, служащие электродами 3 и отражателями УФ-излучения. Канал прокачки реакционной среды проходит через разрядный промежуток 1, изготовленный из кварцевой трубки 2. Прокачка среды реализуется через патрубки 5.

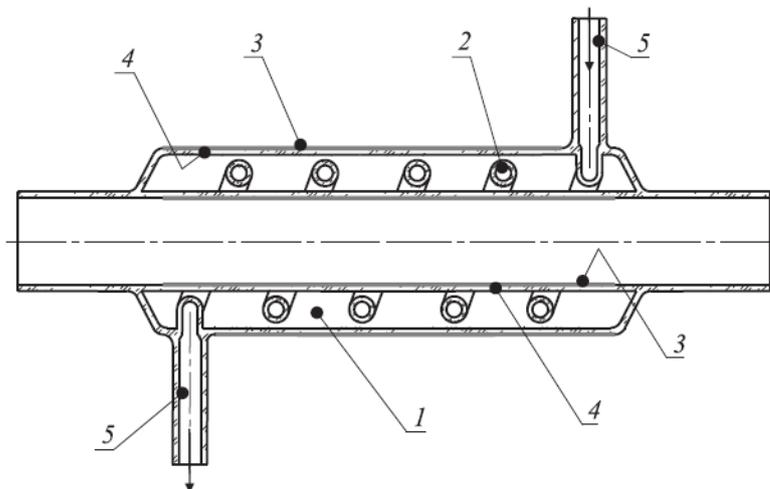


Рисунок 9 – Проточный УФ-реактор барьерного разряда

Был проведен ряд фотохимических экспериментов для реакции разложения уксусной кислоты до $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ под действием излучения эксиплекса KrCl при 222 нм. Первый эксперимент заключался в облучении эксиплексом барьерного разряда с известной интенсивностью УФ-излучения (рисунок 10, а). Второй эксперимент проводился в фотореакторе №1 с отражающей внутренней алюминиевой фольгой и полупрозрачной внешней стальной спиралью (рисунок 10, б). Последний эксперимент протекал в фотореакторе №2 с отражающей внутренней алюминиевой фольгой и внешней алюминиевой пленкой (рисунок 10, в).

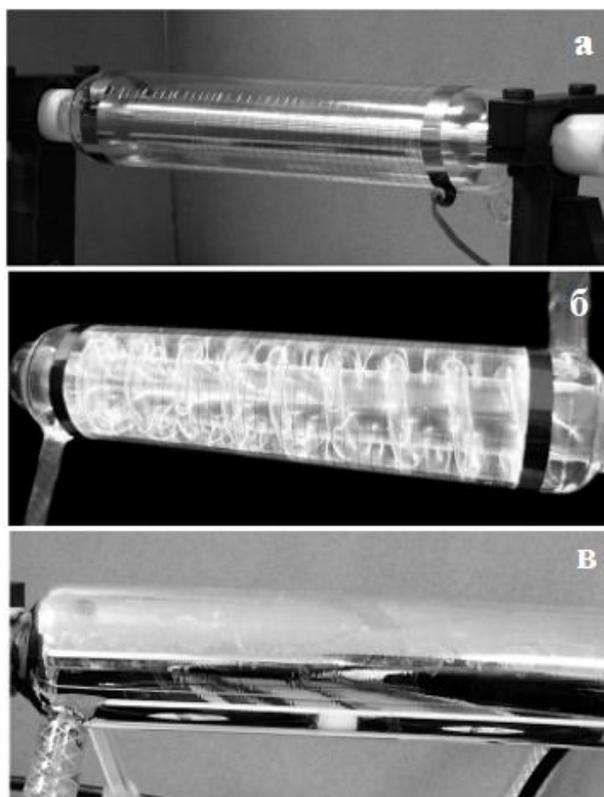


Рисунок 10 – а) эксилампа, б) фотореактор №1, в) фотореактор №2

На сегодняшний день ведутся разработки фотореакторов, которые использовали бы энергию солнечного света для обеззараживания воды.

Фотореактор с параболическим солнечным коллектором показан на рисунке 11 (А). Она состоит из нескольких коллекторов, бака и насоса. Каждый коллектор состоит из 8 последовательно установленных стеклянных труб. В начале эксперимента химические вещества добавляются в резервуар и смешиваются путем рециркуляции воды до достижения адсорбционного равновесия в системе. Затем крышки снимаются с коллекторов для начала проведения процесса ФК. Солнечный фотореактор ШАГ (STEP), представленный на рисунке 11 (В), состоит из прямоугольного сосуда в форме лестницы из 21 ступени. Фотокатализатор закреплен на подложке. Фотореактор покрыт стеклянным листом для ограничения испарения воды. Крышки снимаются с коллекторов для начала проведения процесса ФК.

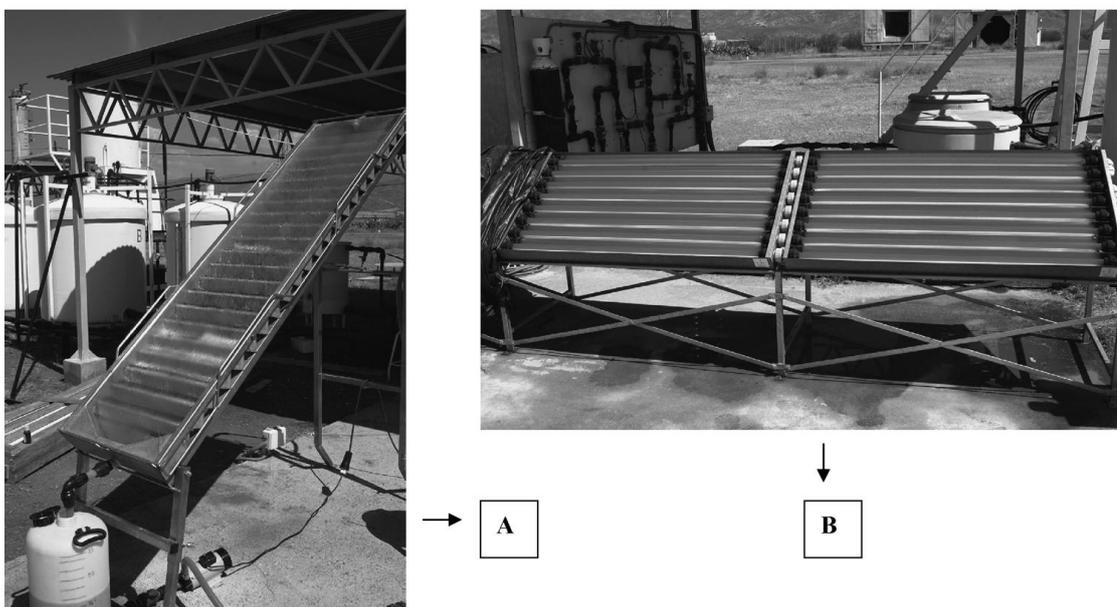
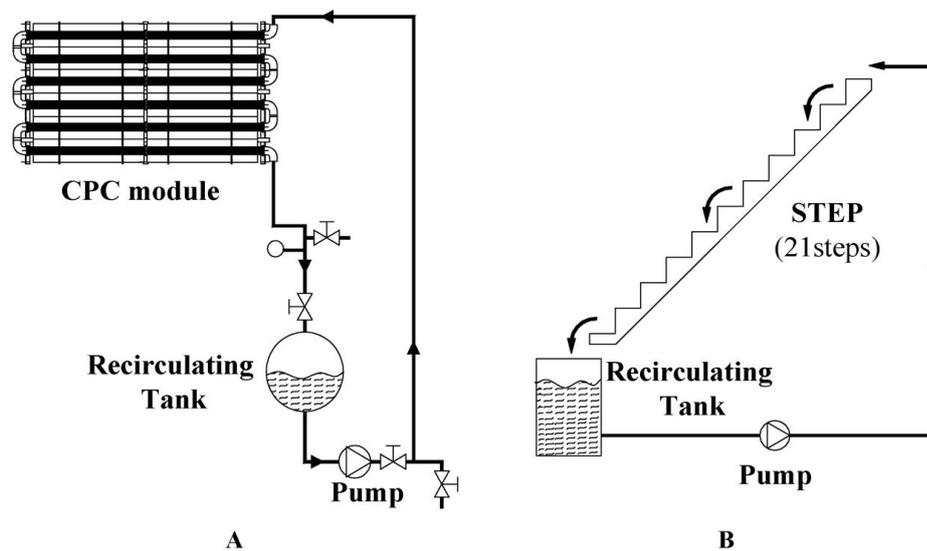


Рисунок 11 - Схемы и фотографии пилотных фотореакторов: (А) с параболическим солнечным коллектором; (В) фотореактор ШАГ [94,95]

Профессор Д. Оллис провел сравнительный анализ установок очистки воды при незначительном уровне загрязнения для озонирования, УФ-озонирования, сорбции на активированном угле, ФК. Наиболее дешевой является очистка воды, основанная на принципе ФК и сорбции. Стоимость единицы воды, очищенной первым способом, незначительно выше, чем во втором. При увеличении мощности установок эта разница стремится к нулю [83].

Таким образом, гетерогенный ФК является перспективным методом, который наряду с существующими технологиями очистки можно применять для детоксикации сточных вод от органических загрязнителей.

В качестве фотокатализаторов используют оксидные полупроводниковые материалы. Под действием электромагнитного излучения на их поверхности происходит генерация высокореакционных свободных радикалов, которые участвуют в фоторазложении органических загрязнителей. Осуществление процесса ФК под действием видимого света позволит сделать деструктивную технологию дешевой и безопасной.

Оксид цинка обладает рядом преимуществ для применения его в качестве фотокатализатора. Полученные на его основе наноразмерные частицы, вероятно, будут проявлять более высокую ФКА, а улучшение свойств НЧ можно достигать путем их модификации.

На сегодняшний день одним из приоритетных направлений является создание и совершенствование реакторов для проведения фотокаталитических процессов. Использование в качестве источника энергии солнечного излучения видимого диапазона позволит сделать технологию фотокаталитической водоочистки эффективной и энергоемкой.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты и оборудование

В работе использовались цинк уксуснокислый 2-водный (Вектон, х.ч), цинк азотнокислый 6-водный (Вектон, х.ч), цинк хлористый б/водный (ЛенРеактив, цинк окись 99.5% (НеваРеактив, х.ч), 25%-ный аммиак водный (Сигма Тек, ч.д.а), этиленгликоль (ЭКОС-1, х.ч), глюкоза моногидрат (Франция), КОН (Нефтегазхимкомплект, х.ч), NaOH (БСК, ч.д.а), фенол (РеаХим, ч.д.а.), 4-аминобензойная кислота (СоюзХимПром), метиленовый голубой (метиленовый синий) $ZnCl_2$ краситель (НеваРеактив, Испания).

Морфологию поверхности НЧ регистрировали на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SIGMA, в качестве подложки - пластинки SiO_2 . Распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного анализатора Sald 2300. Для расчета ширины запрещенной зоны использовали спектрофотометр с интегрирующей сферой Shimadzu UV-2600, в качестве базового образца таблетка борной кислоты. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрометре EDX8000. Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли на приборе Shimadzu XRD-7000S. Диаграммы ДСК снимали на дифференциальном сканирующем калориметре X-DSC7000 в режиме нагрева. УФ-вид-спектры регистрировали для водных растворов на спектрофотометре ПЭ-5400УФ в кварцевых кюветах с шириной: 1, 5, 10 см. ИК-спектры образцов снимали в таблетках с KBr на IRTracer-100 Fourier transform infrared Shimadzu. Изменение концентрации веществ фиксировали для водных растворов на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 в кварцевой кювете с шириной 1 см. Хроматограммы для растворов после фотореакции получены на GCMS-QP2010 Ultra Gaschromatograph Mass-spectrometer Shimadzu: mV, эВ 70. Определение содержания цинка в растворе определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Shimadzu AA-7000. Центрифугирование

проводили на центрифуге OHAUS Frontier 5706, при 6000 об/мин. Термообработку порошков осуществляли в муфельной печи SNOL, а механообработку порошков - в планетарной шаровой мельнице PM 100 при 350 об/мин в присутствии 5 сферических циркониевых тел.

Рассмотрим физико-химические методы анализа и аппаратное оформление, которые использовались в работе для исследований.

Электронная микроскопия

Zeiss SIGMA (рисунок 12) – прибор позволяет исследовать морфологию поверхности материалов с получением изображения высокого разрешения в присутствии потока электронов и изучать их структуру на макромолекулярном уровне.



Рисунок 12 - Сканирующий электронный микроскоп *Zeiss SIGMA*

Дифракционный анализ размера частиц

Sald 2300 (рисунок 13) – позволяет проводить регистрацию оптического излучения, рассеянного частицами, под разными углами. Лазерное излучение обрабатывается в детекторе и по зависимости интенсивность рассеянного излучения от угла рассеяния рассчитывается распределение частиц по размерам. Системы пробоподготовки состоят из

блоков для сухих образцов и для ультразвукового или механического диспергирования образцов в жидкости.



Рисунок 13 - Лазерный дифракционный анализатор *Sald 2300*

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальный сканирующий калориметр *X-DSC7000* (рисунок 14) позволяет оценить разницу тепловых потоков анализируемого и эталонного образцов, благодаря чему можно определить характер протекающих процессов и свойства материала.



Рисунок 14 - Дифференциальный сканирующий калориметр *X-DSC7000*

Рентгеноструктурный анализ

Shimadzu XRD-7000S (рисунок 15) – прибор позволяет идентифицировать кристаллические фазы, основываясь на значениях межплоскостных расстояний и интенсивностей линий рентгеновского спектра, также атомную структуру вещества, включающую в себя

пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры, форму и группу симметрии кристалла.



Рисунок 15 - Рентгеновский дифрактометр *Shimadzu XRD-7000S*

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

EDX8000 (рисунок 16) – в приборе образец подвергается рентгеновскому излучению, в результате чего атомы начинают испускать флуоресцентное рентгеновское излучение. Определение качественного элементного состава образца ведут посредством изучения длин волн и энергии флуоресцентного излучения. Количественное содержание элементов рассчитывают после измерения интенсивности излучения разных длин волн или энергий.



Рисунок 16 - Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный
спектрометр *EDX8000*

Спектрофотометрия

Данный метод заключается в измерении спектров поглощения соединений, содержащих хромофорные и ауксохромные группы в оптической области электромагнитного излучения. Поглощение излучения связано с возбуждением электронов s-, p- и n-орбиталей основного состояния молекулы и переходами в возбужденное состояние в УФ и видимой области спектра.

Промэнерголаб ПЭ-5400УФ (рисунок 17) применяется для изучения состава, строения соединений, качественного и количественного анализа, для исследования протекания химических реакций.



Рисунок 17 – Спектрофотометр *Промэнерголаб ПЭ-5400УФ*

В зависимости от конструктивных особенностей, спектрофотометры могут быть различного назначения для решения научно-прикладных задач. В *Shimadzu UV-2600* (рисунок 18) расширение спектрального диапазона может достигаться путем использования опционной интегрирующей сферы с двумя детекторами.



Рисунок 18 - Спектрофотометр *Shimadzu UV-2600*

Спектрофлуориметрия

Shimadzu RF-6000 (рисунок 19) – прибор предназначен для измерения флуоресценции анализируемых образцов и определения концентрации веществ по градуировочным графикам. Принцип работы основан на измерении интенсивности флуоресценции при облучении образца возбуждающим светом с определенной длиной волны с последующим сравнением между измеренным значением флуоресценции и значением флукутации источника излучения, которое регистрируется фотодиодным детектором.



Рисунок 19 - Спектрофлуориметр *Shimadzu RF-6000*

ИК-спектроскопия

IRTracer-100 Shimadzu (рисунок 20) – принцип работы основан на измерении колебательных спектров органических и неорганических молекул

за счет исследования образцов в твердой (в таблетке KBr) или жидкой фазе с последующим проведением качественного и количественного анализов.



Рисунок 20 – ИК-спектрометр *IRTracer-100 Shimadzu*

Хромато-масс-спектрометрия

Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (рисунок 21) - принцип работы прибора заключается в предварительном разделении анализируемой пробы на хроматографической колонке и последующей ионизации компонентов с использованием ионизации молекул анализируемого вещества в режиме электронного удара.



Рисунок 21 – Хромато-масс-спектрометр *Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra*

Атомно-абсорбционная спектрометрия

Shimadzu AA-7000 (рисунок 22) – двухлучевой атомно-абсорбционный спектрометр для пламенного и электротермического атомно-абсорбционного

анализа для количественного определения содержания металлов в растворах их солей.



Рисунок 22 – Атомно-абсорбционный спектрометр *Shimadzu AA-7000*

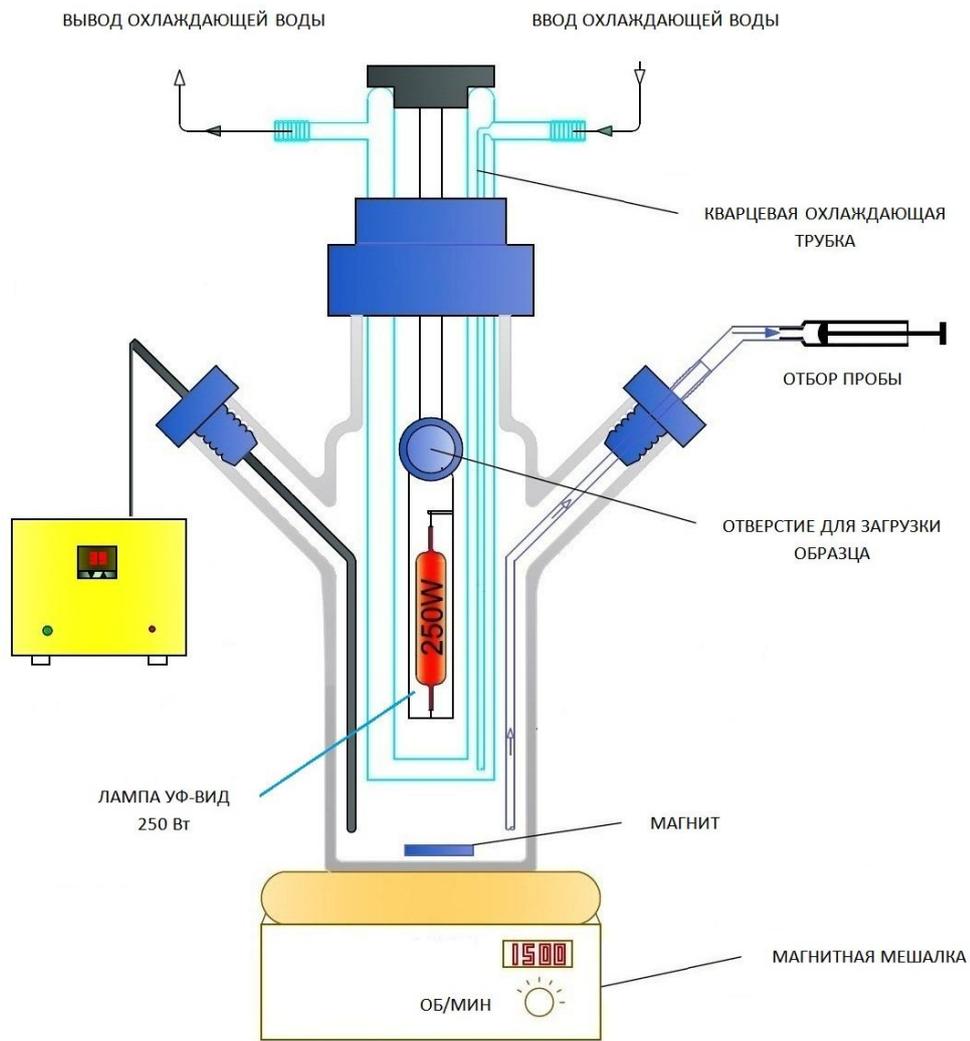
2.2. Методика синтеза наночастиц ZnO

В раствор этиленгликоля и воды (25:75 об.%, соответственно) при перемешивании добавляют водный раствор цинксодержащей соли (2 М). В полученный раствор засыпают избыток щелочи в мольном соотношении щелочь : цинксодержащая соль = X:Y (X=1, 2, 5, 10, 15; Y=1). Полученную смесь нагревают до 70 °С при постоянном перемешивании. Затем с определенной скоростью с помощью насоса вливают по каплям водный раствор глюкозы (1 М). При необходимости параллельно в реакционную смесь также с определенной скоростью вливают раствор аммиака (25%). Синтез НЧ ведут при 70 °С и с предварительно установленной скоростью перемешивания в течение 1,5 часов. В ходе реакции наблюдают изменение окраски раствора от белого или светло-желтого до коричневого. Далее полученную реакционную смесь охлаждают и дают отстояться до полного осаждения продукта. Осадок диспергируют в воде в ультразвуковой ванне и центрифугируют со скоростью вращения 6000 об/мин в течение 5 минут. Процедуру промывки порошка НЧ повторяют несколько раз до полного обесцвечивания диспергируемого раствора. Осадок высушивают при 105 °С до постоянной массы в сушильном шкафу.

2.3. Методика фотокаталитических испытаний

В 500 мл водного раствора органического поллютанта диспергируют 0,05 г порошка НЧ ZnO. Реакцию фотокатализа проводят при постоянном перемешивании в присутствии ртутной лампы видимого света. Пробоотбор осуществляют каждый час для контроля протекания фотохимической реакции и наблюдения за изменением концентрации поллютанта в растворе методами спектрофлуориметрии и спектрофотометрии.

Испытания фотокатализаторов проводили в фотокаталитическом реакторе (рисунок 23 - а) схема, б) фотография) в научно-исследовательской лаборатории Тольяттинского государственного университета. Лабораторный фотохимический реактор емкостного типа представляет собой кварцевый цилиндрический реактор объемом 500 мл, который установлен на магнитной мешалке с цифровым таймером от 0 до 1000 оборотов в минуту. Внутри реактора установлена погружная лампа видимого света на 250 Вт и с диапазоном излучения 450-650 нм. Снаружи лампа защищена кварцевой рубашкой с механизмом, обеспечивающим циркуляцию охлаждающей водой. Реактор имеет отверстия для загрузки порошка фотокатализатора и реакционного раствора, датчика температуры и системы пробоотбора с помощью шприца. Фотореактор расположен в защитном металлическом шкафу 80×40×60 см с разъемами для электропитания. Снаружи установлен бак с погружным насосом объемом 4 л.



а)



б)

Рисунок 23 – Фотокаталитический реактор для испытания фотокатализаторов на основе НЧ ZnO а) схема; б) фотография

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Получение и исследование фотокатализаторов на основе наночастиц ZnO

Фотокатализаторы на основе НЧ ZnO были получены при взаимодействии цинксодержащей соли с избытком щелочи в растворе этиленгликоля и воды при нагревании и постоянном перемешивании. Полученные образцы представляют собой порошки с различной окраской (рисунок 24).



Рисунок 24 – Порошки НЧ ZnO

Образование НЧ с различной морфологией поверхности зависит от ряда условий. Исследовано влияние таких параметров, как тип аниона цинксодержащей соли, исходное мольное соотношение щелочи к цинксодержащей соли, наличие в реакционной смеси глюкозы или аммиака, тип мешалки и скорость перемешивания реакционной массы (таблица 2).

Установлено, что при скорости перемешивания реакционной смеси 600 об/мин пропеллерной мешалкой (рисунок 25, (1)) с цинком азотнокислым 6-водным и в отсутствии аммиака получают НЧ с морфологией поверхности агрегаты, при этом исходное мольное соотношение щелочи к цинксодержащей соли не влияет на морфологию. При использовании цинка уксуснокислого 2-водного исходное мольное соотношение, напротив, оказывает существенное влияние на образование частиц с различной морфологией поверхности.

При исходном мольном соотношении щелочи к соли, равном 15:1, скорости перемешивания 600 об/мин пропеллерной мешалкой и в отсутствии глюкозы и аммиака выявлено влияние типа аниона цинксодержащей соли. При использовании цинка хлористого б/водного образуются частицы со сферической морфологией поверхности, с ацетатом – цветы и с нитратом – пластинки. Стоит отметить, что в процессе синтеза аммиак является регулятором pH среды ($pH > 10$), которая оказывает влияние на морфологию образующихся НЧ. Добавление аммиака способствует полному растворению $Zn(OH)_2$, образующегося в ходе реакции, и кристаллизация ZnO проходит в гомогенной среде.

При исходном мольном соотношении щелочи к соли равным 15:1 при добавлении аммиака и глюкозы установлено влияние скорости перемешивания реакционной смеси, типа мешалки и аниона цинксодержащей соли на морфологию поверхности НЧ. При использовании нитрата цинка и скорости перемешивания 600 об/мин пропеллерной мешалкой преимущественно получают НЧ агрегаты и стержни, с хлоридом цинка – пластинки. В случае ацетата цинка при различных скоростях перемешивания пропеллерной мешалкой получают НЧ-цветы. Однако, при использовании мешалки фторопластовой турбинного типа (рисунок 25, (2)) образуются сферические НЧ.



1)



2)

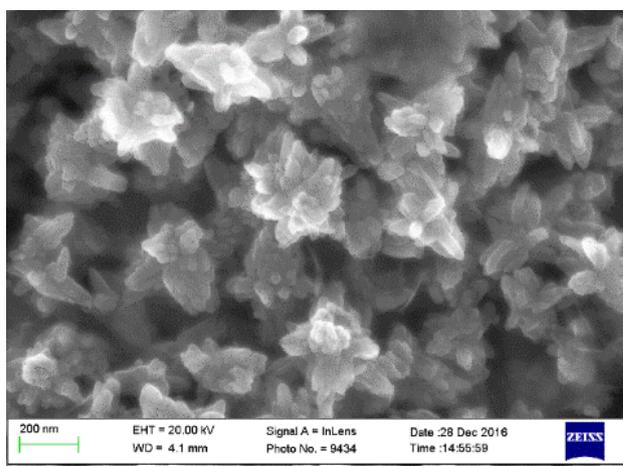
Рисунок 25 – 1) мешалка пропеллерная;
2) мешалка фторопластовая турбинная

Таким образом, варьируя исходные параметры реакции, можно получать НЧ с определенной морфологией поверхности. Однако, изучение механизма кристаллизации требует дополнительных исследований.

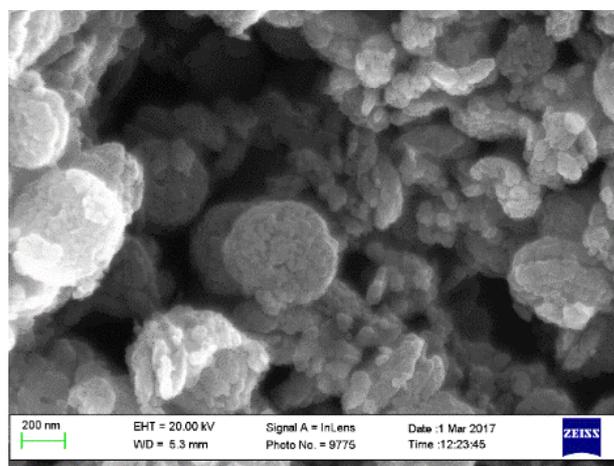
Таблица 2. Условия синтезов образцов НЧ оксида цинка

№	Морфология НЧ	Тип аниона	Щелочь: соль, моль/л	Наличие глюкозы	Наличие аммиака	Тип мешалки	Перемешивание, об/мин	Цвет порошка
1	агрегаты 1	NO_3^-	15:1	+	+	пропеллерная	600	белый
2	агрегаты 2	NO_3^-	1:1	+	-	пропеллерная	600	белый
3	агрегаты 3	NO_3^-	5:1	+	-	пропеллерная	600	бежевый
4	агрегаты 4	NO_3^-	10:1	+	-	пропеллерная	600	розовый
5	агрегаты 5	CH_3COO^-	5:1	+	-	пропеллерная	600	бежевый
6	стержни 1	NO_3^-	15:1	+	+	пропеллерная	600	белый
7	стержни 2	NO_3^-	15:1	+	+	пропеллерная	600	желтый
8	стержни 3	CH_3COO^-	15:1	+	-	пропеллерная	600	белый
9	сферы 1	CH_3COO^-	15:1	+	+	турбинная	1500	желтый
10	сферы 2	CH_3COO^-	15:1	+	+	турбинная	1000	белый
11	сферы 3	Cl^-	15:1	-	-	пропеллерная	600	серовато-белый
12	сферы 4	CH_3COO^-	2:1	+	-	пропеллерная	600	белый
13	пластинки 1	Cl^-	15:1	+	+	пропеллерная	600	белый
14	пластинки 2	Cl^-	15:1	+	+	пропеллерная	600	бежевый
15	пластинки 3	CH_3COO^-	10:1	+	-	пропеллерная	600	светло-желтый
16	пластинки 4	NO_3^-	15:1	-	-	пропеллерная	600	белый
17	цветы 1	CH_3COO^-	15:1	+	+	пропеллерная	600	белый
18	цветы 2	CH_3COO^-	15:1	-	-	пропеллерная	600	белый
19	цветы 3	CH_3COO^-	15:1	+	+	пропеллерная	1000	белый
20	цветы 4	CH_3COO^-	15:1	+	+	пропеллерная	1500	белый

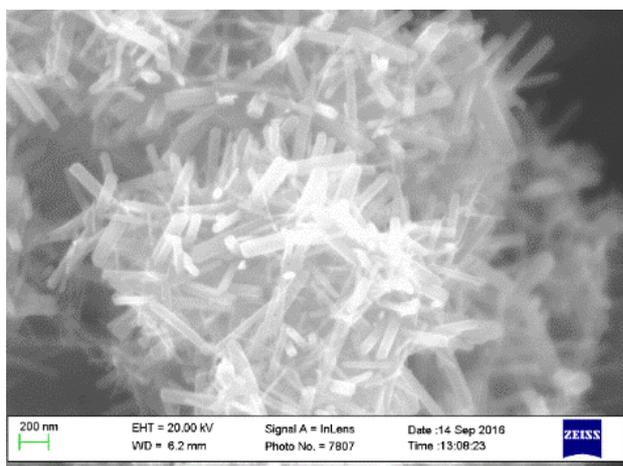
Методом электронной микроскопии получены изображения высокого разрешения для образцов порошков НЧ ZnO (рисунок 26).



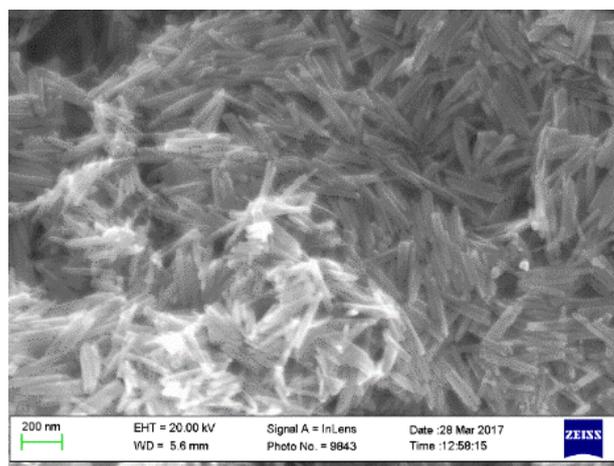
агрегаты 1



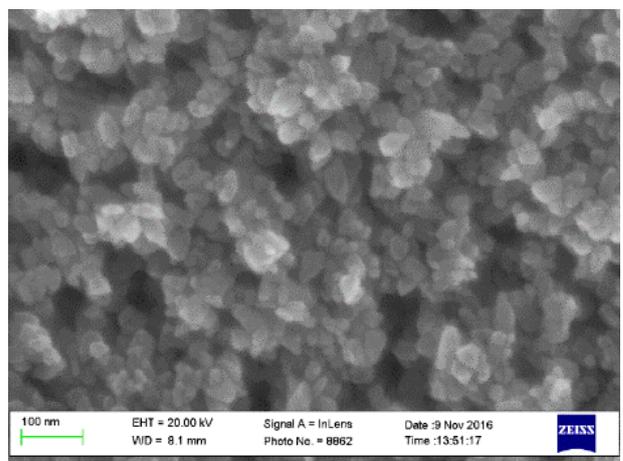
агрегаты 2



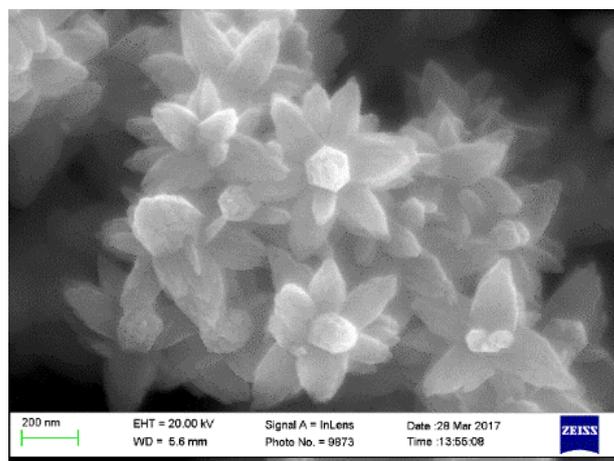
стержни 2



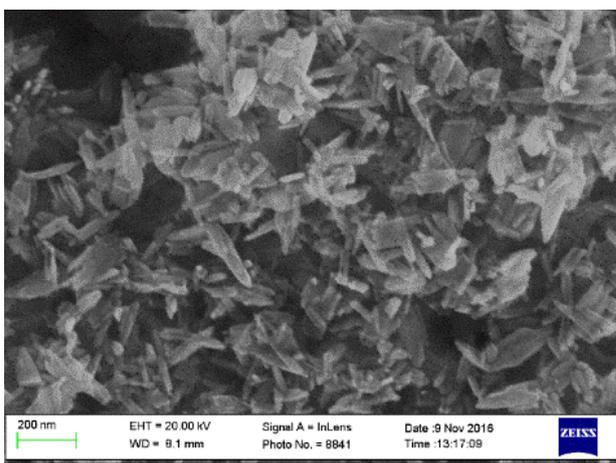
стержни 3



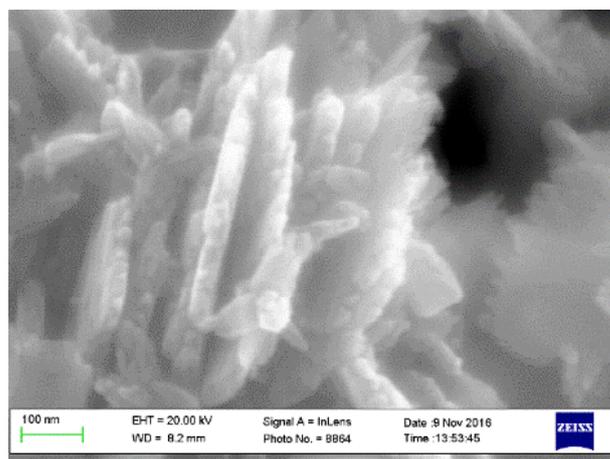
сферы 2



цветы 2



пластинки 1



пластинки 2

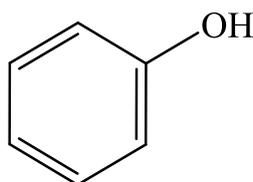
Рисунок 26 – Морфология поверхности некоторых полученных порошков НЧ

Методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа установлен элементный состав для каждого из полученных образцов. Выявлено, что процентное содержание и соотношение Zn и O лежит в диапазоне 50:50%, примеси других химических элементов отсутствуют. Исключение составляют образцы **агрегаты 1**, где в кристаллической решетке растворено 2% калия, **пластинки 2** - 1,5% калия, **сферы 3** - 1% хлора.

3.2. Фотокаталитическая активность наночастиц оксида цинка в реакциях разложения органических загрязнителей

Фотокаталитическое разложение фенола

Фенол представляет собой бесцветные кристаллы с характерным запахом.

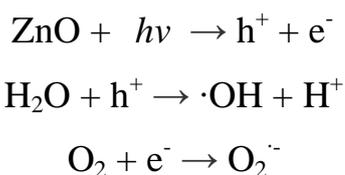


Его используют в производстве бисфенола А для получения поликарбонатов и эпоксидных смол, фенолформальдегидных смол, циклогексанола для получения нейлона и капрона, в нефтепереработке, в

производстве антиоксидантов, антисептиков, пестицидов [96]. Фенол - токсичное ядовитое вещество (класс опасности 2). Вызывает раздражение слизистых оболочек, химические ожоги, отравление. Встречается в сточных водах нефтехимических, фармацевтических, химических предприятий. ПДК в воде составляет 0,001 мг/л [97].

В литературном обзоре подробно рассмотрен механизм образования свободных радикалов (Схема 1). Под действием электромагнитного излучения на поверхности ZnO происходит образование электронно-дырочных пар. При взаимодействии дырки с водой генерируются радикалы $\cdot\text{OH}$, в то время как электрон при взаимодействии с кислородом формирует O_2^- (Схема 2).

Схема 2.



Когда молекулы фенола адсорбируются на поверхности ZnO, происходит активация органического вещества в реакции со свободными радикалами. Гидроксил радикал характеризуется электрофильными свойствами и предпочтительно атакует фенол в орто- или пара-положения углеродных атомов ароматического кольца. Процесс фотокаталитического окисления фенола в присутствии оксида цинка может протекать двумя путями с образованием соответствующих полупродуктов реакции (Схема 3) [97].

Фотокаталитическая реакция разложения фенола должна сопровождаться его глубоким окислением до нетоксичных CO_2 и H_2O . Однако, в ходе реакции образуются промежуточные продукты окисления, которые могут дополнительно загрязнять воду. Таким образом, необходимо понимать, какие установлены санитарные нормы по их содержанию в водоемах. Предельно допустимые концентрации для некоторых промежуточных продуктов разложения: гидрохинон - 0,05 мг/л, пирокатехин

Для оценки применимости метода спектрофлуориметрии получен спектр флуоресценции водного раствора фенола, который характеризуется тремя флуоресцентными пиками в областях 294, 584 и 874 нм (рисунок 27).

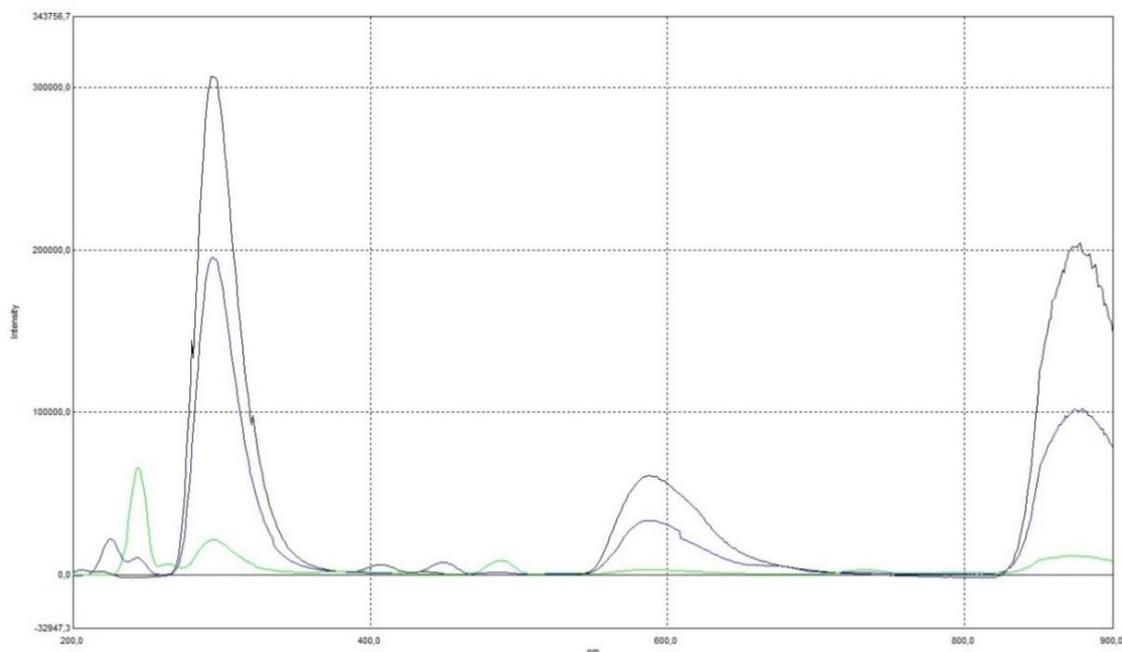


Рисунок 27 – Спектр флуоресценции фенола

Перед началом испытаний был приготовлен ряд растворов фенола с известной концентрацией для построения градуировочного графика 2-го порядка в диапазоне концентраций от 0,001 до 5 мг/л с помощью программного обеспечения LabSolution на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 (рисунок 28).

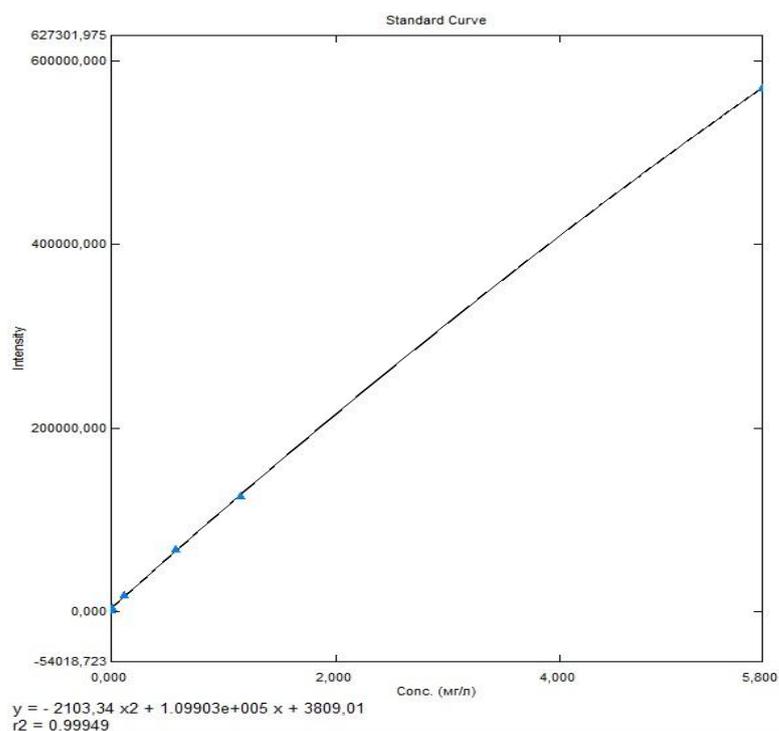
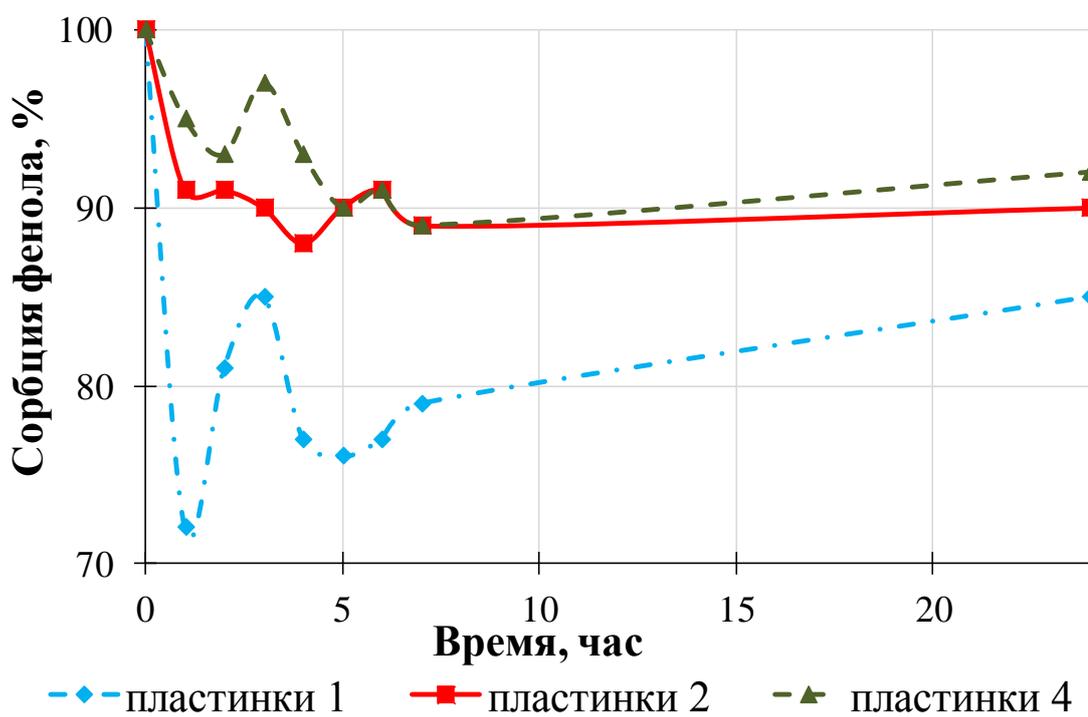
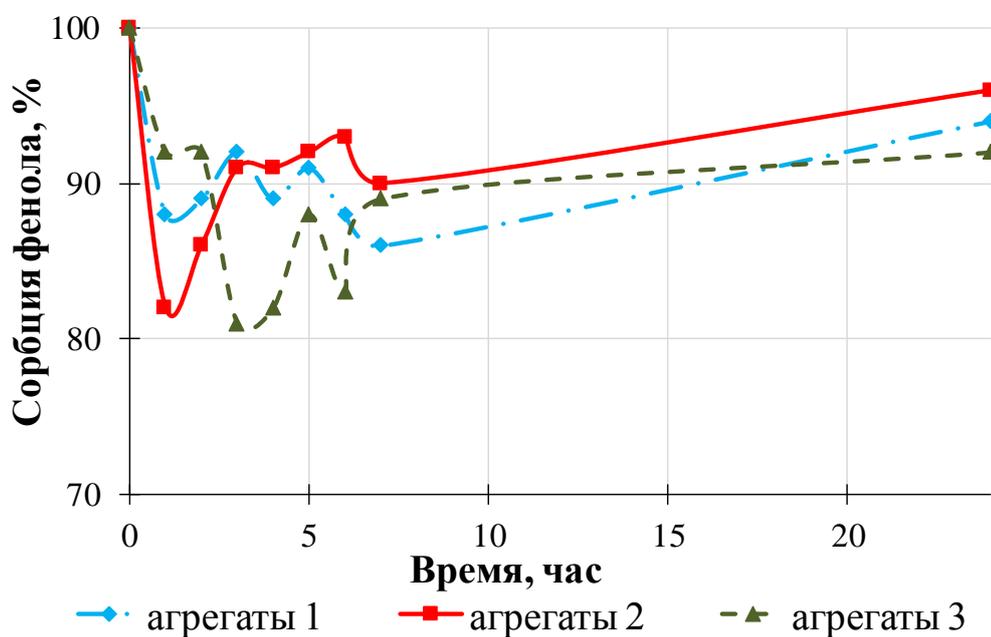


Рисунок 28 – Калибровочная кривая 2-го порядка водного раствора фенола

Исследована ФКА фотокатализаторов в реакции разложения фенола. Статистические данные, полученные в результате повтора каждого эксперимента не менее 5 раз, позволили рассчитать среднюю ФКА для исследуемых образцов НЧ ZnO. Однако, в первую очередь, необходимо было оценить сорбционные свойства образцов НЧ оксида цинка с целью дальнейшего понимания характера и скорости протекания реакции фотодеградации фенола. Кроме того, получены данные холостого эксперимента облучения фенола источником видимого излучения в отсутствии НЧ ZnO, где через 24 часа после начала облучения падение концентрации фенола составило менее 2% (на графиках не показаны).

Исследование сорбции фенола на поверхности фотокатализаторов проводили в темноте в реакторе с постоянным перемешиванием и доступом кислорода воздуха. Каждый час осуществляли пробоотбор для изменения концентрации органического загрязнителя на спектрофлуориметре. Данные сорбционных свойств НЧ ZnO с различной морфологией поверхности представлены на рисунке 29.

В первые часы наблюдается установление сорбционного равновесия для каждого из образцов НЧ ZnO, которое проявляется в виде скачков изменения концентрации фенола в растворе.



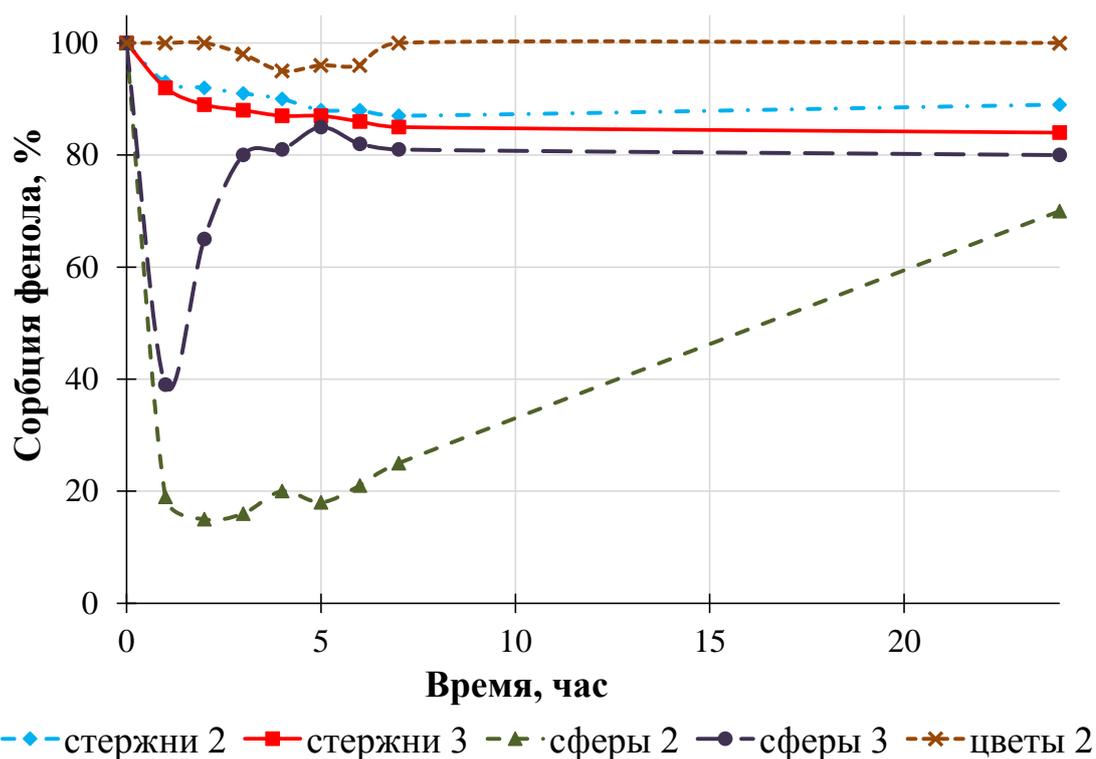
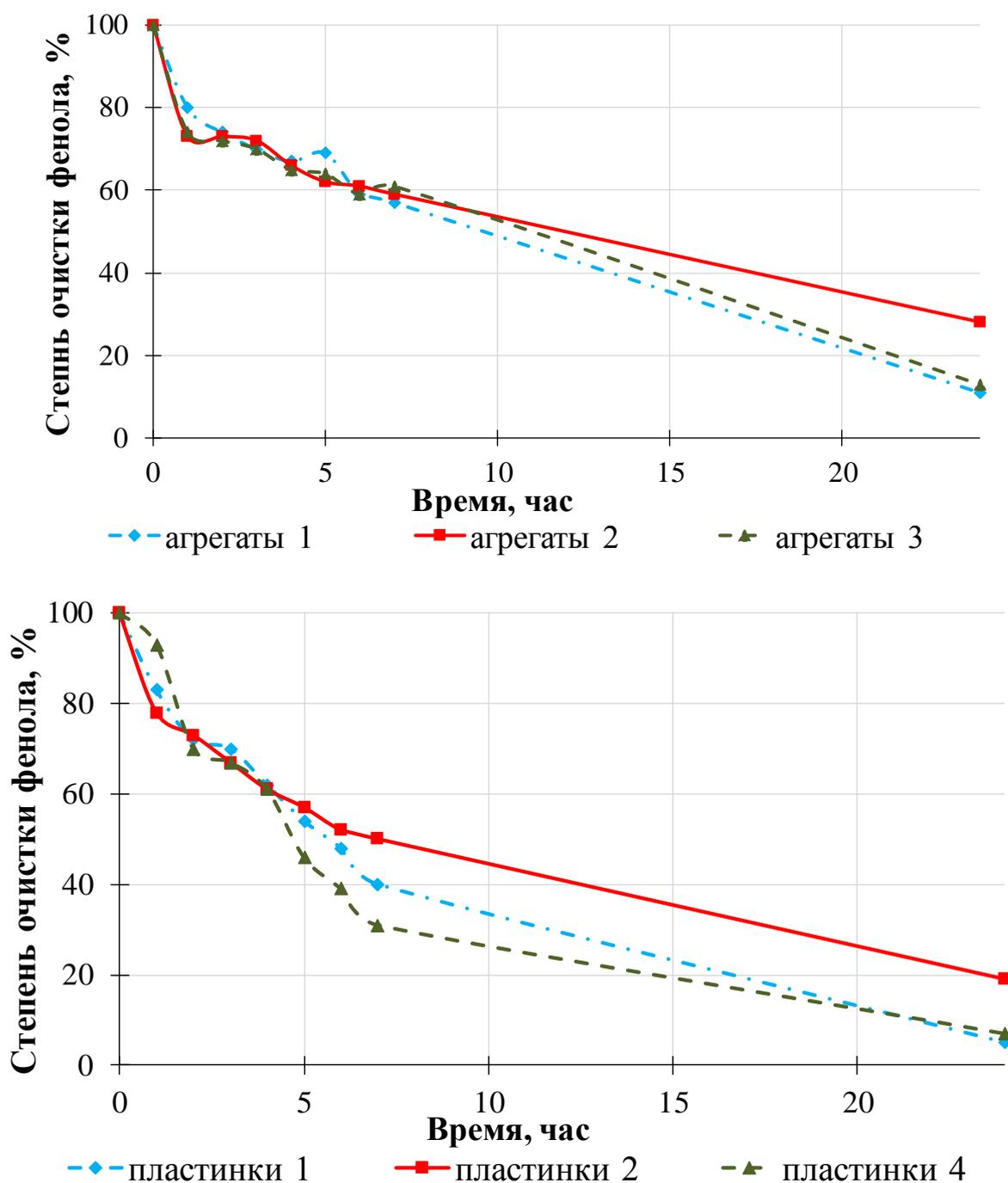


Рисунок 29 - Кривые сорбции фенола для образцов НЧ ZnO с различной морфологией поверхности

В водной среде поры заполняются водой, и молекулы фенола смогут достичь их поверхности только при достаточном количестве. Через 24 часа после начала эксперимента практически весь фенол десорбируется с поверхности фотокатализаторов. Стоит отметить, что эффективно сорбируют фенол НЧ оксида цинка со сферической морфологией поверхности. Предполагается, что частицы максимально сорбируют фенол, а по достижении равновесного состояния полностью десорбируют данный загрязнитель с поверхности. Это можно объяснить большой удельной поверхностью НЧ маленького размера.

Исследование ФКА образцов НЧ проводили в фотореакторе при постоянном перемешивании в присутствии кислорода воздуха. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу видимого света с длиной волны 450 нм (синий спектральный свет). Исходная концентрация фенола 1

мг/л. Каждый час осуществляли пробоотбор и измерение концентрации фенола на спектрофлуориметре. Полученные экспериментальные кривые представлены на рисунке 30. Как видно из полученных данных для образцов НЧ ZnO, через 24 часа после начала ФК наиболее высокую ФКА в реакции окисления фенола проявляют НЧ с морфологией поверхности **пластинки** и **сферы**.



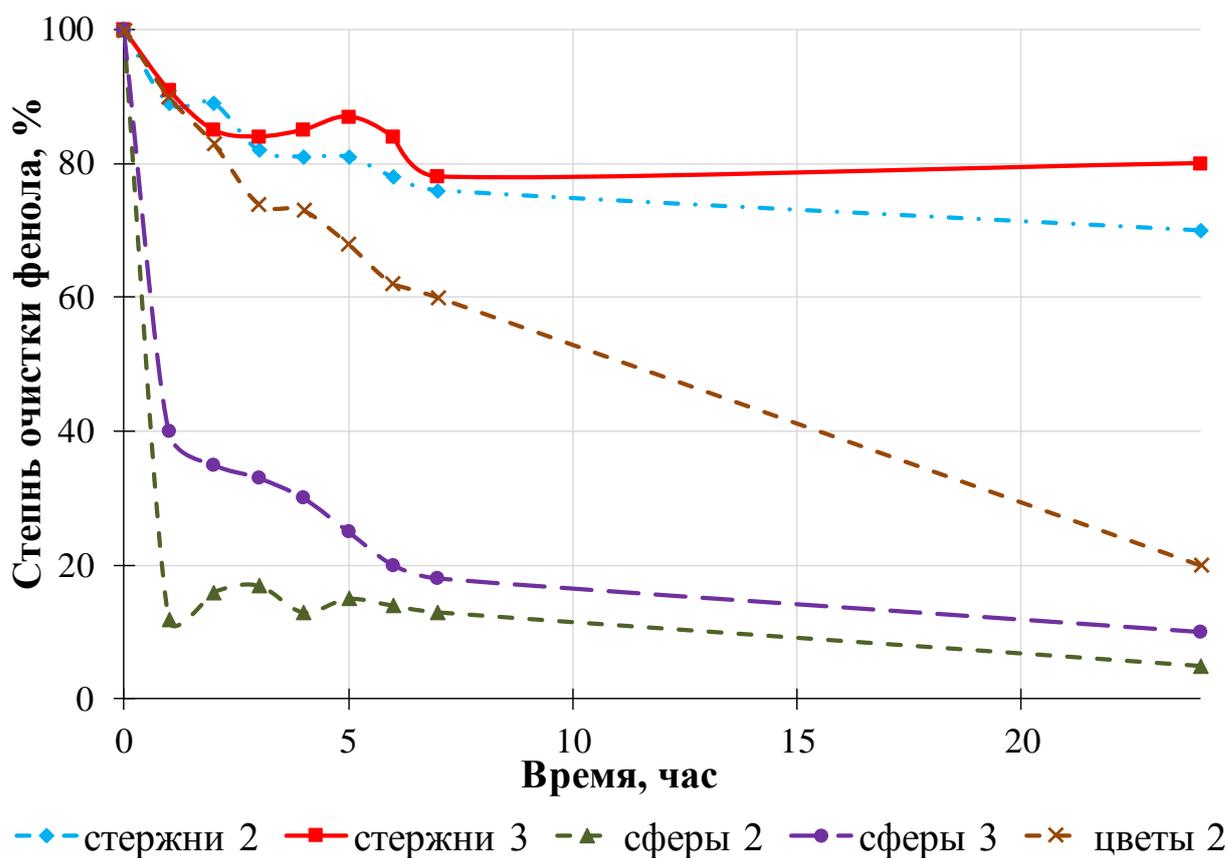
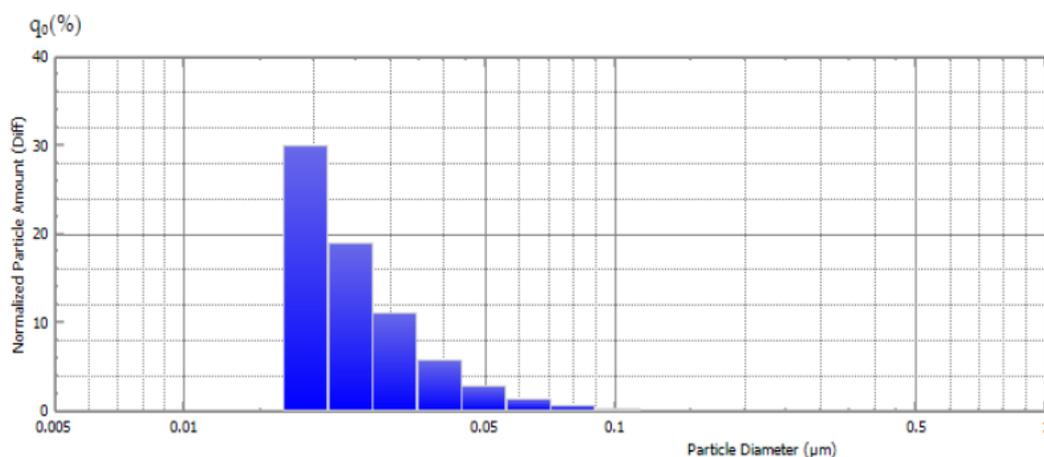


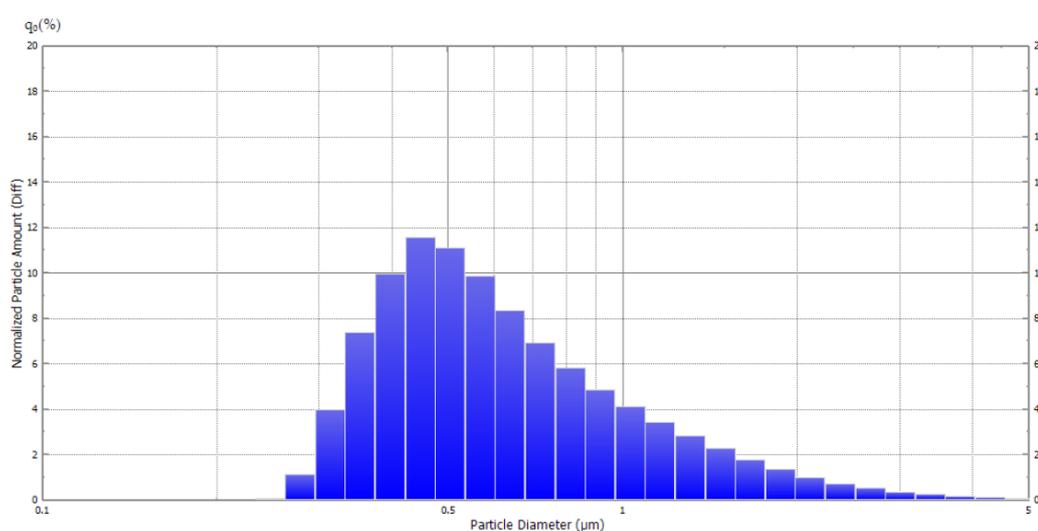
Рисунок 30 – Кривые ФКА образцов НЧ ZnO в реакции фоторазложения фенола

Вероятно, на ФКА оказывают влияние большая удельная поверхность и морфологические особенности НЧ. Однако, наименьшую ФКА проявляют фотокатализаторы с морфологией поверхности **стержни**. Предполагается, что НЧ оксида цинка в виде стержней имеют меньше активных поверхностей, участвующих в фоторазложении органического загрязнителя, по сравнению с другими частицами.

На ФКА НЧ ZnO влияет их размер. С помощью лазерного анализатора получены диаграммы среднего распределения размера для образцов НЧ (рисунок 31).



а)



б)

Рисунок 31 – Среднее распределение частиц по размерам для образцов:
а) пластинки 1; б) пластинки 2

В таблице 3 представлены данные измерения средних размеров исследуемых образцов НЧ и по степени очистки фенола через 24 часа после начала реакции ФК. Наибольшей ФКА обладают частицы со средним размером 25 нм. Фотокатализаторы с размерами частиц более 200 нм проявляют значительно худшую ФКА в реакции разложения органического загрязнителя.

Таблица 3. Влияние средних размеров частиц оксида цинка на ФКА

Морфология НЧ	Размеры частиц, нм	Степень очистки фенола, %
агрегаты 1	25	89

агрегаты 2	364	72
агрегаты 3	52	87
пластинки 1	25	95
пластинки 2	370	81
пластинки 4	52	90
стержни 2	391	30
стержни 3	475	20
цветы 2	60	84
сферы 2	25	95
сферы 3	56	90

Исследовано влияние исходной концентрации органического загрязнителя на ФКА НЧ. Стоит отметить, что с увеличением концентрации фенола до 10 мг/л с помощью метода спектрофотометрии удалось проследить образование продуктов его окисления. Спектр фенола характеризуется основными максимумами поглощения в областях 210 и 269 нм (рисунок 32).

Исследовано протекание реакции ФК на образце **сферы 2** (рисунок 32, 33). Через час после начала реакции наблюдается увеличение оптической плотности в области 210 нм и 269 нм и образование плеча в области 365 нм, что может говорить о накоплении полупродуктов фотокаталитического разложения фенола. Еще через 2 часа отмечается появление пика в области 365 нм. Через 24 часа результат эксперимента показал, что в области 210 нм образуется плечо, а пик 365 нм полностью исчезает.

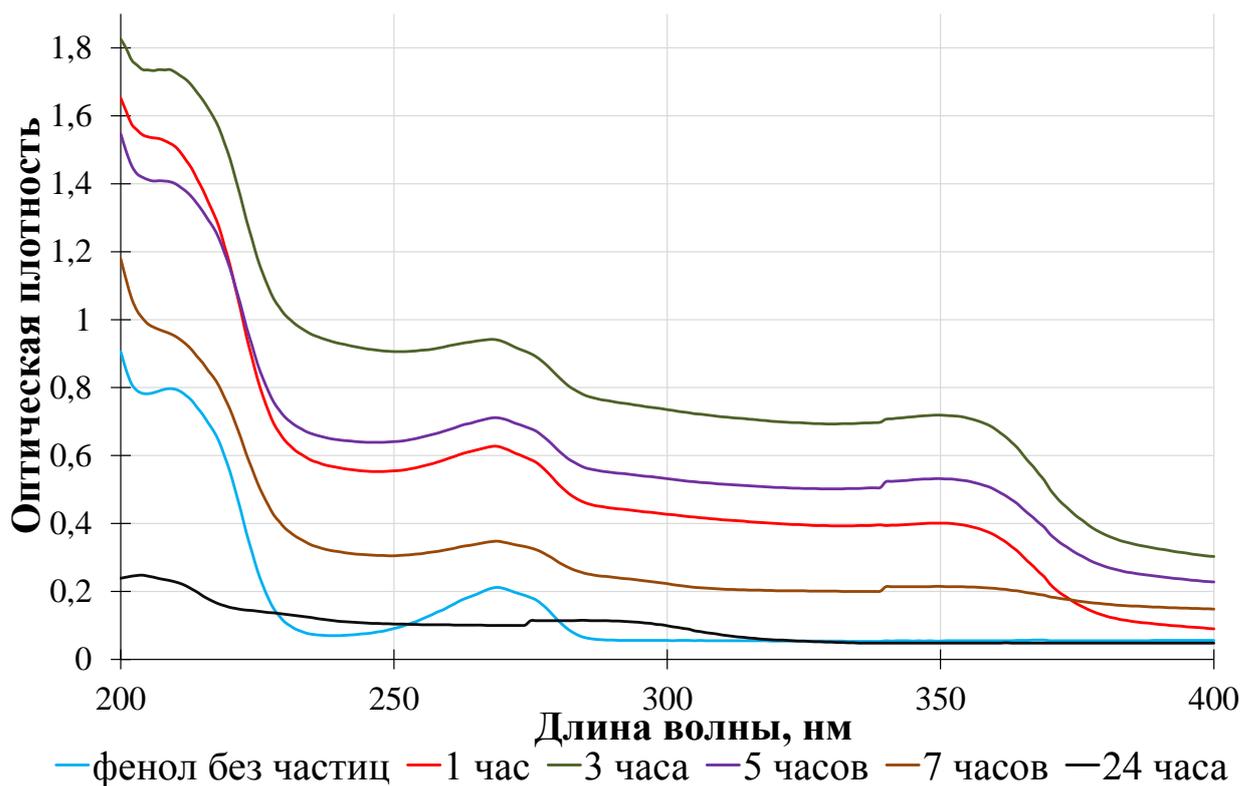


Рисунок 32 – УФ-вид-спектры реакции ФК для образца **сферы 2**

С увеличением исходной концентрации фенола эффективность фотокаталитического окисления под действием видимого света уменьшается. При высоких концентрациях фенола большое количество молекул органического загрязнителя адсорбируется на поверхности ZnO, в результате чего фотоны не могут достичь поверхности фотокатализатора. Это приводит к уменьшению образования высокореакционных свободных гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$, что ведет к снижению фотокаталитической активности частиц ZnO.

Оптимальной концентрацией для фотокаталитических процессов следует считать 1 мг/л, при которой происходит быстрая генерация электронов и дырок в зоне проводимости и валентной зоне, с дальнейшим образованием $\cdot\text{OH}$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$.

Таким образом, увеличение эффективности фотокаталитической реакции связано с наличием дырок и гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$, которые участвуют в окислении фенола, адсорбированного на поверхности ZnO.

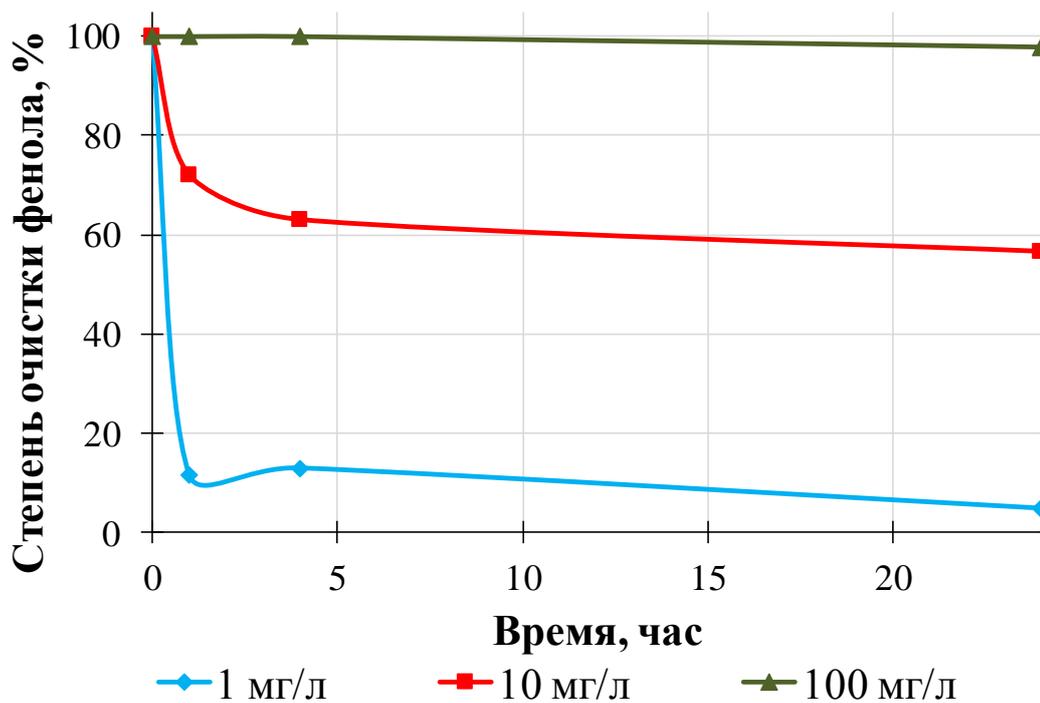
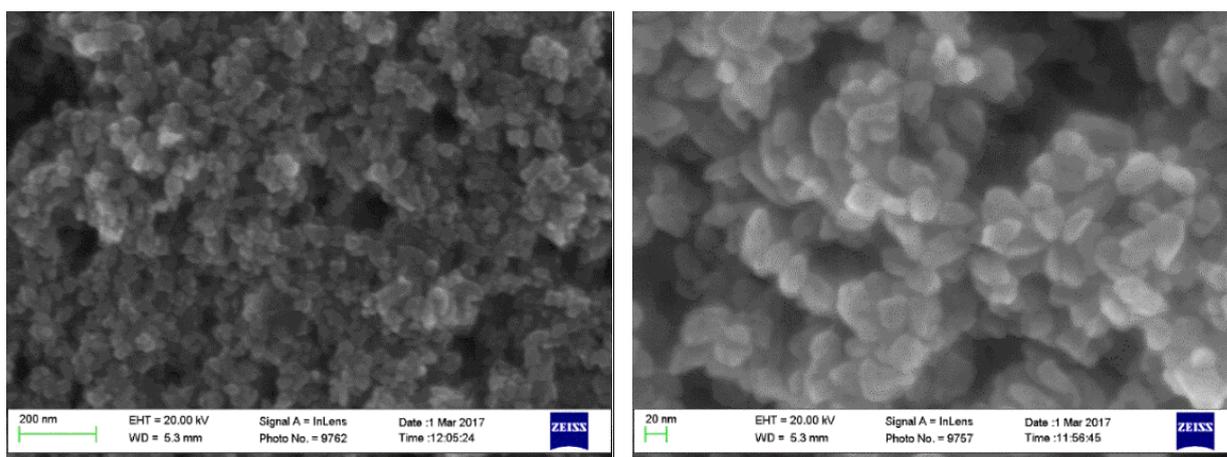


Рисунок 33 – Влияние исходной концентрации фенола на процесс ФК для образца **сферы 2**

Методом электронной микроскопии получены изображения морфологии поверхности образцов НЧ **сферы 2** после ФК в растворе фенола с исходной концентрацией 10 и 100 мг/л. После ФК морфология поверхности образцов относительно исходной не изменяется (рисунок 34).



а)

б)

Рисунок 34 – Морфология поверхности образца **сферы 2**:

а) после 10 мг/л; б) после 100 мг/л

После извлечения и сушки порошка фотокатализатора **сферы 2** обнаружено, что его поверхность окрашена. Сравнительный анализ образца НЧ и кристаллического вещества пирокатехина показал, что цвет у них одинаковый, и, вероятно, на поверхности фотокатализатора в процессе реакции образуется этот промежуточный продукт (рисунок 35).



Рисунок 35 – слева – пирокатехин кристаллический; справа - образец **сферы 2** после ФК на феноле с концентрацией 100 мг/л

Стадии окисления фенола (схема 3) могут протекать по двум направлениям с образованием промежуточных цветных продуктов, таких как пирокатехин и гидрохинон. Спектры УФ-вид (рисунок 36) и флуоресценции (рисунок 37 а, б) представлены на рисунках соответственно.

Максимумы поглощения для гидрохинона находятся в области 221 и 289 нм, для пирокатехина – 275 нм и плечо в области 210 нм. Кроме того, образуется ряд алифатических органических кислот, например, щавелевая кислота (рисунок 36). Однако, методом спектрофотометрии идентифицировать их максимумы поглощения является трудной задачей.

Гидрохинон флуоресцирует в области 325 и 653 нм, пирокатехин - в области 306 и 620 нм. В спектрах флуоресценции максимумы испускания для фенола и ароматических продуктов его окисления различные, перекрывание пиков не происходит. Это свидетельствует о чистоте эксперимента, контролируемого с помощью метода спектрофлуориметрии. Однако, максимумы поглощения в спектрах УФ-вид для фенола, пирокатехина и гидрохинона находятся очень близко и частично перекрывают друг на друга,

что затрудняет идентификацию веществ, образующихся в растворе в ходе реакции.

Кроме того, интенсивность поглощения свободных гидрохинона и пирокатехина достаточно низкая по сравнению с интенсивностью поглощения исходного фенола, и качественно зафиксировать их образование методом хромато-масс-спектрометрии затруднительно.

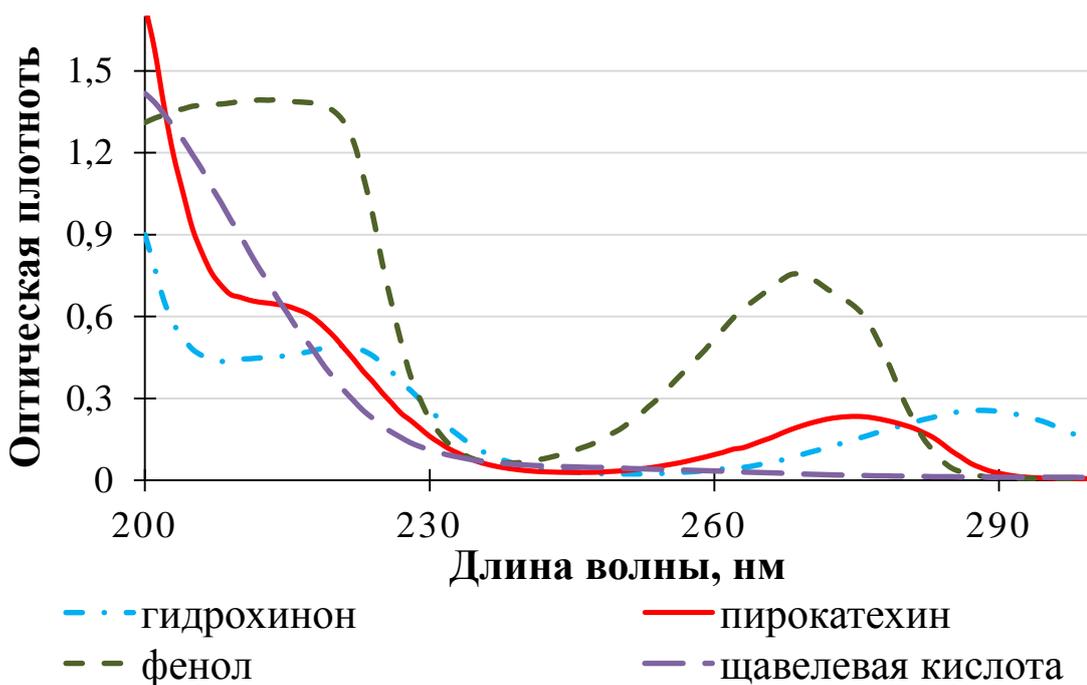
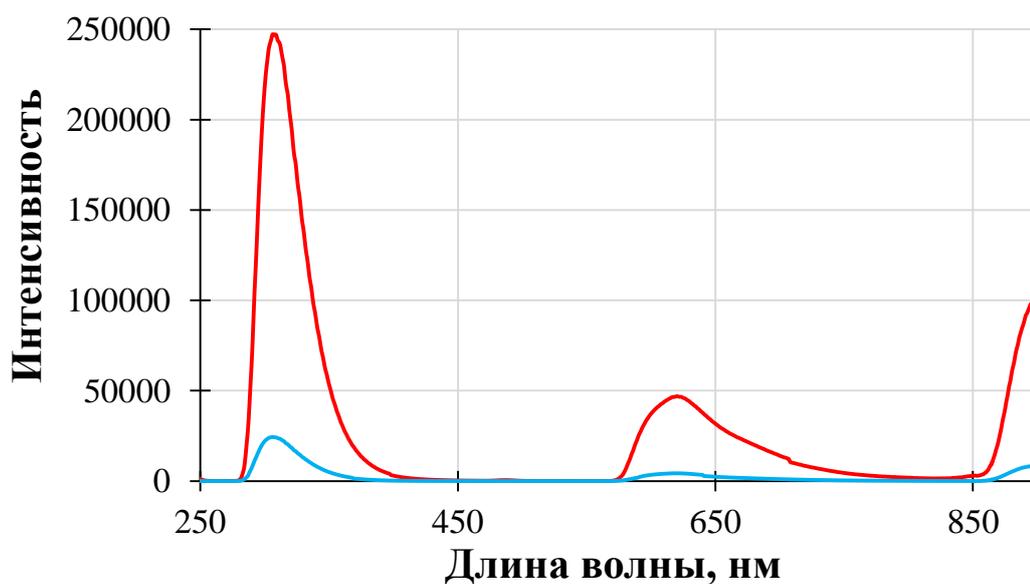
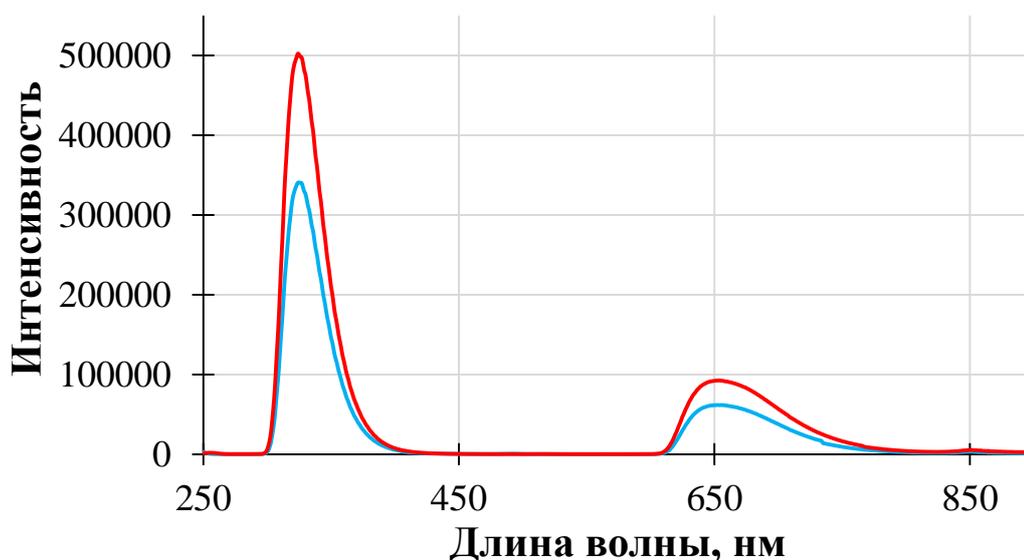


Рисунок 36 – УФ-вид-спектры фенола и продуктов его окисления



а)



б)

Рисунок 37 – Спектры флуоресценции а) гидрохинон; б) пирокатехин

Для сравнения влияния исходной концентрации фенола на ФКА НЧ оксида цинка с различной морфологией поверхности проведен аналогичный эксперимент на образце **пластинки 2**.

Исследование влияния исходной концентрации органического поллютанта на скорость протекания фотореакции показало аналогичные результаты, как и для образца **сферы 2** (рисунок 38, 39). В первый час фотокаталитической реакции с исходной концентрацией фенола 10 мг/л отмечается увеличение оптических плотностей для основных максимумов поглощения фенола, при этом образуется плечо в области 210 нм. В ходе протекания реакции плечо 210 нм смещается в область дальней УФ, и пик 269 нм полностью исчезает, что говорит о конечном разложении фенола.

Порошок после извлечения и сушки окрашен. Сравнительный анализ показал, что цвет порошка совпадает с цветом кристаллического вещества гидрохинона (рисунок 40). Установлено, что после фотокаталитической реакции морфология поверхности НЧ не меняется (рисунок 41).

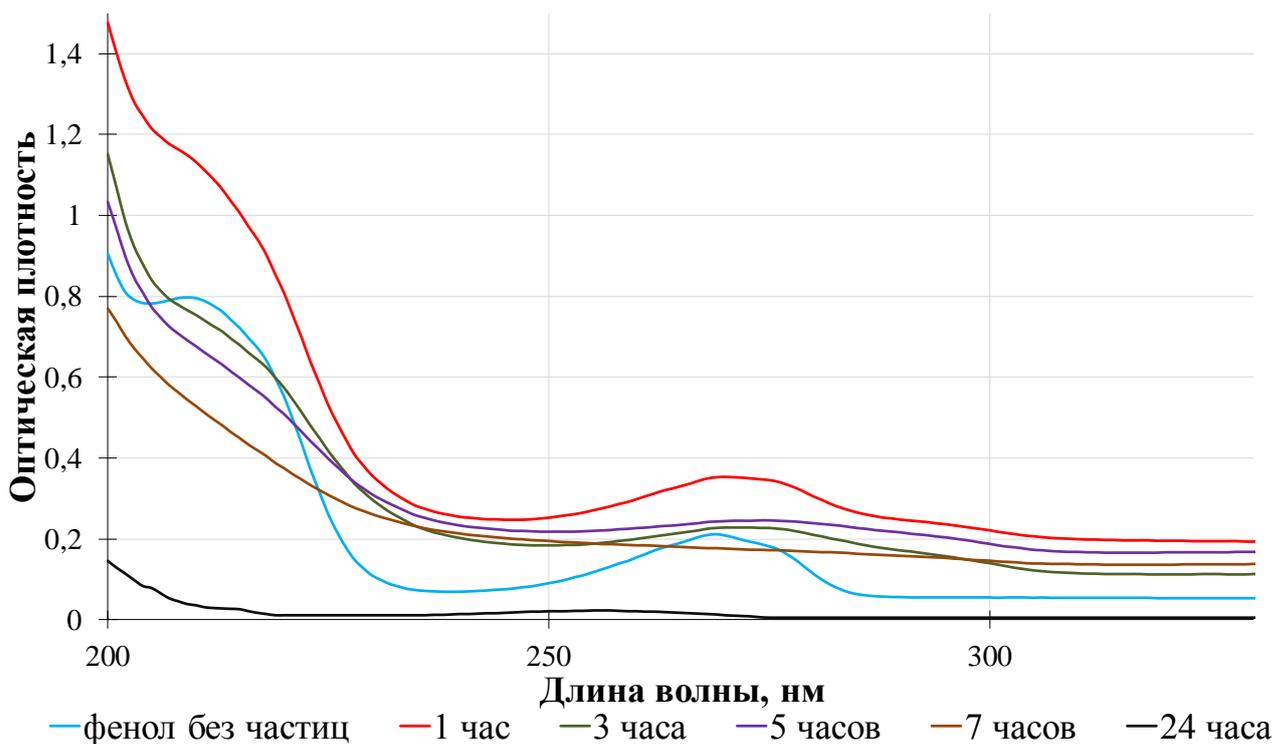


Рисунок 38 – УФ-вид-спектры реакции ФК на образце пластинки 2

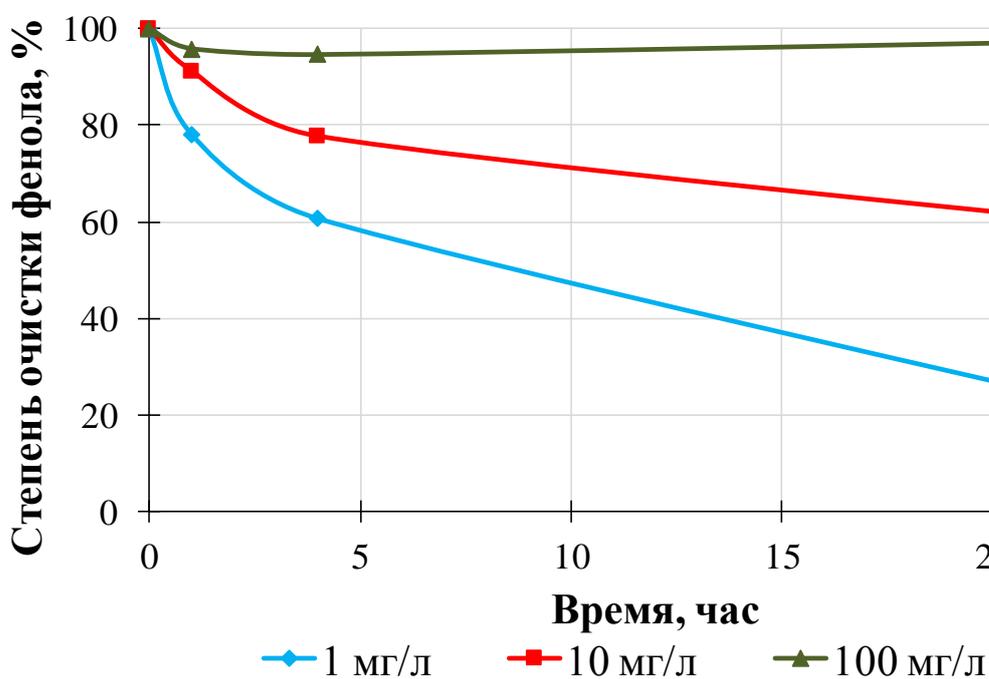
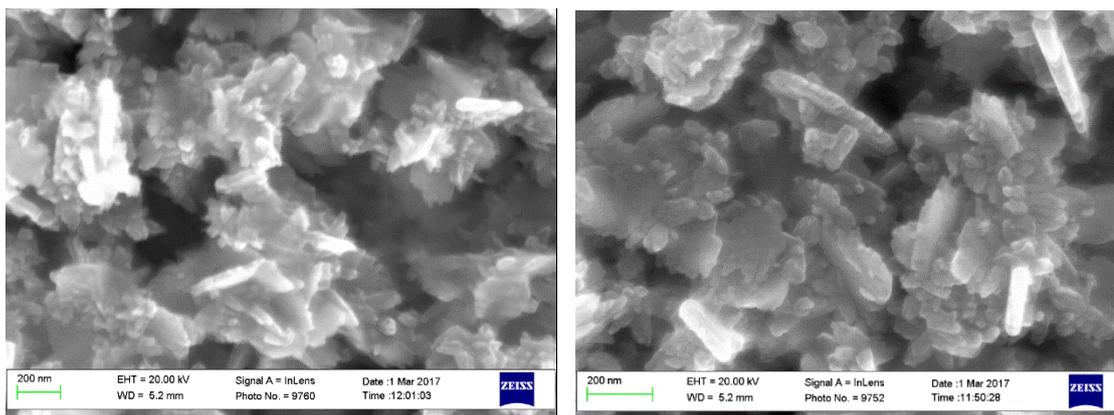


Рисунок 39 – Влияние исходной концентрации фенола на процесс ФК для образца пластинки 2



Рисунок 40 – Слева – гидрохинон кристаллический; справа - образец **пластинки 2** после ФК на феноле с концентрацией 100 мг/л



а)

б)

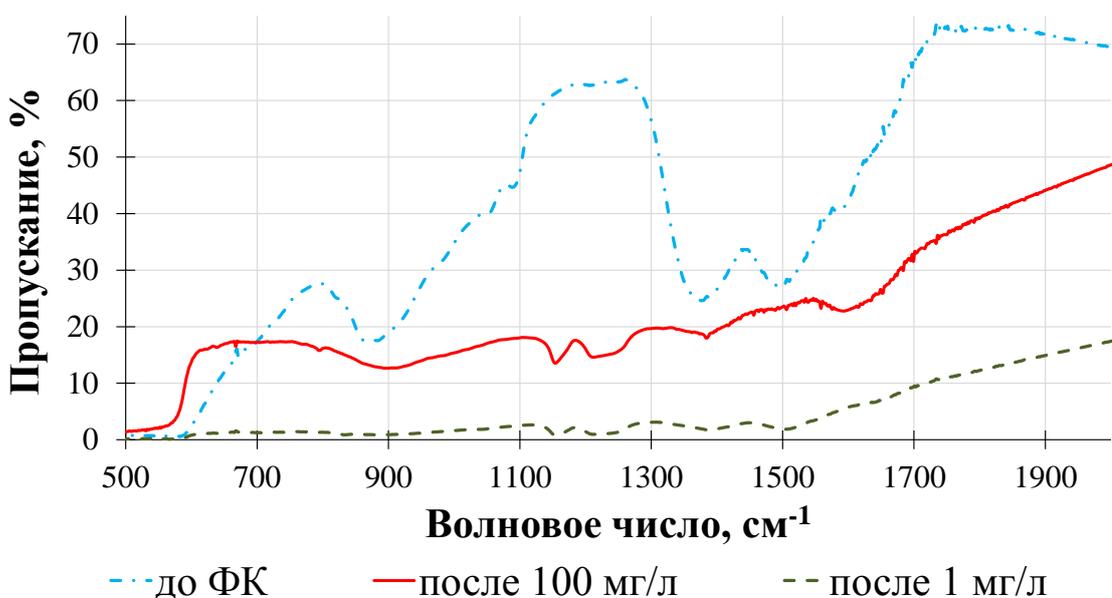
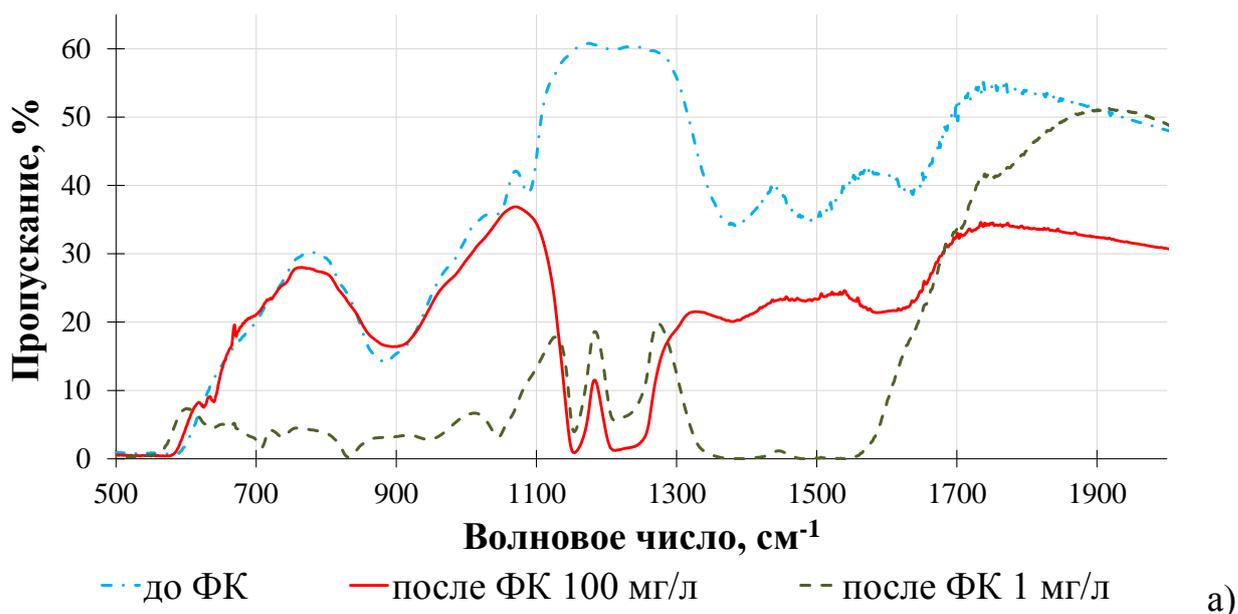
Рисунок 41 – Морфология поверхности образца **пластинки 2**:

а) после 10 мг/л; б) после 100 мг/л

Таким образом, можно предположить, что ФК протекает на поверхности НЧ оксида цинка, и с увеличением концентрации фенола до 100 мг/л можно проследить образование промежуточных цветных продуктов. Стоит отметить, что в зависимости от морфологии поверхности НЧ реакция протекает с образованием определенного промежуточного продукта. Вероятно, морфология поверхности частиц может влиять на протекание окислительной реакции и образование определенных промежуточных продуктов.

Полученные данные ФКА НЧ оксида цинка свидетельствуют о том, что метод ФК применим для низких исходных концентраций органического загрязнителя. Фотокаталитические процессы могут эффективно найти применение в технологии доочистки сточных вод от токсичных веществ.

Получены ИК-спектры порошков НЧ до и после процесса ФК. После реакции с исходной концентрацией фенола 1 и 100 мг/л наблюдается появление новых полос в области 1100-1300 см^{-1} по сравнению с исходным спектром ZnO, где в этой области отмечается широкая полоса (рисунок 42). Такие изменения, вероятно, связаны с частичной адсорбцией на поверхности ZnO фенола или побочных органических продуктов, образующихся в результате его окисления.



б)

Рисунок 42 – ИК-спектры до и после ФК а) образец **сферы 2**; б) образец **пластинки 2**

Методом хромато-масс-спектрометрии получены хроматограммы для раствора фенола с исходной концентрацией 1 мг/л до (рисунок 43, а) и после реакции ФК (рисунок 43, б). Установлено, что после глубокого фоторокисления фенола, о чем свидетельствуют данные спектрофлуориметрии и спектрофотометрии, в растворе не остается побочных продуктов реакции. Кроме того, отмечается накопление углекислого газа в реакционной смеси. Однако, ввиду низких рабочих концентраций раствора органического загрязнителя методом хромато-масс-спектрометрии не удалось получить экспериментальные данные накопления и выделения CO_2 в ходе реакции из-за низких значений аналитического сигнала прибора.

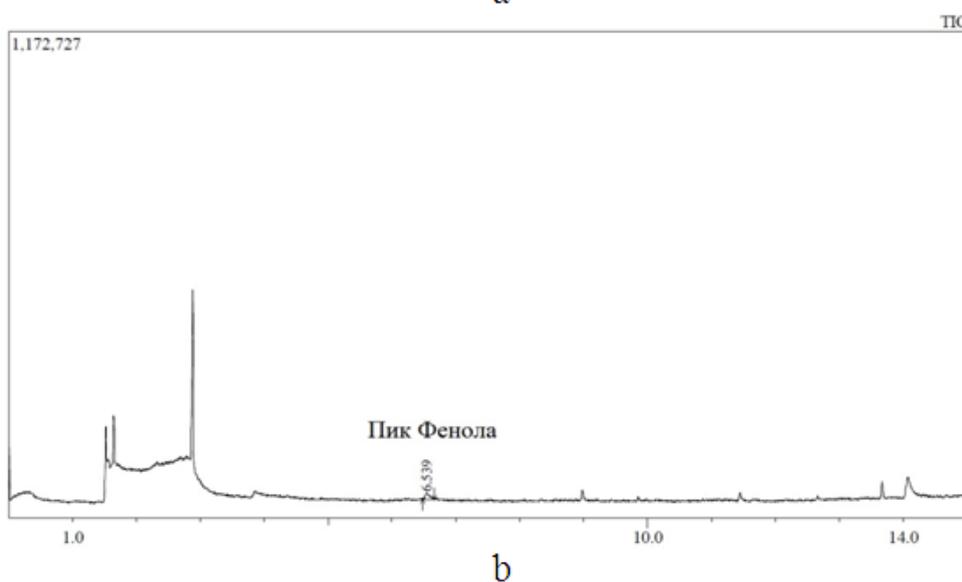
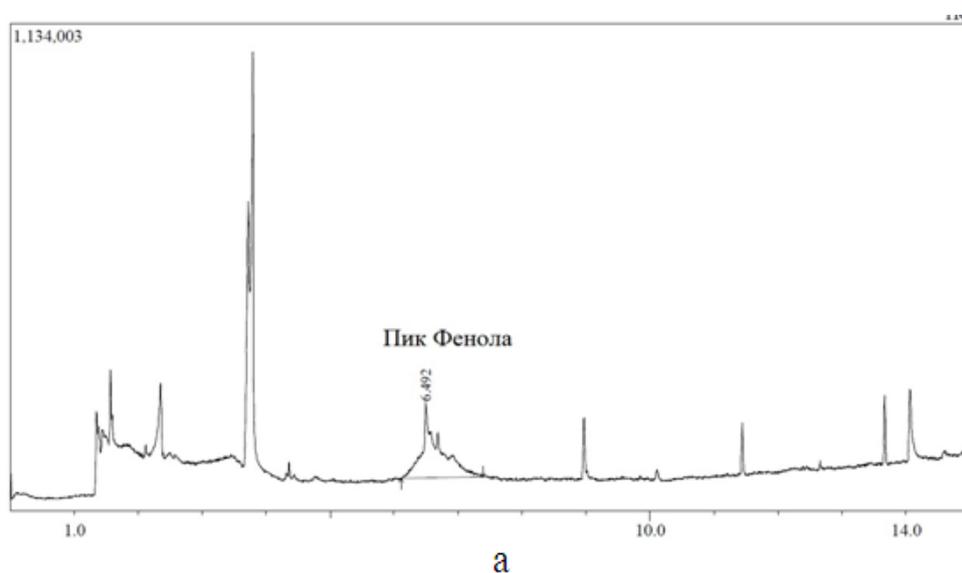


Рисунок 43 – Хроматограммы для раствора фенола с исходной концентрацией 1 мг/л: а) до ФК; б) после ФК

Доказательством протекания фотореакции и образования промежуточных продуктов фотокаталитического разложения может служить величина рН среды. Установлено, что в ходе реакции рН среды изменяется от 7 до 4,5, что говорит об образовании угольной кислоты в растворе и накоплении CO_2 . После ФК величина рН составила около 6,5.

Методом ААС выявлено, что после фотокаталитической реакции содержание растворенного цинка составляет 2,096-2,16 мг/л. Эти значения не превышают предельно допустимые концентрации для водоемов [97]. Таким образом, фотокатализаторы на основе НЧ оксида цинка устойчивы к растворению и дополнительно не загрязняют воду.

Проведен ряд экспериментов повторного использования фотокатализаторов. Установлено, что ФКА НЧ сохраняется после трех циклов использования (рисунок 44). Каждый последующий цикл эффективность фотокатализатора снижается примерно на 2%.

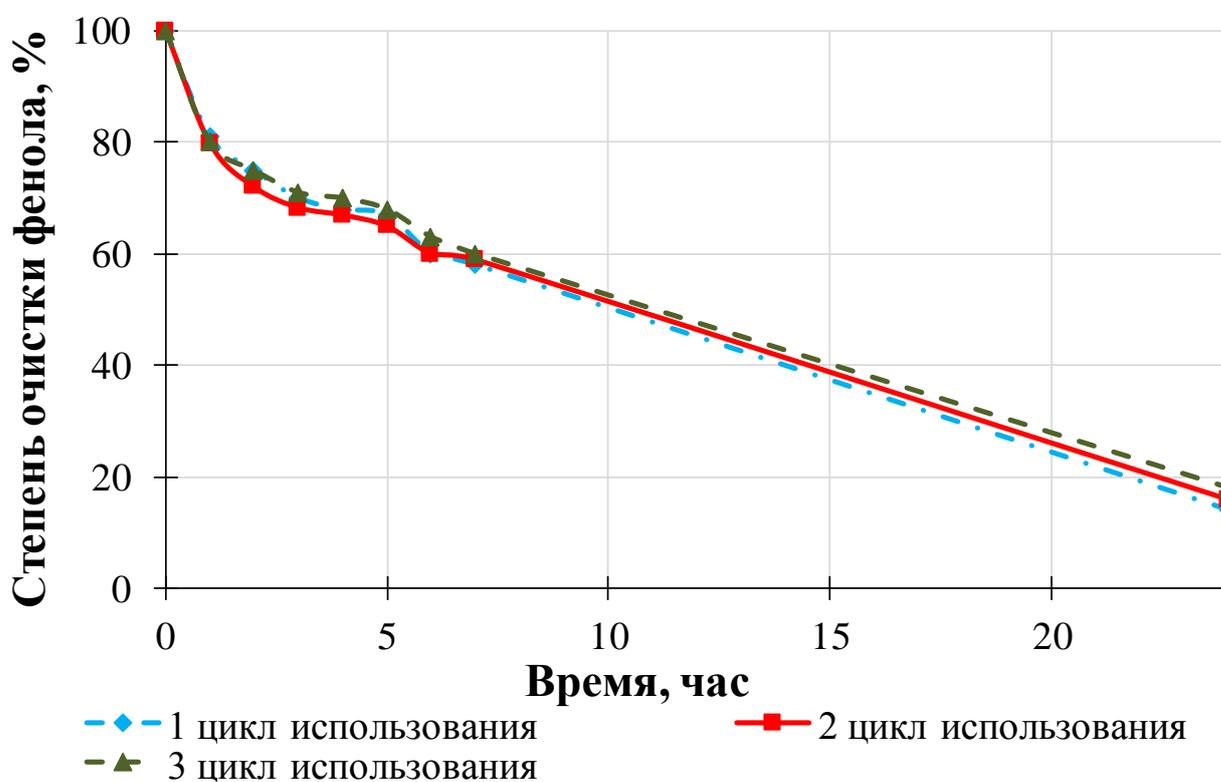
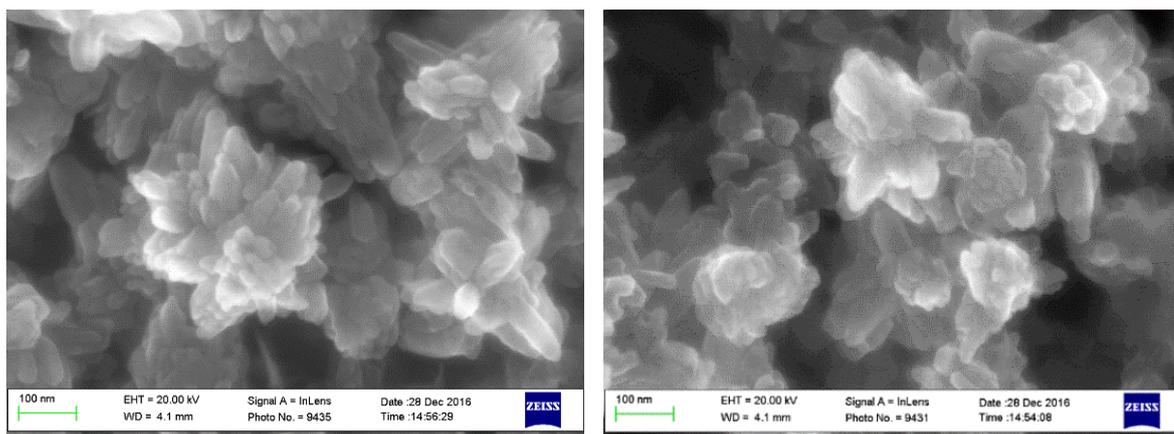


Рисунок 44 – Изменение ФКА на примере образца **агрегаты 1** после нескольких циклов повторного использования

Морфология поверхности НЧ оксида цинка относительно исходной после повторного использования не изменяется (рисунок 45), что говорит о стабильности фотокатализатора.

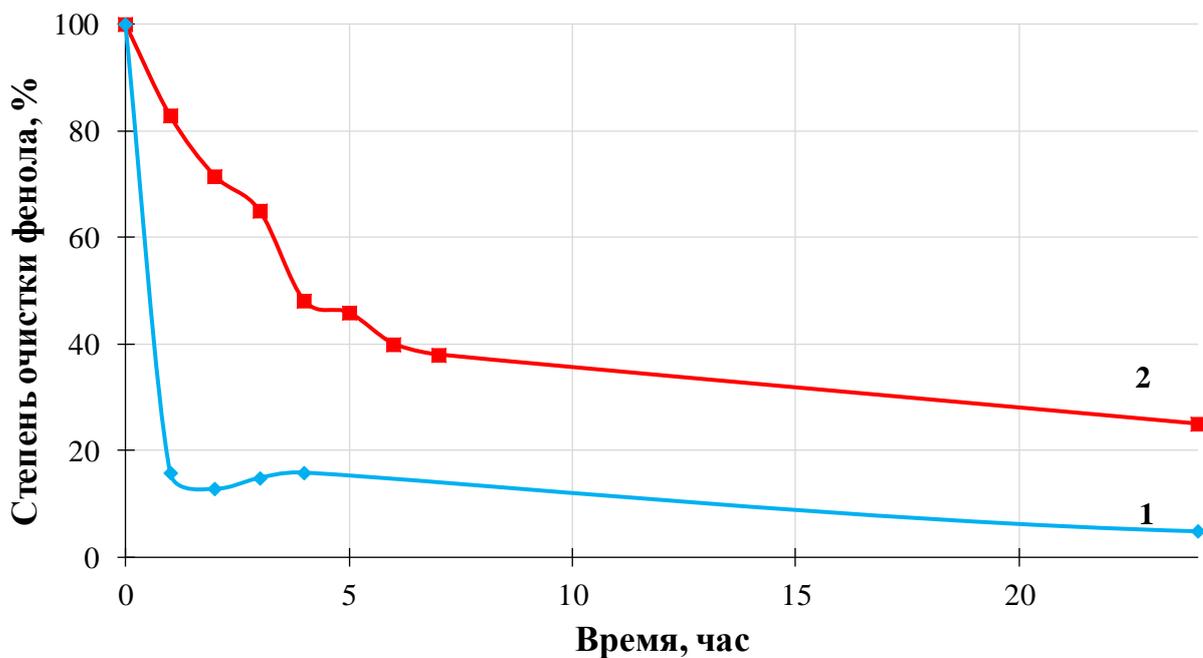


а)

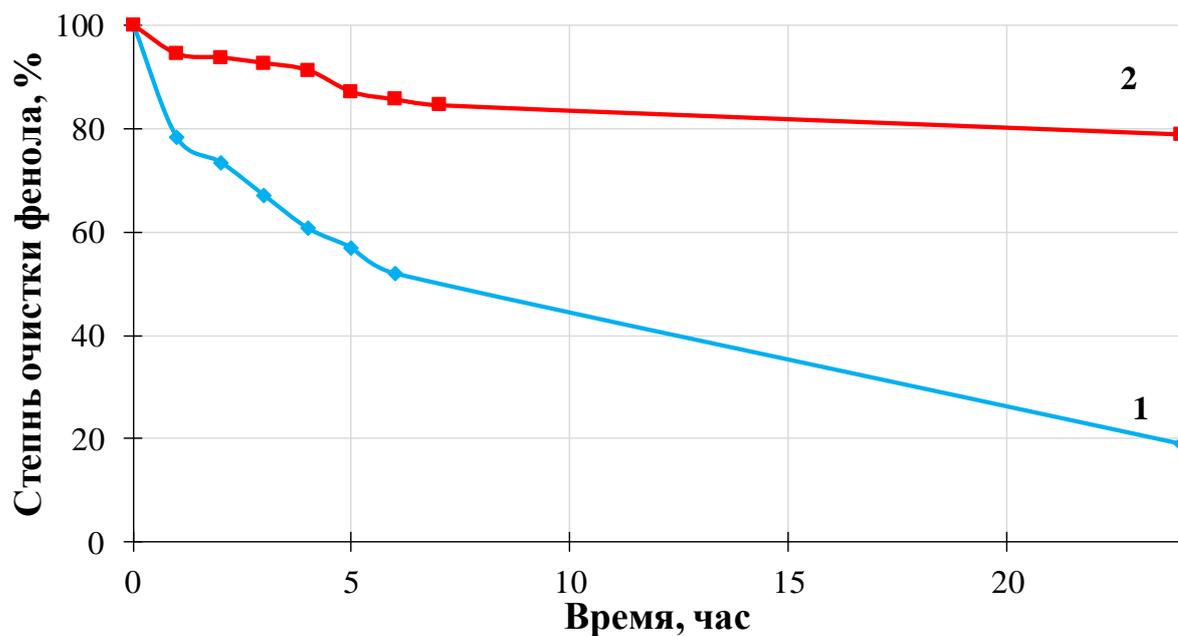
б)

Рисунок 45 – Морфология поверхности образца **агрегаты 1** а) до повторного использования, б) после повторного использования

Получены данные по ФКА для образцов НЧ различной морфологии спустя год их хранения. Как видно из графиков, фотокатализаторы с течением времени утратили свою ФКА (рисунок 46, кривые 2). Например, для **сферы 2** - на 20 %, для **пластинки 2** - на 60 %.



образец сферы 2



образец пластинки 2

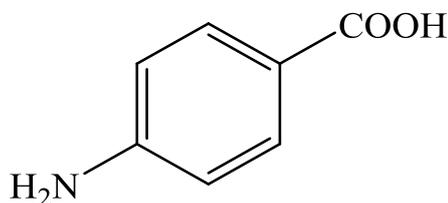
Рисунок 46 – Кривые 1 – ФКА после синтеза; кривые 2 – ФКА через год

Явление снижения ФКА НЧ можно объяснить релаксационными процессами, которые произошли в кристаллической решетке оксида цинка, обусловленные наличием дефектов. С точки зрения физического явления, релаксация напряжений представляет собой процесс самопроизвольного

снижения напряжения в теле. Вероятно, в течение долгого хранения фотокатализатора идет деформирование кристаллического тела, характеризующееся ослаблением химических связей, что ведет к уменьшению релаксационной стойкости.

Фотокаталитическое разложение 4-аминобензойной кислоты

4-аминобензойная кислота (пара-аминобензойная кислота) – порошок белого цвета. Представляет собой аминокислоту, витамин В₁₀, бактериальный витамин Н₁.



Применяется как сырье в производстве красителей, азокрасителей. Эфиры кислоты обладают анестезирующими свойствами. Встречается в сточных водах фармацевтических, текстильных предприятий [99]. ПДК в воде составляет 0,1 мг/л [97].

Процесс фотокаталитического разложения кислоты контролировали методами спектрофлуориметрии с применением калибровочной кривой 3-го порядка (рисунок 47) в диапазоне концентраций 0,01-1,5 мг/л и спектрофотометрии. 4-АБК проявляет флуоресцентные свойства в области 345 нм (рисунок 48), а основной максимум поглощения находится в области 265 нм (рисунок 49).

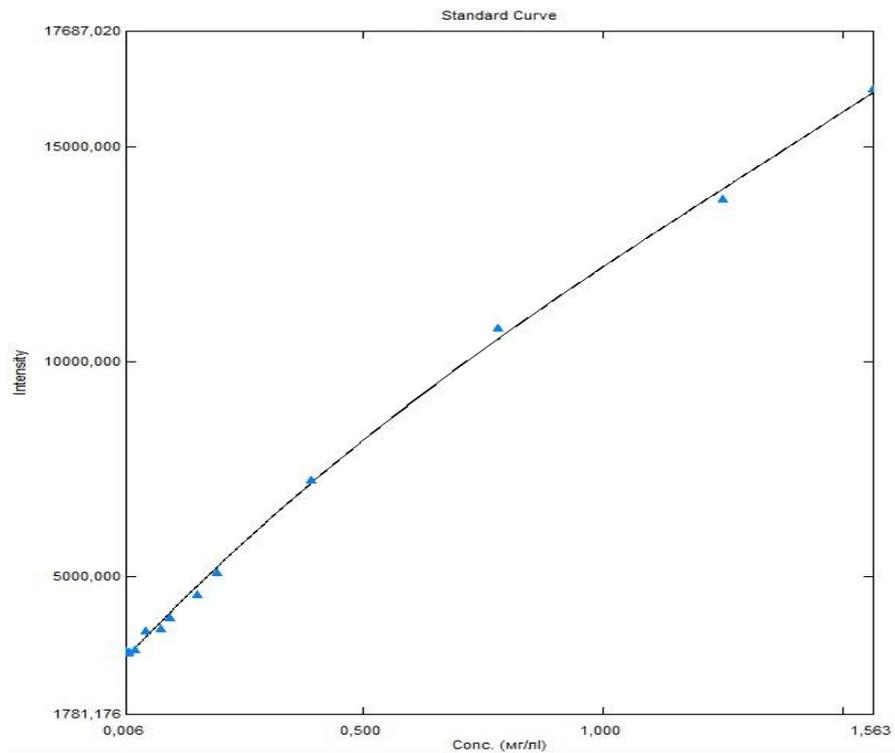


Рисунок 47 – Калибровочная кривая 3-го порядка для 4-АБК

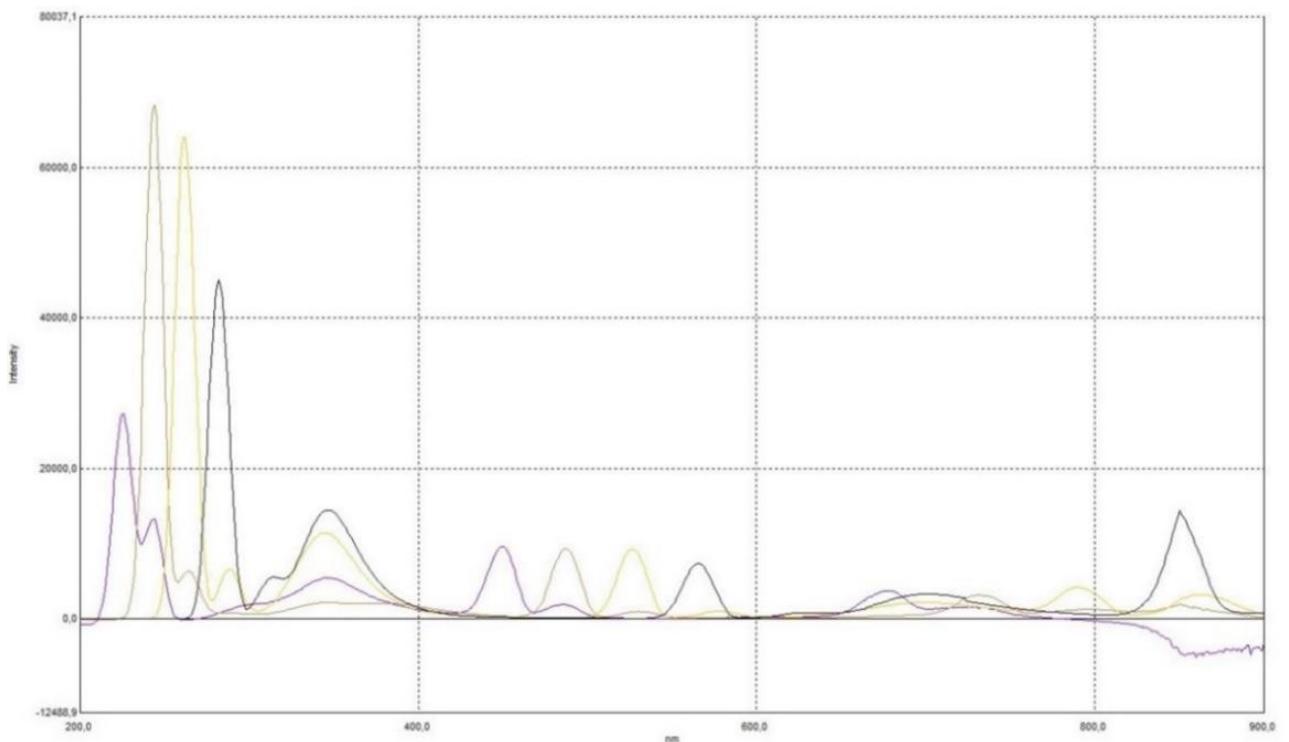
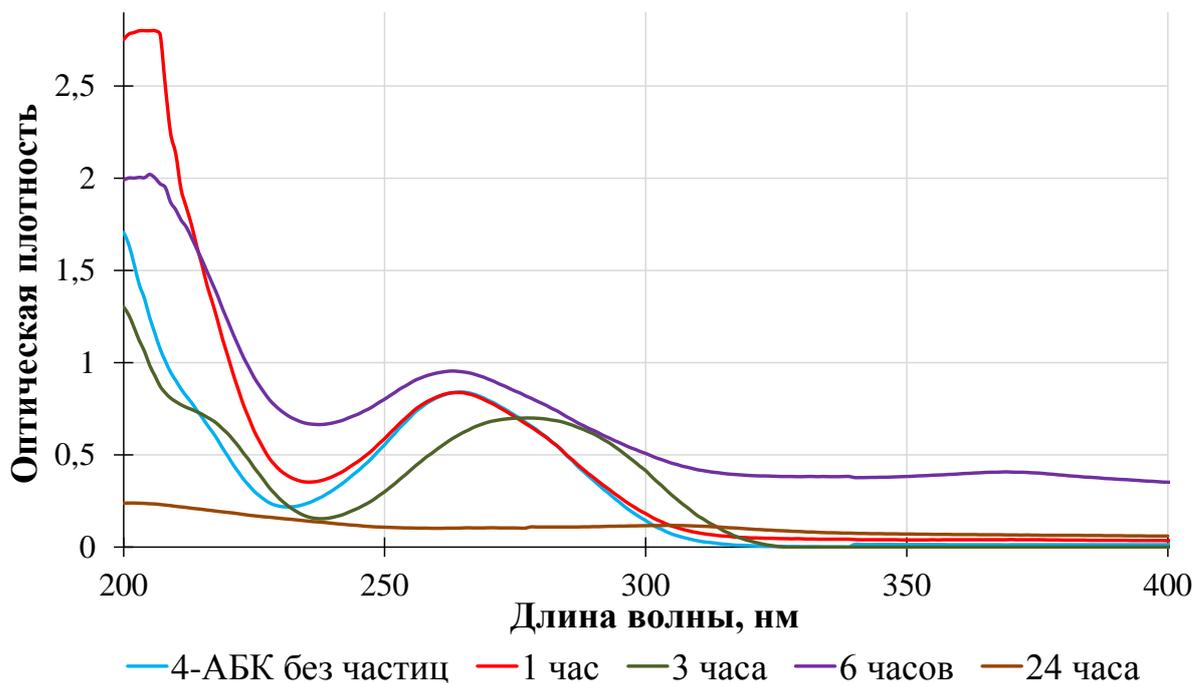


Рисунок 48 – Спектр флуоресценции 4 –АБК

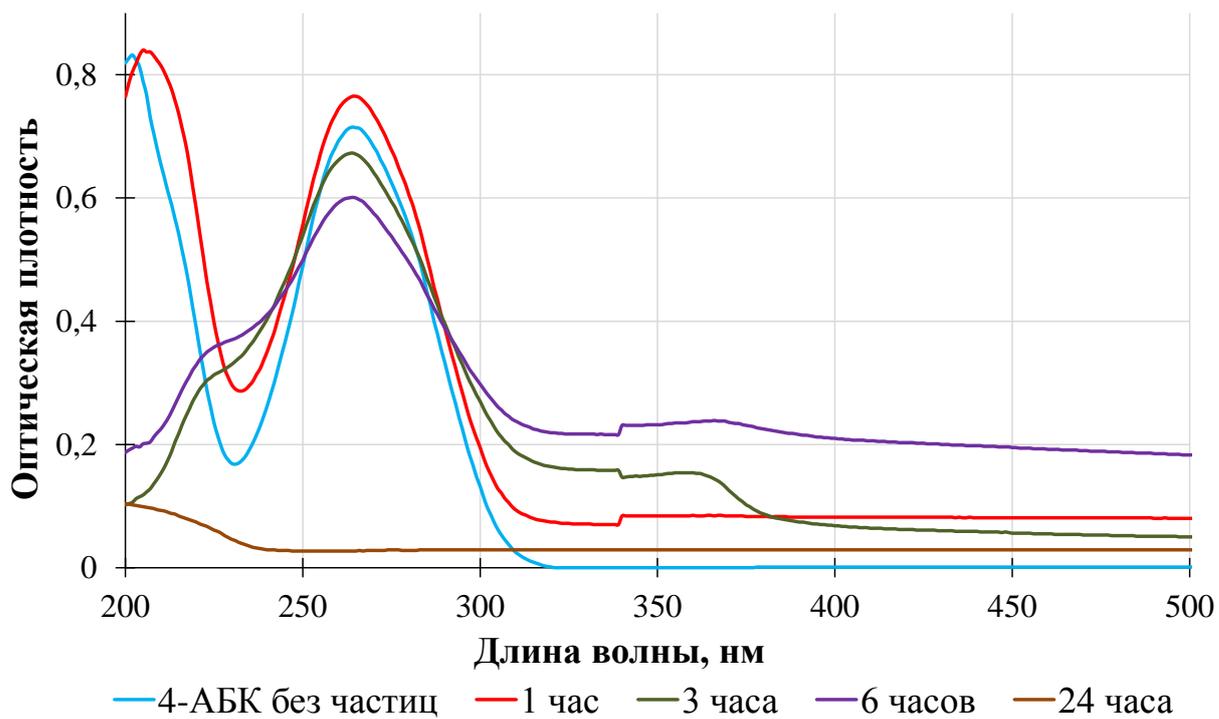
Фоторазложение 4-АБК сопровождается различными химическим превращениями. На рисунке 49 представлены УФ-вид-спектры, полученные

для образцов **пластинки 2** (а) и **сферы 2** (б). Через 24 часа основной максимум поглощения кислоты полностью исчезает.

Фенолы легко окисляются даже кислородом воздуха, что объясняется повышенной электронной плотностью в цикле. Для исследования ФКА в реакциях разложения других органических загрязнителей выбран ряд фотокатализаторов, которые показали наилучшие результаты в реакции с фенолом. Данные ФКА для образцов НЧ с различной морфологией поверхности представлены на рисунке 50. Наиболее эффективными фотокатализаторами в реакции фоторазложения 4-АБК оказались образцы **сферы 2**, **агрегаты 1** и **пластинки 1**. Максимальная степень очистки 4-АБК на 24-ый час после начала фотокаталитической реакции составляет 90%. Исключением являются НЧ с морфологией поверхности **цветы**, и количество разложившейся кислоты составляет 10%.



а)



б)

Рисунок 49 – УФ-вид-спектры процесса фоторазложения 4-АБК:

а) образец **пластинки 1**, б) образец **сферы 2**

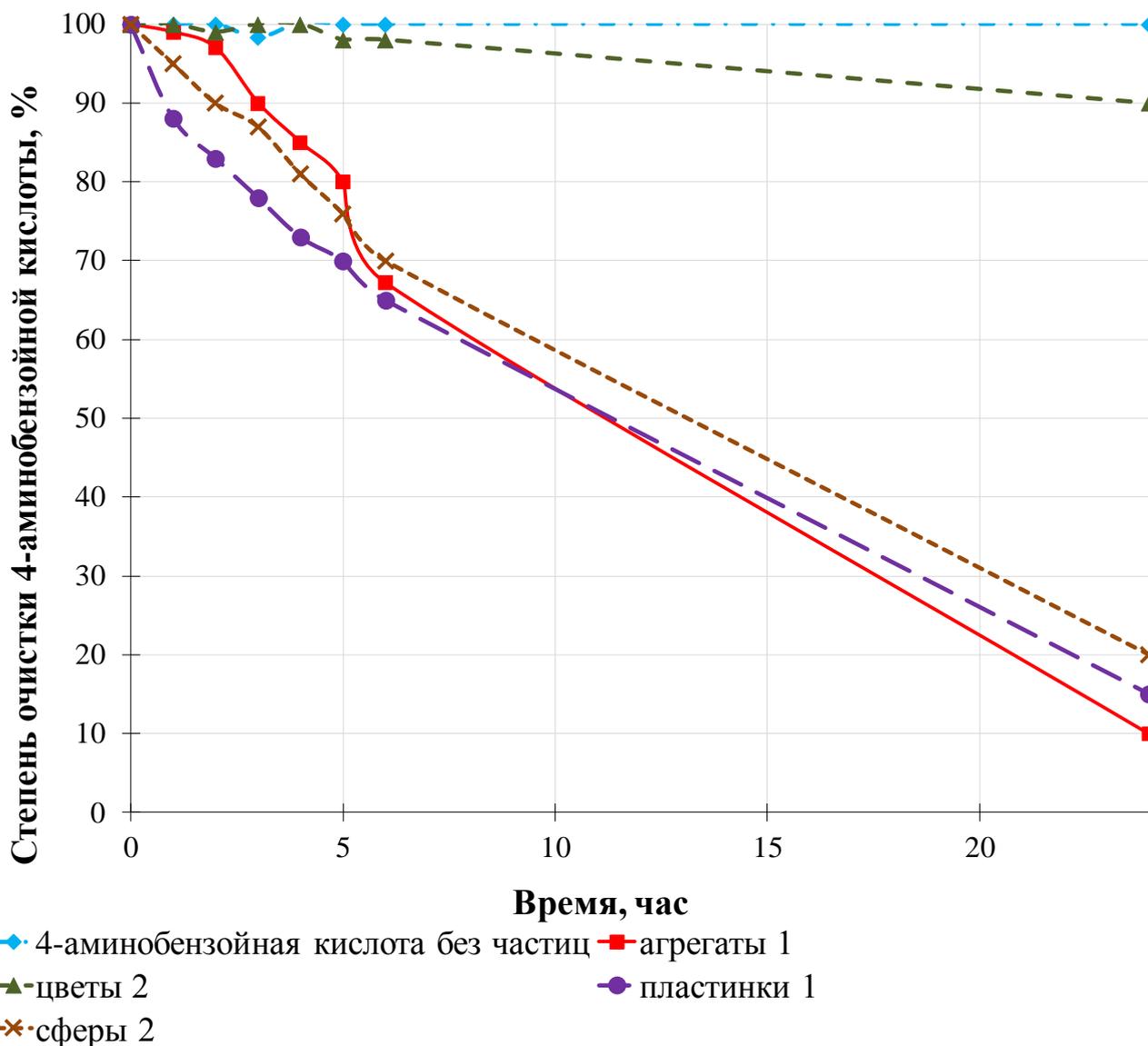
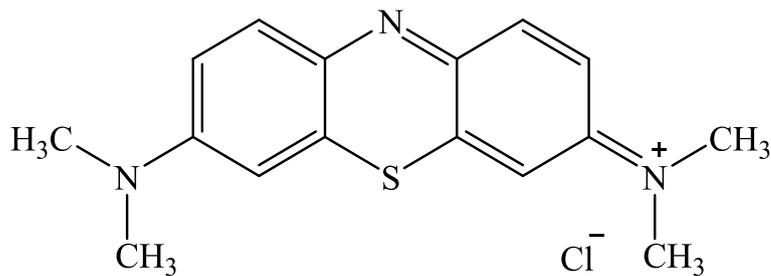


Рисунок 50 – Данные ФКА для образцов НЧ
в реакции фоторазложения 4-АБК

Фотокаталитическое разложение метиленового синего

Метиленовый синий – кристаллическое вещество темно-зеленого цвета с бронзовым блеском.



Применяется для окраски шерсти, шелка, бумаги, в производстве антисептических средств, в качестве антидота при отравлении газами, используется как окислительно-восстановительный или металлохромный индикатор катионов металлов и некоторых анионов. Краситель МС содержится в сточных водах текстильных, фармацевтических предприятий [100].

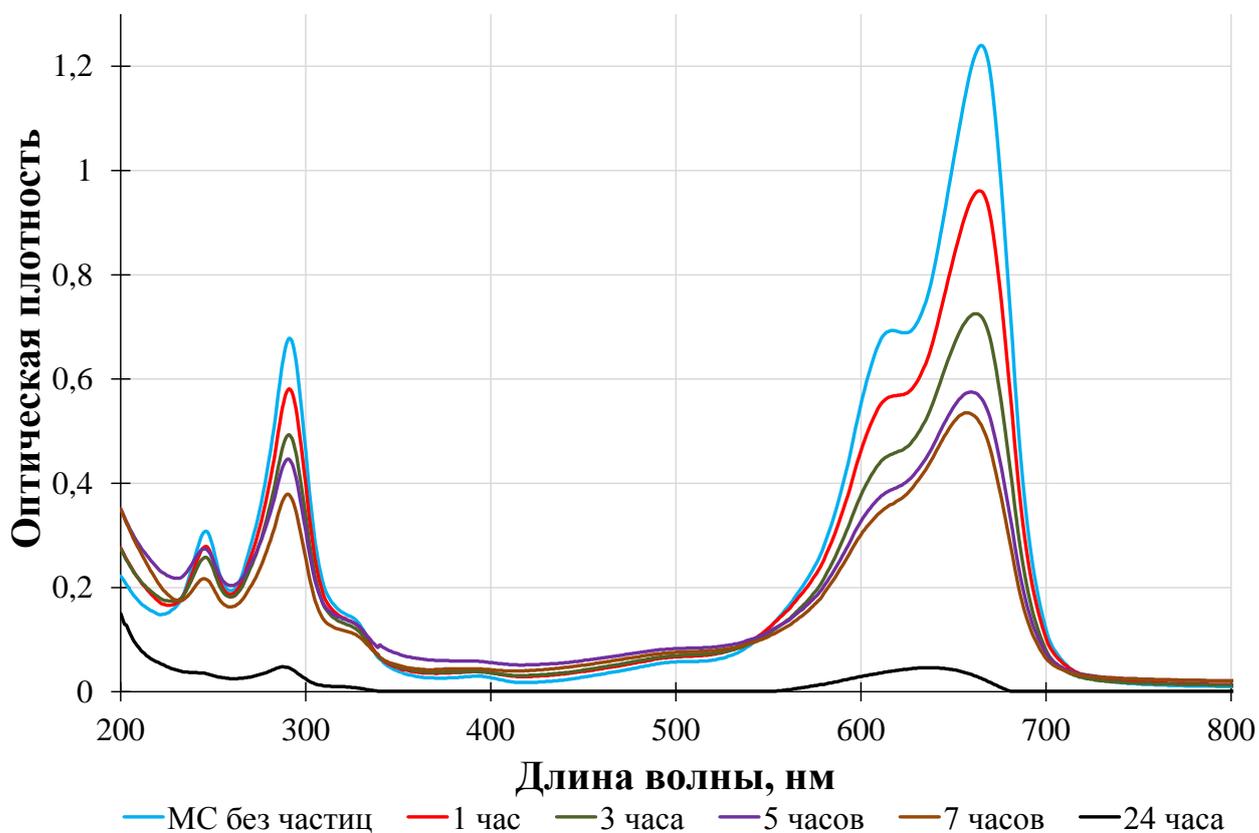
Процесс разложения МС исследовали с помощью метода спектрофотометрии, а также по изменению цвета раствора в ходе фотокаталитической реакции. В ходе процесса ФК раствор обесцвечивается, и наблюдается образование «хлопьев», представляющих собой кристаллические нерастворимые продукты окисления. Основной максимум поглощения метиленового синего в области 670 нм (рисунок 51). Исходный раствор готовили с концентрацией, не превышающей оптическую плотность равную единице. Для анализа использовали кювету толщиной 1 см.

Фоторазложение МС не сопровождается явными химическим превращениями. На рисунке 51 представлены УФ-вид-спектры, полученные для образцов **пластинки 1** (а) и **сферы 2** (б). Через 24 часа спектр красителя достигает почти нулевой концентрации.

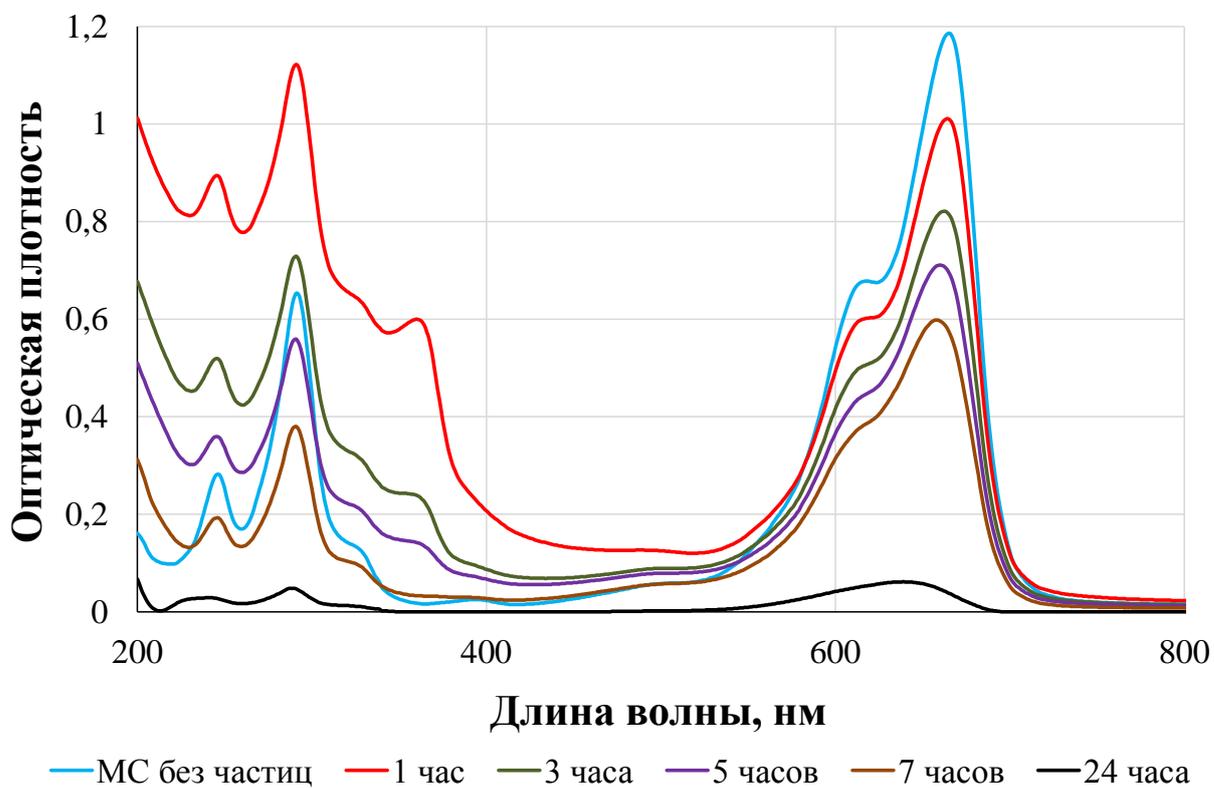
Данные ФКА для образцов НЧ с различной морфологией поверхности представлены на рисунке 52. Наиболее эффективными фотокатализаторами в реакции фоторазложения МС являются **сферы 2** и **агрегаты 1**. Максимальная степень очистки МС составляет 95%. Наименее эффективными фотокатализаторами также оказались НЧ с морфологией **цветы** (30%).

Таким образом, полученные фотокатализаторы на основе НЧ оксида цинка характеризуются различной ФКА. Существенную роль играют размеры и морфология поверхности образцов. Детальное изучение свойств и особенностей порошков НЧ на примере глубокого окисления модельного загрязнителя – фенола до углекислого газа и воды, помогло выявить ряд

фотокатализаторов для оценки их применимости в реакциях разложения других органических загрязнителей воды, таких как 4-АБК и красителя МС.



a)



б)

Рисунок 51 – УФ-вид-спектры: а) образец **пластинки 1**, б) образец **сферы 2**

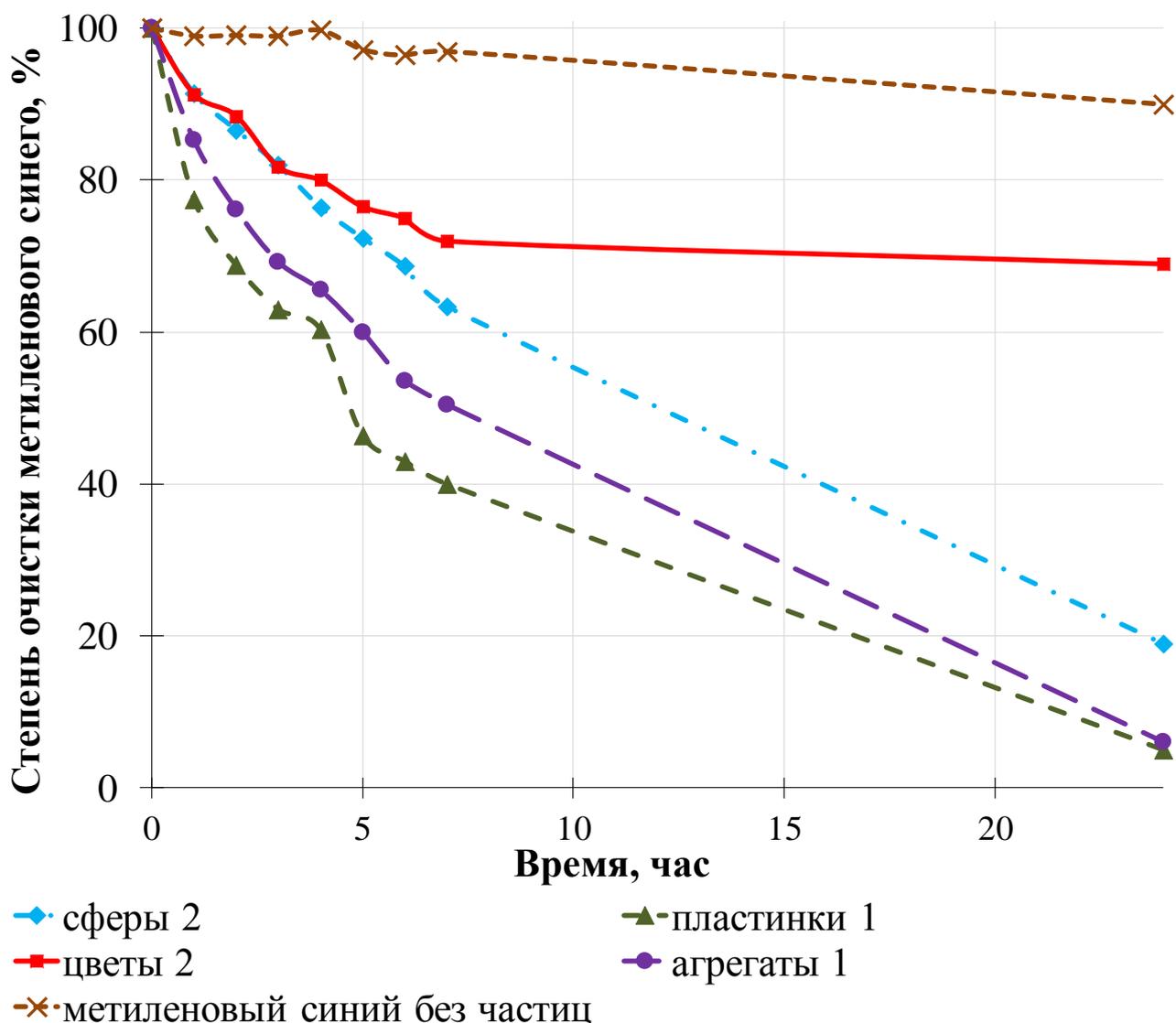


Рисунок 52 – Данные ФКА для образцов НЧ в реакции фоторазложения красителя МС

Фотокатализаторы на основе НЧ оксида цинка проявляют уникальные свойства. Они стабильны, химически устойчивы, не растворяются, могут многократно применяться. Однако, с увеличением срока хранения их активность снижается за счет внутренних превращений на кристаллическом уровне. Стоит отметить, что разработка наноструктурных фотокатализаторов, проявляющих активность под действием источника излучения видимого света, является перспективной для будущих

исследований и внедрения технологии доочистки стоков от органических поллютантов в производственный процесс.

3.3. Термо- и механообработка наночастиц ZnO

Предполагается, что для увеличения ФКА НЧ необходимо изменить их свойства путем термо- или механообработки. К термообработке относят процесс отжига, а к механообработке - помол порошка НЧ. В результате обработки изменяются не только фотокаталитические, но и физические свойства порошков, что связано с образованием структур с высокой дефектностью.

Методом рентгеноструктурного анализа подтверждена кристаллическая структура образцов НЧ ZnO (рисунок 53).

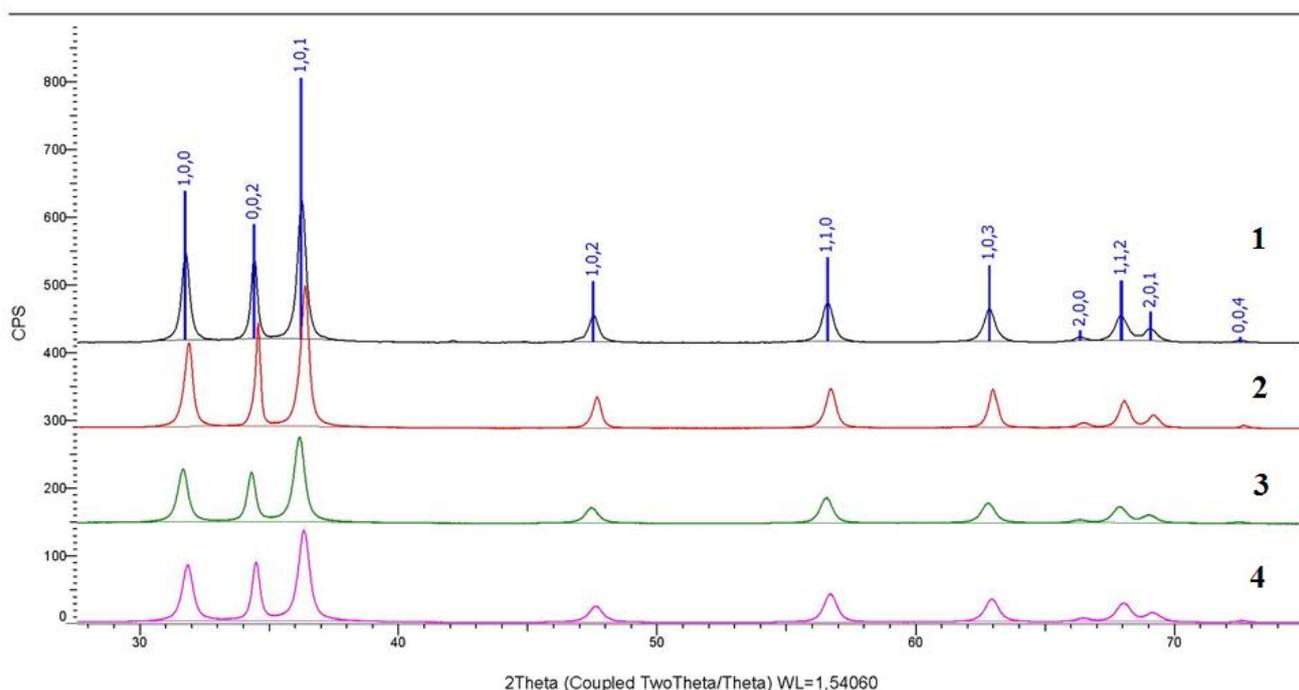


Рисунок 53 – Рентгеноструктурный анализ образцов НЧ: 1) эталонная структура цинкита; 2) **пластинки 1**; 3) **сферы 2**; 4) **пластинки 2**

Монокристаллический ZnO в обычных условиях имеет гексагональную кристаллическую решетку (рисунок 54) и группу симметрии $R\bar{3}m$, что не противоречит экспериментальным данным РСА, полученных на рентгеновском дифрактометре (рисунок 55).

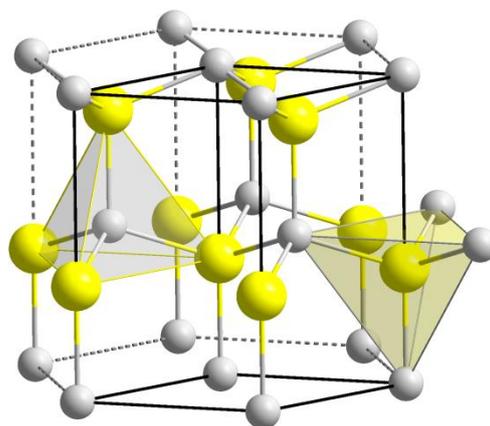


Рисунок 54 – Строение ячейки кристаллической решетки ZnO

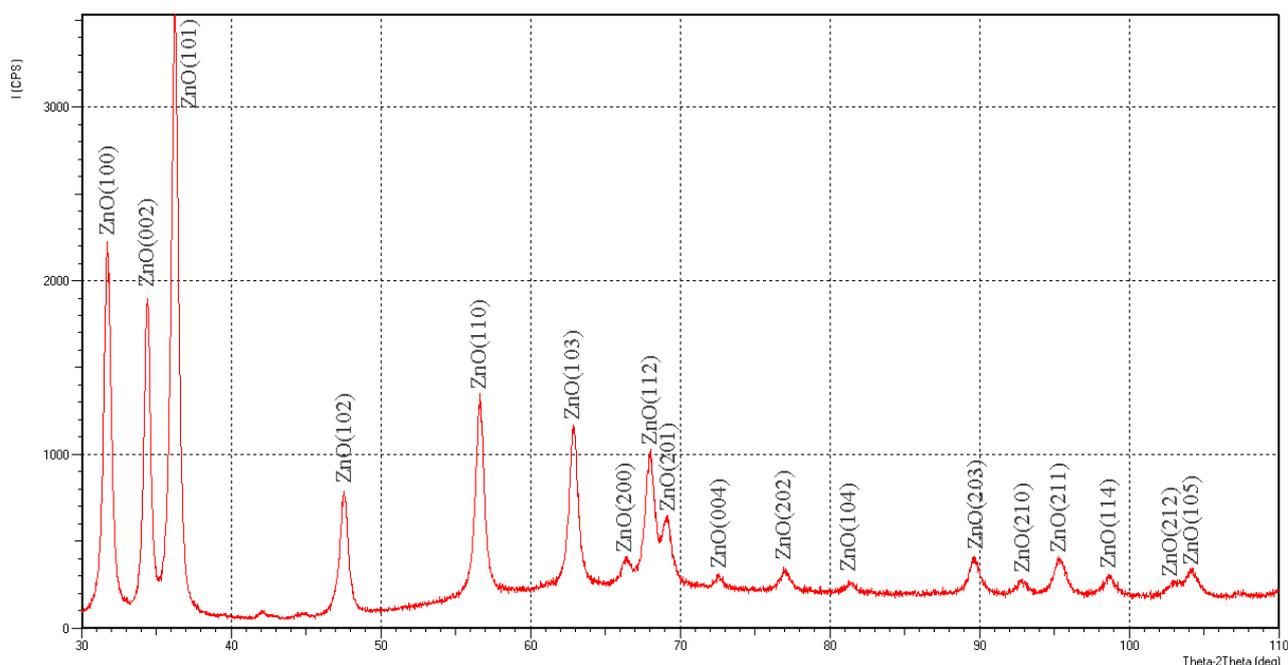


Рисунок 55 – Рентгеноструктурный анализ НЧ ZnO (в скобках указаны обозначения плоскостей для кристаллической структуры ZnO)

Дифференциальная сканирующая калориметрия показала эндотермические пики при 130 и 230 °С, что может говорить о наличии фаз Zn(OH)₂ (рисунок 56). Для снижения содержания гидроксида цинка в образце проведена термообработка порошков НЧ. После отжига калориметрические измерения показали отсутствие пиков Zn(OH)₂, диаграмма ДСК характеризует структуру ZnO.

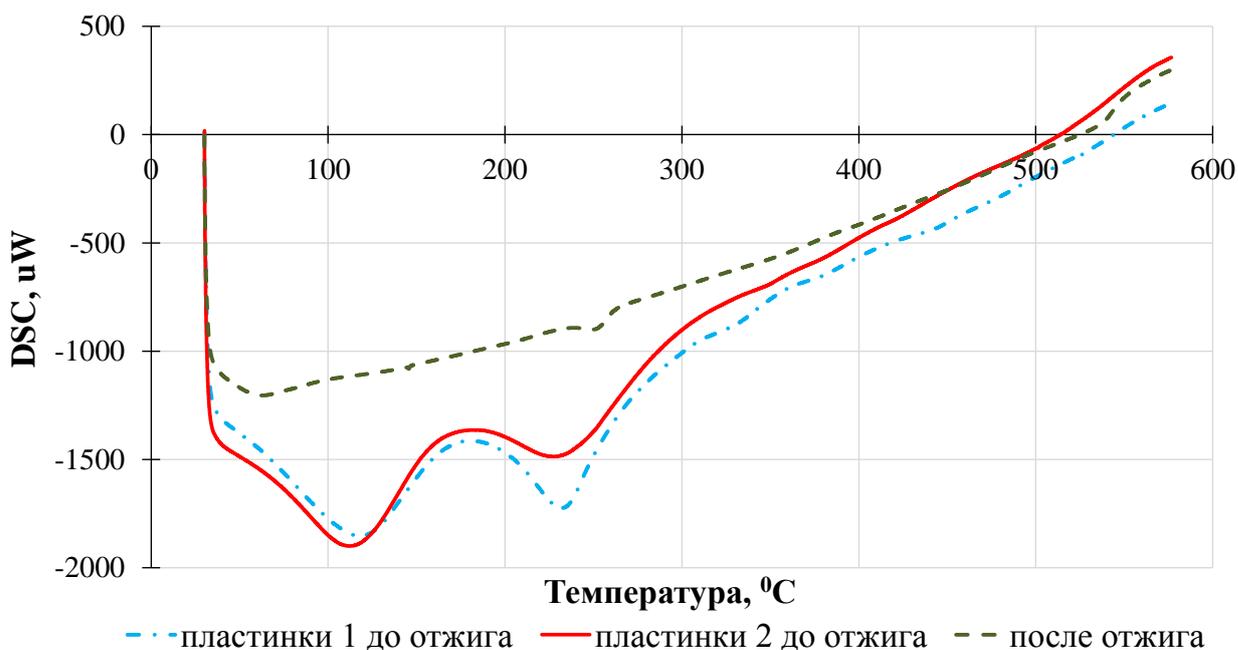


Рисунок 56 – Диаграммы дифференциальной сканирующей калориметрии для образца **пластинки 2**

Для отжига выбраны 3 температурных режима (рисунок 57, таблица 4). Термообработке подвергались большие и маленькие пластинчатые частицы. Охлаждение после каждого режима длилось в течение 4 часов. Порошки изменили цвет после термообработки.

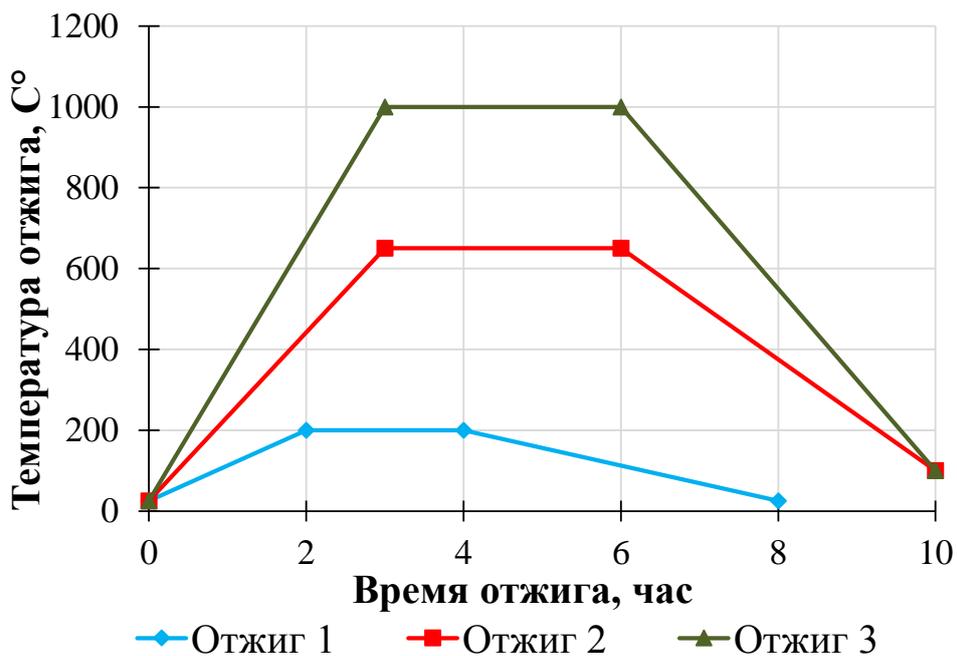
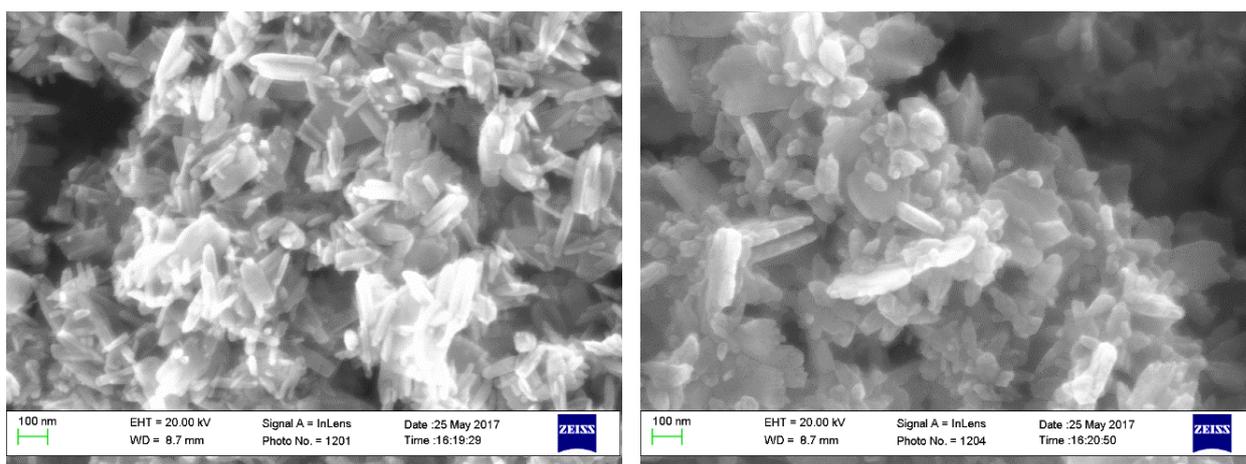


Рисунок 57 – Режимы отжига НЧ

Таблица 4. Условия отжига

Образец	Температура отжига, °С	Время отжига, час	Цвет порошка
пластинки 1	200	2	белый
	650	3	светло-желтый
	1000	3	желтый
пластинки 2	200	2	светло-желтый
	650	3	желтый
	1000	3	ярко-желтый
пластинки 4	200	2	белый
	650	3	светло-желтый
	1000	3	желтый

Отжиг приводит к оплавлению поверхности кристаллитов по сравнению с исходной морфологией поверхности (рисунок 58).



а)

б)

Рисунок 58 – Морфология поверхности а) образец **пластинки 1** после отжига, б) образец **пластинки 2** после отжига

Расчет среднего размера частиц (таблица 5) показал, что после отжига при 1000 °С наблюдается агломерация частиц, размеры которых становятся более 500 нм. Однако, после отжигов 1 и 2 размеры частиц практически не меняются относительно НЧ до термообработки.

Таблица 5. Размеры частиц после отжига

Образец	Отжиг 1	Отжиг 2	Отжиг 3
	Размер НЧ, нм		
пластинки 1	25	25	646
пластинки 2	375	398	925
пластинки 4	53	55	785

Помол порошков НЧ проводили в планетарной шаровой мельнице в присутствии 5 сферических циркониевых тел. Условия и результаты механообработки представлены в таблице 6.

Таблица 6. Условия помола

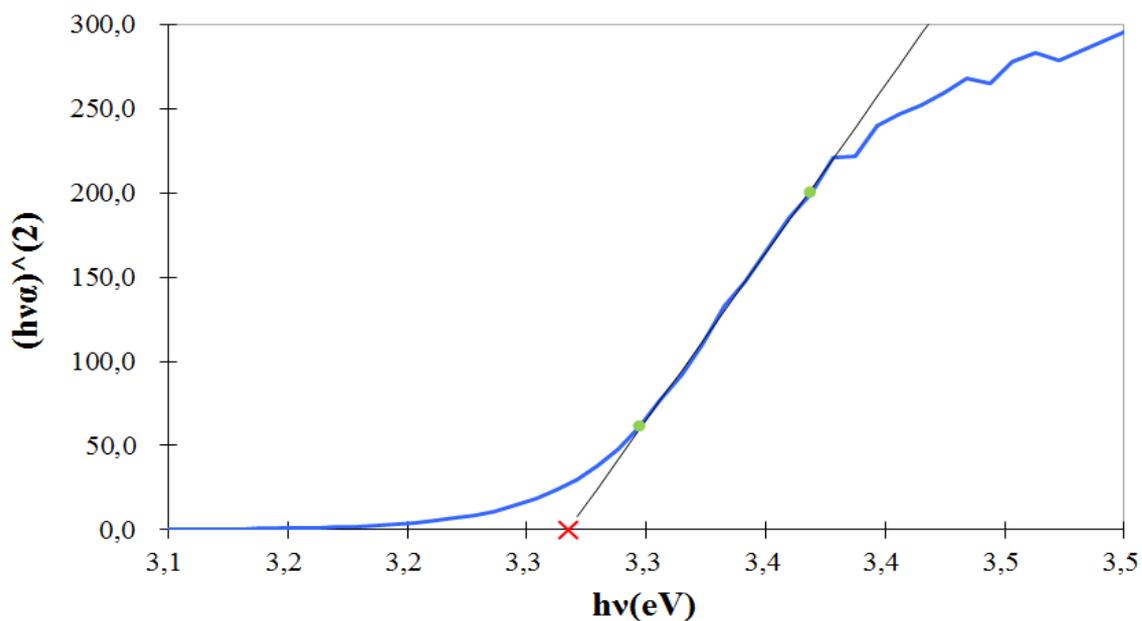
Образец	Время помола, час	Цвет порошка	Размеры НЧ, нм
пластинки 1	1	светло-коричневый	881
	2	коричневый	552
	3	темно-коричневый	516

Полупроводниковые материалы характеризуются областью энергий между заполненной электронами валентной зоной и незаполненной зоной проводимости, или шириной запрещенной зоны (ШЗЗ), которой должен обладать электрон для возможности перехода. Оксид цинка относится к широкозонным полупроводникам со значением ШЗЗ более 3 эВ.

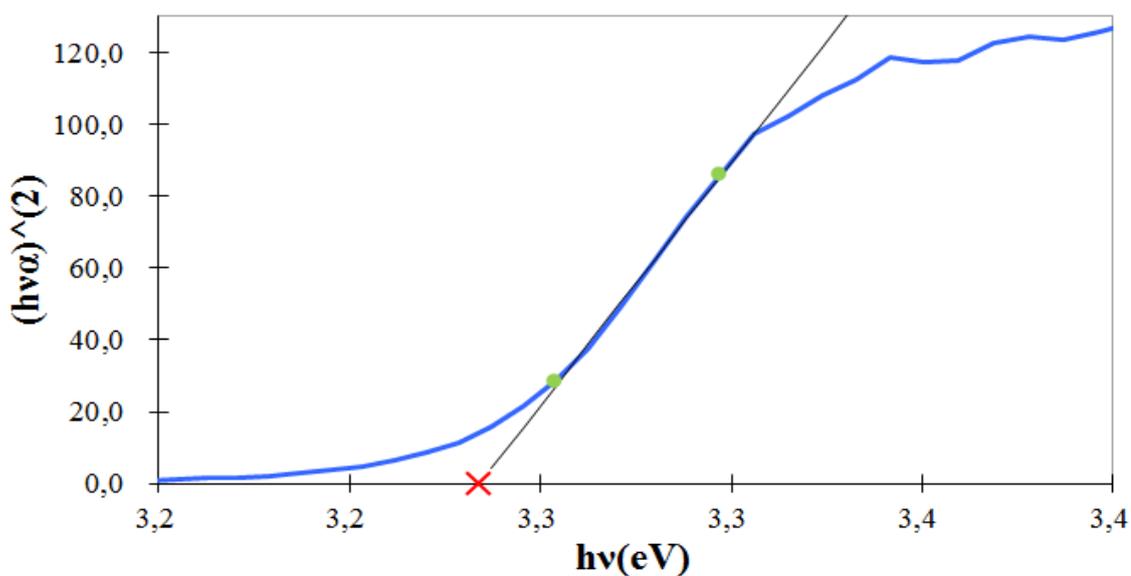
В результате термо- и механообработки получают порошки с высокой дефектностью структуры, что приводит к изменению ШЗЗ. Измерение величины запрещенной зоны проводилось для образцов НЧ после синтеза и после термо- и механообработки (рисунок 59).

Полученные значения ШЗЗ представлены в таблице 7. С увеличением температуры отжига величина ШЗЗ для образцов НЧ уменьшается по сравнению с исходным значением.

В процессе помола порошков НЧ происходит их допирование цирконием. Элементный состав образцов установлен методом EDX. С увеличением времени помола количество циркония, вошедшего в кристаллическую решетку ZnO, увеличивается.



а)



б)

Рисунок 59 – а) кривая для расчета ШЗЗ образца **пластинки 1** после синтеза; б) кривая для расчета ШЗЗ образца **пластинки 1** после отжига 2

Ионы Zr^{2+} растворяются в кристаллической решетке оксида цинка, занимают положения в междоузлиях, создают в ней точечные дефекты. С увеличением содержания допированного металла, величина ШЗЗ для образца **пластинки 1** уменьшается (таблица 10).

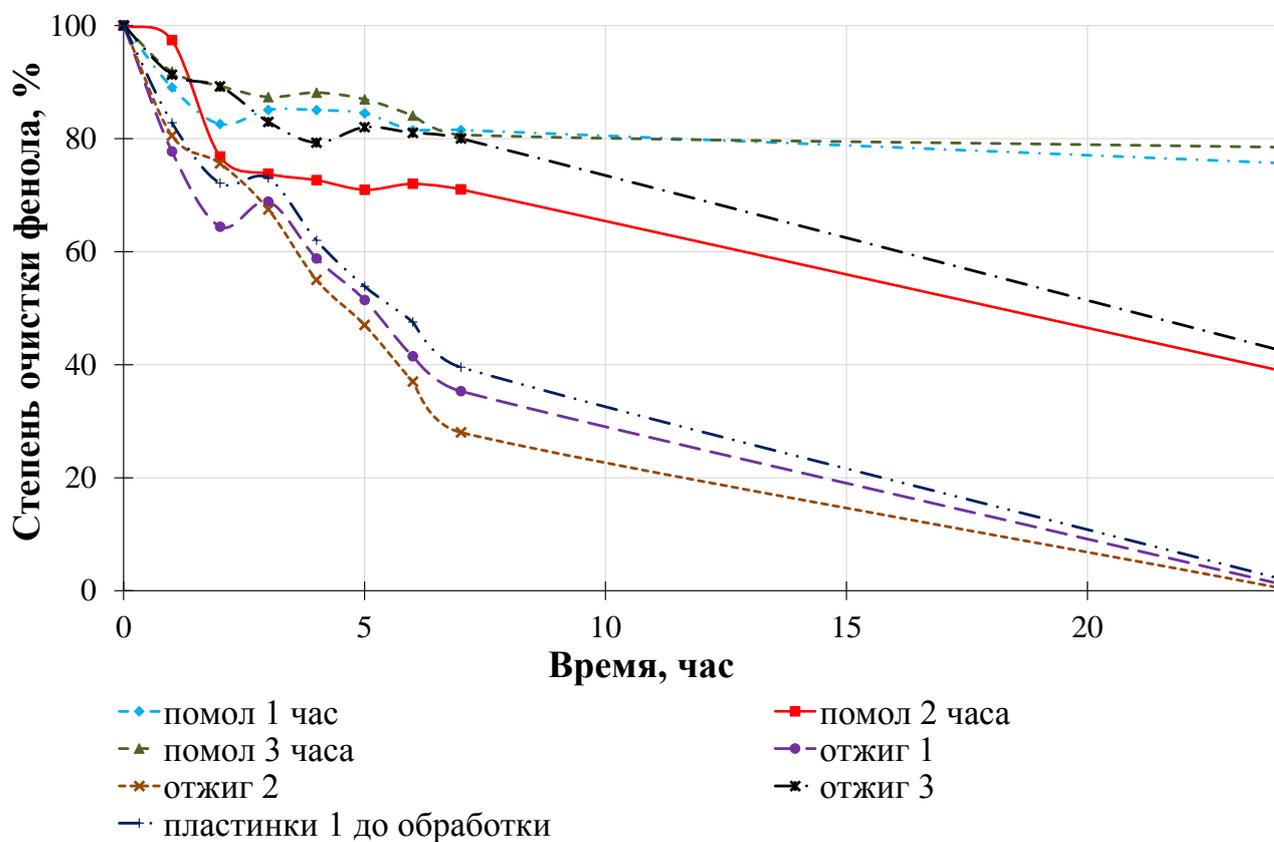
Таблица 7. Влияние термообработки на изменение ШЗЗ

Термообработка	Образец		
	пластинки 1	пластинки 2	пластинки 4
	Величина ШЗЗ, эВ		
исходное	3,2672	3,2436	2,2668
отжиг 1	3,2607	3,2575	3,2640
отжиг 2	3,2338	3,2162	3,2322
отжиг 3	3,2109	3,2137	3,2299

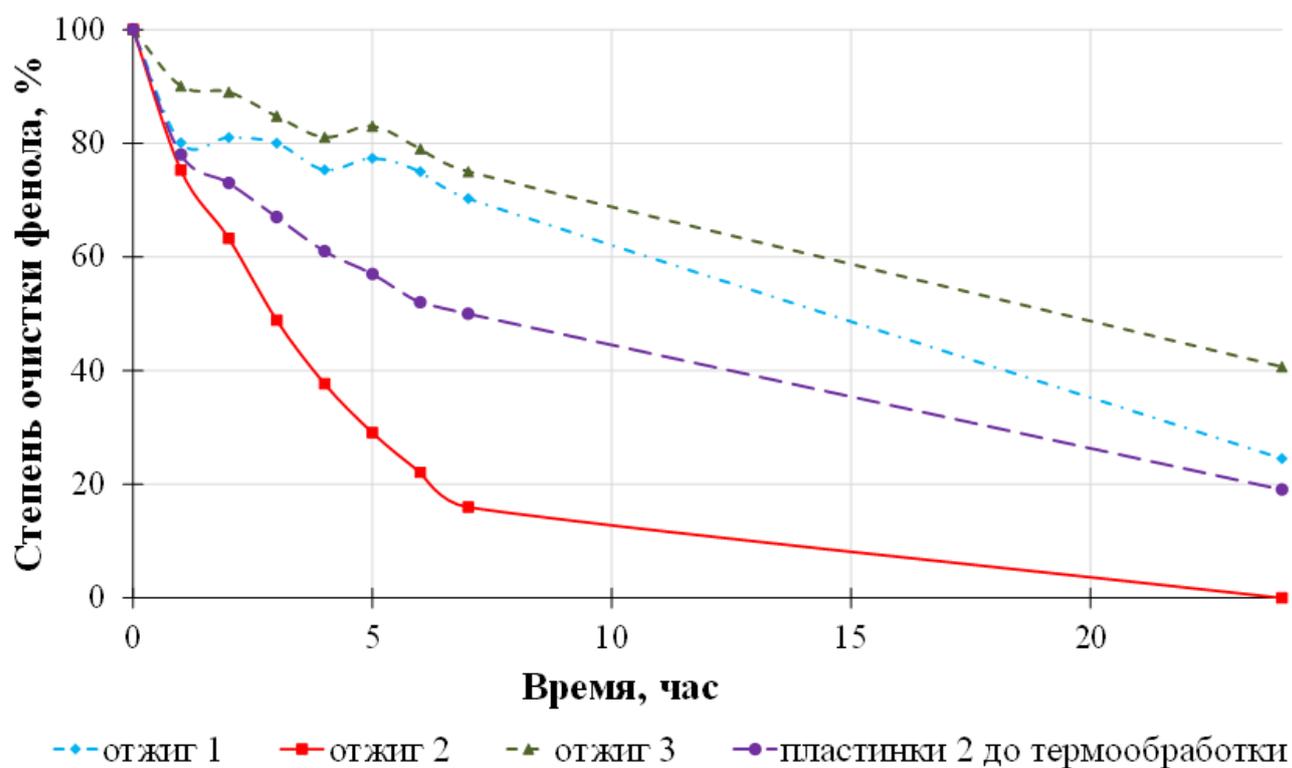
Таблица 10. Влияние допирования оксида цинка цирконием на ШЗЗ

Механообработка	до	помол 1	помол 2	помол 3
ШЗЗ, эВ	3,2672	3,1385	2,9974	2,9927
Zr, %	-	3	7,3	11

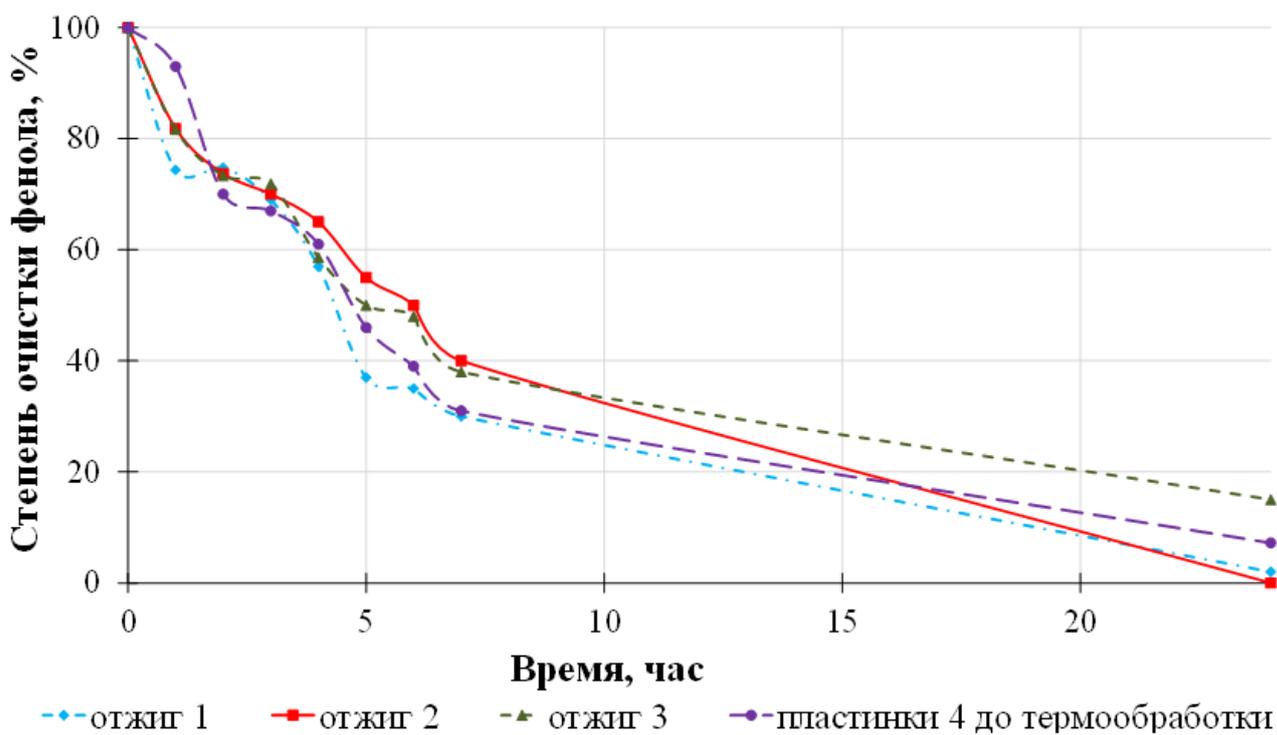
Исследовано влияние термо- и механообработки на ФКА образцов НЧ. Результаты экспериментов по влиянию термо – и механообработки для образцов - пластинки представлены на графиках (рисунок 60).



а)



б)



в)

Рисунок 60 – Кривые ФКА образцов НЧ после механо- и термообработки:

а) пластинки 1, б) пластинки 2, в) пластинки 4

Таким образом, в результате механообработки происходит допирование кристаллической решетки ZnO цирконием, что объясняется элементарным составом образцов после помола и уменьшением ШЗЗ. Однако, механообработка порошков НЧ не приводит к улучшению их ФКА в реакции разложения органического загрязнителя из-за агломерации НЧ.

Стоит отметить, что термообработка при определенной температуре, напротив, способствует значительному улучшению фотокаталитических свойств НЧ. Это явление можно объяснить образованием дефектов внутри кристаллической решетки ZnO. Выявлено, что для улучшения свойств оптимальной температурой отжига является 650 °С (отжиг 2).

3.4. Разработка фотореактора для очистки сточных вод от фенола

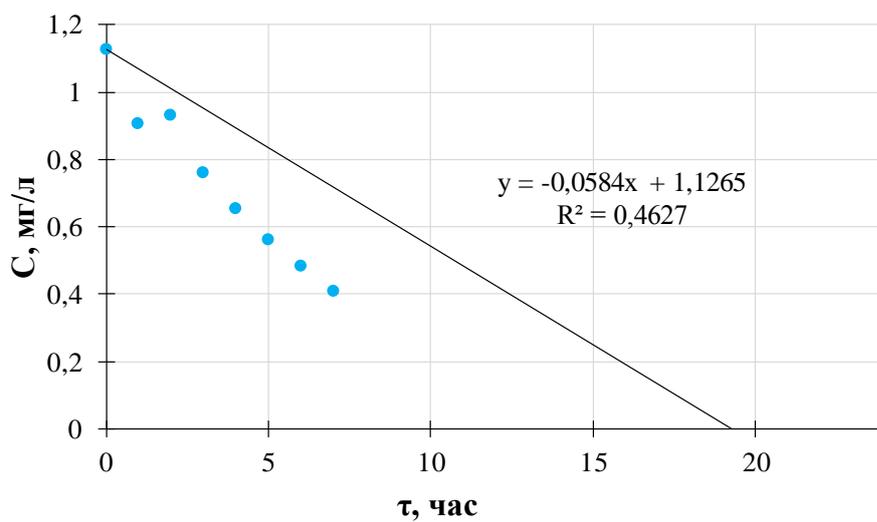
Для расчета времени полного фоторазложения фенола до углекислого газа и воды определим порядок реакции и константу скорости согласно полученным экспериментальным данным. Воспользуемся значениями концентраций, которые получены в ходе фотокаталитической реакции в присутствии порошка НЧ **пластинки 1** после термообработки при 650 °С. Построим графики зависимости концентрации фенола от времени для нулевого, первого и второго порядков (рисунок 61).

Методом наименьших квадратов для каждой кривой построена аппроксимирующая прямая и рассчитаны коэффициенты аппроксимации. Наиболее близкое к единице значение R^2 для графика $\ln C - \tau$ (рисунок 61, б), что соответствует первому порядку реакции.

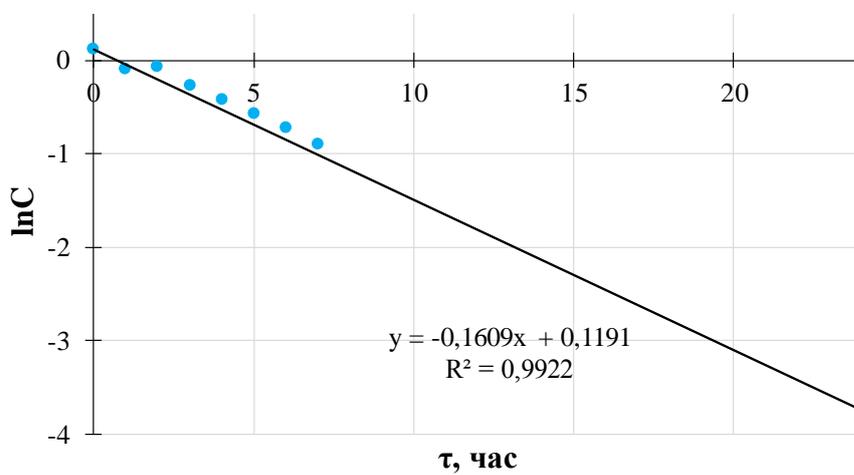
Запишем уравнение для прямой первого порядка в виде:

$$\ln C = -k \cdot \tau + \ln C_0$$

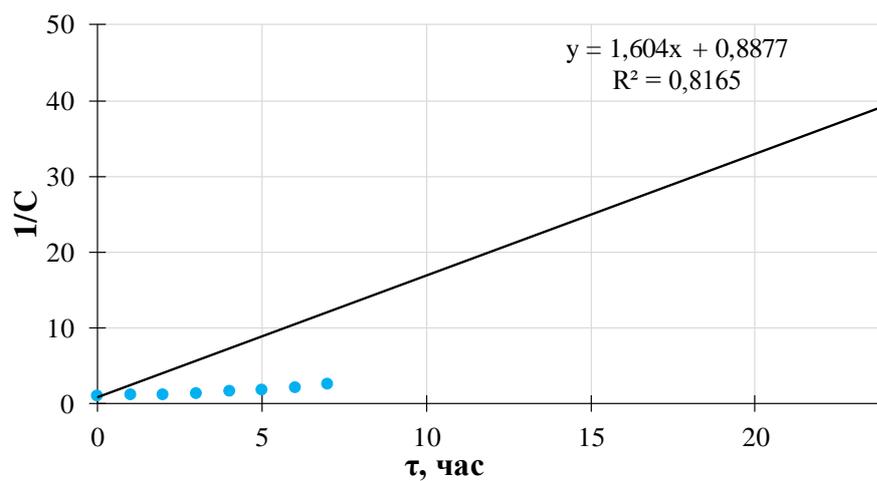
где C – концентрация фенола в мг/л, C_0 – начальная концентрация мг/л, k – константа скорости реакции первого порядка $ч^{-1}$, τ – время в часах.



а)



б)



в)

Рисунок б1 – Графическое определение порядка реакции фоторазложения

а) нулевой порядок, б) первый порядок, в) второй порядок

Согласно выведенному уравнению прямой первого порядка, константа скорости реакции первого порядка равна $0,1609 \text{ ч}^{-1}$.

Предполагаемый фотокаталитический реактор окисления фенола работает в режиме смешения. Для реактора идеального смешения, при протекании необратимой реакции первого порядка, запишем:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - \alpha}$$

Предполагается, что фоторазложение фенола осуществляется до ПДК_в, равном $0,001 \text{ мг/л}$. Пусть начальная концентрация фенола в растворе 1 мг/л , тогда можем рассчитать время, за которое произойдет полное фотокаталитическое разложение фенола до предельно допустимой концентрации

$$\tau = \frac{1}{0,1609} \ln \frac{1}{1 - \frac{1-0,001}{1}}$$

Следовательно, для полного фоторазложения фенола в присутствии фотокатализатора на основе НЧ оксида цинка потребуется 43 часа .

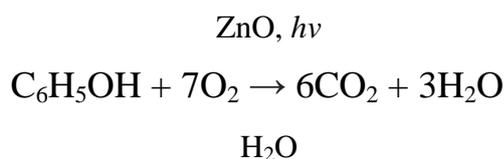
Рассчитаем материальный баланс фотокаталитического реактора для очистки сточных вод от фенола.

Согласно литературным данным, количество сбрасываемых сточных вод предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности составляет от $10 \text{ до } 30 \text{ м}^3/\text{сут}$ на 1 тонну бумаги [101].

Пусть исходный объем сточных вод, содержащих фенол, составляет 15 м^3 . Тогда количество фенола в данном объеме составит 15 г . Отметим, что в фотореактор поступает сточная вода, предварительно прошедшая обработку традиционными методами очистки. В процессе отстаивания в сточной воде растворяется воздух, содержащий $20,94\%$ кислорода, $78,08\%$ азота, $0,04\%$ углекислого газа и другие инертные газы [102].

Количества растворенного кислорода воздуха в воде должно быть достаточно для инициирования фотокаталитической реакции, и аппарат для дополнительного насыщения сточной воды кислородом не требуется.

Механизм фотокаталитического окисления фенола сложный и до конца не изучен. Запишем реакцию глубокого фотоокисления в упрощенном виде



Запишем данные растворимости газов, входящих в состав воздуха, в воде при 25 °С и 1 атм: кислород 8,27 мг/л; азот 1,511 мг/л; углекислый газ 13,7 мг/л [103, 104]. Рассчитаем количество растворенных газов в 15 м³

$$G(\text{O}_2) = 8,27 \cdot 15000 = 124050 \text{ мг} = 0,124 \text{ кг}$$

$$G(\text{N}_2) = 13,7 \cdot 15000 = 205500 \text{ мг} = 0,205 \text{ кг}$$

$$G(\text{CO}_2) = 1,511 \cdot 15000 = 226650 \text{ мг} = 0,227 \text{ кг}$$

Рассчитаем через плотность массу сточной воды

$$G(\text{H}_2\text{O}_{\text{с.в.}}) = 15000 \cdot 998,2 \text{ г/л} = 14973000 \text{ г} = 14973 \text{ кг}$$

Для расчета прихода сточной воды, вычтем массу фенола и растворенных газов

$$G(\text{H}_2\text{O}_{\text{с.в.}}) = 14973 - 0,015 - 0,124 - 0,205 - 0,203 = 14972, 984 \text{ кг}$$

Рассчитаем количество прореагировавшего фенола в ходе фотокаталитической реакции до ПДК_в

$$G(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_{\text{ост}} = 0,001 \cdot 15000 = 0,015 \text{ г} = 0,015 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

$$G(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_{\text{прореаг}} = 15,000 - 0,015 = 14,985 \text{ г}$$

Рассчитаем количество вещества для фенола

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{G(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_{\text{прореаг}}}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = 0,1592 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем количество O₂, которое пошло на фотокаталитическую реакцию, учитывая стехиометрические коэффициенты

$$G(\text{O}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot M(\text{O}_2) \cdot 7 = 0,1592 \cdot 31,9995 \cdot 7 = 35,6608 \text{ г} = 0,036 \text{ кг}$$

Рассчитаем количество оставшегося O_2

$$G(\text{O}_2) = 0,124 - 0,036 = 0,088 \text{ кг}$$

Рассчитаем количество выделившегося CO_2 в ходе реакции

$$G(\text{CO}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot M(\text{CO}_2) \cdot 6 = 0,1592 \cdot 44,0100 \cdot 6 = 42,0384 \text{ г} = 0,042 \text{ кг}$$

и суммарное содержание углекислого газа после реакции

$$m(\text{CO}_2) = 0,023 + 0,042 = 0,065 \text{ кг}$$

Рассчитаем количество образовавшейся H_2O в ходе реакции

$$G(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3 = 0,1592 \cdot 31,18,0200 \cdot 3 = 8,6064 \text{ г} = 0,009 \text{ кг}$$

и суммарное содержание воды после реакции

$$G(\text{H}_2\text{O}) = 14972,984 + 0,009 = 14972,993 \text{ кг}$$

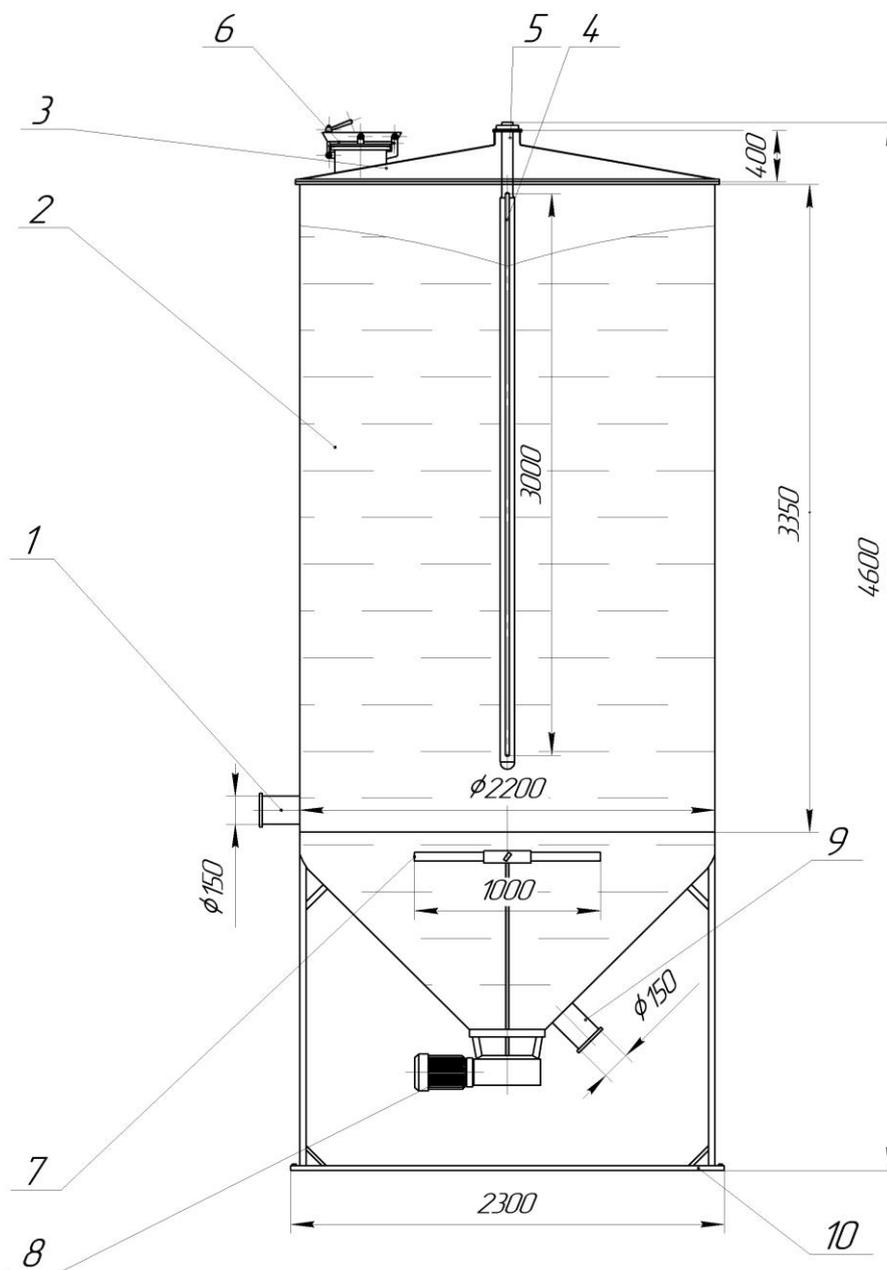
Сведем статьи прихода и расхода в таблицу материального баланса:

Таблица 11. Результаты расчета материального баланса

Вещество	Приход	Вещество	Расход
	G, кг		G, кг
Фенол	0,015	Фенол	$0,015 \cdot 10^{-3}$
Кислород	0,124	Кислород	0,088
Азот	0,206	Азот	0,206
Углекислый газ	0,023	Углекислый газ	0,065
Вода	14972,984	Вода	14972,993
Итого	14973,352	Итого	14973,352

Рассчитаем объем фотокатализатора, который необходим для загрузки в фотореактор и для фоторазложения фенола до ПДК_в, исходя из данных для проведения лабораторных испытаний, где на 0,5 л раствора фенола с концентрацией 1 мг/л брали 0,05 г фотокатализатора (Экспериментальная часть, стр. 38). Таким образом, получаем, что на 15 м³ сточной воды с содержанием фенола 15 г потребуется 1,5 кг порошка НЧ ZnO.

На рисунке 62 представлен чертеж фотореактора для фотокаталитической очистки сточных вод от фенола до нормативных требований.



1 – входной патрубок; 2 – реактор; 3 – крышка;
4 – лампа; 5 – удерживающее устройство; 6 – люк;
7 – пропеллерная мешалка; 8 – привод мешалки;
9 – выходной патрубок; 10 – опора.

Рисунок 62 - Фотореактор по фотокаталитической очистке
сточных вод от фенола

Сточная вода, содержащая фенол, после стадии усреднения, нейтрализации и отстаивания, с растворившейся в ней смесью газов воздуха через входной патрубок **1** поступает в реактор фотокаталитической очистки **2**, представляющий собой цилиндрический сосуд объемом 15,5 м³ с привинчивающейся на болты крышкой **3**. Ртутная лампа **4** дневного света длиной 2 м [105], окруженная стеклянной рубашкой, фиксируется с помощью удерживающего устройства **5**. Порошок фотокатализатора массой 1,5 кг засыпается в фотореактор через люк **6**. Постоянное перемешивание сточной воды достигается за счет вращения пропеллерной мешалки **7** [106], движение которой обеспечивается приводом **8**. Процесс фотокаталитической очистки 15 м³ сточной воды в присутствии фотокатализатора на основе наночастиц ZnO ведут в течение 43 часов. Очищенная вода через выходной патрубок **9** далее поступает на ультрафильтрацию в половолоконный мембранный фильтр с размерами пор до 20 нм [107] (на рисунке не показан). Корпус фотореактора установлен на опоре **10**. Отфильтрованный порошок фотокатализатора с размерами частиц более 20 нм направляется на промывку от адсорбированных на его поверхности веществ и далее, противотоком, с некоторым количеством сточной воды, через выходной патрубок подается в фотореактор на повторное использование. После потери активности отфильтрованный фотокатализатор не возвращают в реактор, а сливают в отдельную емкость и далее отправляют на утилизацию. В реактор же через люк засыпают отмеренную порцию свежего порошка фотокатализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исходные параметры реакции получения наночастиц оксида цинка влияют на морфологию их поверхности;

2. Наиболее высокую фотокаталитическую активность в реакции глубокого окисления фенола показали фотокатализаторы со средним размером частиц 25 нм и морфологией поверхности типа сферы и пластинки, а наночастицы-стержни работают хуже;

3. С увеличением исходной концентрации органического загрязнителя активность фотокатализаторов уменьшается;

4. Методами спектрофлуориметрии, спектрофотометрии, газовой хроматографии доказано глубокое окисление фенола до углекислого газа и воды;

5. Фотокаталитическая активность наночастиц ZnO сохраняется после нескольких циклов повторного использования, однако, с увеличением срока хранения порошков фотокатализаторов их активность снижается;

6. В реакциях фоторазложения 4-аминобензойной кислоты и красителя метиленового синего наиболее эффективны фотокатализаторы с морфологией поверхности наночастиц: сферы, пластинки и агрегаты;

7. При температуре отжига 650 °С активность наночастиц ZnO увеличивается, а после механообработки (помола) - уменьшается;

8. На основании полученных экспериментальных данных разработан фотореактор для очистки сточных вод от фенола.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ

- [1] Garriga C. Оптимизация процесса гетерогенного фотокатализа сточных вод и газовых выбросов // Dissertation, Universidad de Gran Canarias, 2007.
- [2] UNEP, UNICEF and WHO: United Nations Environment Programme, United Nations Childrens Fund and World Health Organization Children in the New Millenium: Environmental Threats to Children // Internet, 2012.
- [3] S. Lathasree, B. Nagesware Rao, V. Sivashankar, K. Sadasivam Heterogeneous photocatalytic mineralization of phenols in aqueous solutions // Journal of Molecular Catalysis A: Chem. V. 223, 2004. pp. 101–105.
- [4] T. Oppenlander Photochemical Purification of Water and Air // Weinheim: Wiley-VCH, 2003. P. 368.
- [5] Blake D.M. Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air // NREL, 2005. P. 108.
- [6] Захарьевский М.С. Кинетика и катализ // Изд-во Ленинградского Университета, 1963. 244 с.
- [7] Kian Mun Lee, Sharifah Bee Abd Hamid, and Chin Wei Lai Mechanism and Kinetics Study for Photocatalytic Oxidation Degradation: A Case Study for Phenoxyacetic Acid Organic Pollutant // Journal of Nanomaterials, 2015. P. 10.
- [8] H. Chaabane, E. Vulliet, F. Joux, F. Lantoine, P. Conan Photodegradation of sulcotrione in various aquatic environments a of its products for some marine micro-organisms // Water Research, V 41, 2007. pp. 1781–1789.
- [9] A. ter Halle, C. Richard Simulated solar light irradiation of mesotrione in natural waters // Environmental Science and Technology, V. 40, 2006. pp. 3842–3847.
- [10] N. Bensalah, A. Khodary, A. Abdel-Wahab Kinetic and mechanistic investigation of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process // Journal of Hazardous Materials, V. 189, 2011. pp. 479–485.
- [11] M. Murati, N. Oturan, J.-J. Aaron, A. Dirany, B. Tassin, Z. Zdravkovski, M.A. Oturan Degradation and mineralization of sulcotrione and mesotrione in

Aqueous Medium by the Electro-Fenton process: A Kinetic study // Environmental Science Research, V. 19, 2012. pp. 1563–1573.

[12] N.D. Abazović, L. Mirengi, I.A. Janković, N. Bibić, D.V. Šojić, B.F. Abramović, M.I. Čomor Synthesis and characterization of rutile TiO₂ nanopowders doped with iron ions // Nanoscale Research Letters, V. 4, 2009. pp. 518–525.

[13] B.F. Abramović, V.N. Despotović, D.V. Šojić, D.Z. Orčić, J.J. Csanadi, D.D. Četojević-Simin Visible-light-induced photocatalytic degradation of herbicide mecoprop in aqueous suspension of TiO₂ // Chemosphere, V. 93, 2013. pp. 166–171.

[14] P. Skehan, R. Storeng, D. Scudiero, A. Monks, J. McMahon, D. Vistica, J.T. Warren, H. Bokesch, S. Kenney, M.R. Boyd New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening // Journal of the National Cancer Institute, V. 82, 1990. pp. 1107–1112.

[15] D.D. Četojević-Simin, S.A. Velićanski, D.D. Cvetković, L.S. Markov, Z.J. Mrđanović, V.V. Bogdanović, S.V. Šolajić Bioactivity of lemon balm kombucha // Food and Bioprocess Technology, V. 5, 2012. pp. 1756–1765.

[16] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR // Journal of Physical Chemistry, V. 107, 2003. pp. 4545–4549.

[17] B. Dindar, S. Içli Fluorescence emission studies on photodegradation of phenol under direct and concentrated sunlight // Journal of Photochemistry and Photobiology, Chem. V 140, 2001. pp. 263–268.

[18] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge // Water Research, V. 42, 2008. pp. 585–594.

[19] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue // Journal of Hazardous Materials, V. 89, 2002. pp. 303–317.

- [20] C. Tizaoui, K. Mezughi, R. Bickley Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques // *Desalination*, V. 273, 2011. pp. 197–204.
- [21] M. Kosmulski The pH-dependend surface charging and the point of zero charge // *Advances in Colloid and Interface Science*, V. 99, 2002. pp. 255–264.
- [22] N. Daneshvar, S. Aber, M.S. Seyed Dorraji, A.R. Khataee, M.H. Rasoulifard Chromium adsorbtion and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake // *Separation and Purification Technology*, V. 58, 2007. pp. 91–98.
- [23] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye // *Applied Catalysis B: Environ.*, V. 60, 2005. pp. 1–11.
- [24] B.F. Abramović, N.D. Banić, J.B. Krstić Degradation of thiacloprid by ZnO in a Laminar falling film slurry photocatalytic reactor // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, V. 52, 2013. pp. 5040–5047.
- [25] P. Apostoli Elements in Environmental and Occupational Medicine // *Journal of Chromatography*, V. 778, 2002. P. 63-97.
- [26] D. E. Reichert and M. J. Welch Applications of molecular mechanics to metal-based imaging agents // *Chemical Reviews*, V. 212, 2001. P. 111-131.
- [27] A. V. Singh, B. M. Bandgar, M. Kasture, B. L. V. Prasad, and M. Sastry Bio-inspired approaches to design smart fabrics // *Journal of Materials Chemistry*, V. 15, 2005. P. 5115-5121.
- [28] R. Saravanan, V. K. Gupta, V. Narayanan and A. Stephen The photocatalytic activity of ZnO prepared by simple thermal decomposition method at various temperatures // *Journal of Molecular Liquid*, V. 181, 2013, pp. 133–141.
- [29] J. C. Sin, S. M. Lam, K. T. Lee and A. R. Mohamed // *Ceramics International*, V. 40, 2014. pp. 5431–5440.
- [30] R. Zamiri, A. F. Lemos, A. Reblo, H. A. Ahangar and J. M. F. Ferreira Preparation of silver nanoparticles in virgin coconut oil using laser ablation // *Ceramics International*, V. 40, 2014. pp. 523–529.

- [31] Y. Zong, Z. Li, X. Wang, J. Ma, Y. Men Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles // *Ceramics International*, V. 40, 2014. pp. 10375-10382.
- [32] S. Anandan, A. Vinu, T. Mori, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, V. Murugesan, K. Ariga Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol using lanthanum doped ZnO in aqueous suspension // *Catalysis Communications*, V. 8, 2007. pp. 1377-1382.
- [33] G. Cappelletti, V. Pifferi, S. Mostoni, L. Falciola, C. Di Bari, F. Spadavecchia Hazardous o-toluidine mineralization by photocatalytic bismuth doped ZnO slurries // *Chemistry Communications*, V. 51, 2015. pp. 10459–10462.
- [34] S. Balachandran, M. Swaminathan Facile fabrication of heterostructured Bi₂O₃-ZnO photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity // *Journal of Physical Chemistry*, V. 116, 2012. pp. 26306–26312.
- [35] V.L. Chandraboss, L. Natanapatham, B. Karthikeyan, J. Kamalakkannan, S. Prabha, S. Senthilvelan Effect of bismuth doping on the ZnO nanocomposite material and study of its photocatalytic activity under UV-light // *Materials Research Bulletin*, V. 48, 2013. pp. 3707–3712.
- [36] D. Meroni, V. Pifferi, B. Sironi, G. Cappelletti, L. Falciola, G. Cerrato Block copolymers for the synthesis of pure and Bi-promoted nano-TiO₂ as active photocatalysts // *Journal of Nanoparticle Research*, V. 14, 2012. P. 1086.
- [37] Rohini Kitture, Sowmya K.K. Oppikar, Ruchika Kaul, Ghanekar, S.N. Kale // *Journal of Physical Chemistry*, V. 72, 2011. pp. 60–66.
- [38] Yujun Wang, Chunling Zhang, Siwei Bi Guangsheng Laboratory study on solar collector of thermal conductive asphalt // *Journal of pavement technology*, V. 202, 2010. pp. 130–136.
- [39] P.T.C. Harrison, P. Holmes, C.D.N. Humfrey Reproductive health in humans and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure // *Science Total Environmental*, V. 205, 1997. pp. 97–106.

- [40] R.J. Kavlock Overview of endocrine disruptor research activity in the United States // *Chemosphere*, V. 39, 1999. pp. 1227–1236.
- [41] G. Ganapathy Selvam, K. Sivakumar Phycosynthesis of silver nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange dye using silver (Ag) nanoparticles synthesized from *Hypnea musciformis* // *Applied Nanoscience*, V. 5, 2015. pp. 617–622.
- [42] Y.T. Chung, M.M. Ba-Abbad, A.W. Mohammad, N.H.H. Hairom, A. Benamor Synthesis of minimal-size ZnO nanoparticles through sol–gel method: Taguchi design optimization // *Materials and Design*, V. 87, 2015. pp. 780–787.
- [43] E. Mahmoudi, L.Y. Ng, M.M. Ba-Abbad, A.W. Mohammad Novel nanohybrid polysulfone membrane embedded with silver nanoparticles on graphene oxide nanoplates // *Chemical Engineering Journal*, V. 277, 2015. pp. 1–10.
- [44] S. Sakthivel, H. Kish Photocatalytic and photoelectrochemical properties of N-doped titanium dioxide // *Chemical Physics*, V. 4, 2003. pp. 487–490.
- [45] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.A. Al-Amiery, A.B. Mohamad, M.S. Takriff Toxicity evaluation for low concentration of chlorophenols under solar radiation using zinc oxide (ZnO) nanoparticles // *International Journal of Physical Science*, V. 7, 2012. pp. 48–52.
- [46] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation // *International Journal of Electrochemical Science*, V. 7, 2012. pp. 4871–4888.
- [47] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, R.T.T. Jalgham Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation // *International Journal of Electrochemical Science*, V. 7, 2012. pp. 11363–11376.
- [48] J. Huo, L. Fang, Y. Lei, G. Zeng, H. Zeng Facile preparation of yttrium and aluminum codoped ZnO via a sol-gel route for photocatalytic hydrogen production // *Journal of Materials Chemistry*, V. 2, 2014. pp. 11040–11044.

- [49] M.M. Ba-Abbad, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, K. Sopian Visible light photocatalytic activity of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared via sol-gel technique // *Chemosphere*, V. 91, 2013. pp. 1604–1611.
- [50] K.H. Wang, Y.H. Hsieh, M.Y. Chou, C.Y. Chang Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution // *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 21, 1999. pp. 1–8.
- [51] Y. Luo, D.F. Ollis Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition // *Journal of Catalysis*, V. 163, 1996. pp. 1–11.
- [52] J.C. Crittenden, J. Liu, D.W. Hand, D.L. Perram Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water // *Water Research*, V. 31, 1997. pp. 429–438.
- [53] M.J. Farre, M.I. Franch, S. Malato, J.A. Ayllyn, J. Peral, X. Domnech Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation // *Chemosphere*, V. 58, 2005. pp. 1127–1133.
- [54] K.T. Ranjit, I. Willner, S.H. Bossmann, A.M. Braun Lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts: effective photocatalysts for the enhanced degradation of salicylic acid and t-cinnamic acid // *Journal of Catalysis*, V. 204, 2001. pp. 305–313.
- [55] A.M. Fiore, V. Naik, E.M. Leibensperger Air quality and climate connections // *Journal of Air and Waste Management Association*, V. 65, 2015. pp. 645–685.
- [56] M. Mosafiri, I. Dianat, M.S. Khatibi, S.N. Mansour, M. Fahiminia, A.A. Hashemi Review of environmental aspects and waste management of stone cutting and fabrication industries // *Journal of Materials Cycles and Waste Management*, V. 16, 2014. pp. 721–730.
- [57] G. Rubino, G. Scansetti, G. Piolatto, E. Pira The carcinogenic effect of aromatic amines: an epidemiological study on the role of o-toluidine and 4,4'-methylene bis(2-methylaniline) in inducing bladder cancer in man // *Environmental Research*, V. 27, 1982. pp. 241–254.

- [58] G.M. Johansson, B.A.G. Jonsson, A. Axmon, C.H. Lindh, M.-L. Lind, M. Gustavsson Exposure of hairdressers to ortho- and meta-toluidine in hair dyes // *Occupational and Environmental Medicine*, V. 72, 2015. pp. 57–63.
- [59] K. Gaber, U. a. Harréus, C. Matthias, N.H. Kleinsasser, E. Richter Hemoglobin adducts of the human bladder carcinogen o-toluidine after treatment with the local anesthetic prilocaine // *Toxicology*, V. 229, 2007. pp. 157–164.
- [60] L. Lüersen, T. Wellner, H.M. Koch, J. Angerer, H. Drexler, G. Korinth Penetration of b-naphthylamine and o-toluidine through human skin in vitro // *Archives of Toxicology*, V. 80, 2006. pp. 644–646.
- [61] Vinu R, Madras G. Kinetic of Sonophotocatalytic Degradation of Anionic Dyes with Nano-TiO₂ // *Environmental Science Technology*, 2009. pp. 473-479.
- [62] Mahanta D, Madras G, Radhakrishnan S, Patil S. Adsorption of Sulfonated Dyes by Polyaniline Emeraldine Salt and Its Kinetic // *Journal of Physical Chemistry*, 2008. pp. 10153-10157.
- [63] Dafnopatidou, E.K, Gallios G.P, Tsatsaroni, E.G, Lazaridos N.K. Reactive Dyestuffs Removal from Aqueous Solution by Flotation, Possibility of Water Reuses, and Dyestuff Degradation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007. pp. 2125-2132.
- [64] Panizza M, Barbucci A, Ricotti R, Cerisola G. Electrochemical degradation of methylene blue // *Separation and Purification Technology*, 2006. pp. 382–387.
- [65] Aravindhan R., Fathima N. N., Nair B. U. Wet Oxidation of Dye Wastewater under Extremely Mild Conditions // *Environmental Science Technology*, 2007. pp. 7491-7496.
- [66] Torres Martinez LM, Juarez Ramirez I, Garcia Montelongo XL, Cruz Lopez A.
Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas // 2010. pp. 376-388.
- [67] Gupta VK, Suhas Ali I, Saini VK. Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from Wastewater Using Red Mud, an Aluminum Industry Waste // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004. pp. 1740-1747.

- [68] H. Roques Chemical Water Treatment: principles and practice // N.Y. VCH., 1996. P.620.
- [69] K.M. Parida, S. Parija Photocatalytic degradation of phenol under solar radiation using microwave irradiated zinc oxide // Solar Energy, V. 80, 2006. pp. 1048–1054.
- [70] U. Gaya Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids // Учебник, 2013.
- [71] K. Verschueren Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals // Учебник, 1977.
- [72] J.J. Amaral, Mendes The endocrine disrupters: a major medical challenge // Food and Chemistry Technology, V. 40, 2002. pp. 781–788.
- [73] S.W. Lam, K. Chiang, T.M. Lim, R. Amal, G.K-C. Low, Effect of charge trapping species of cupric ions on the photo catalytic oxidation of resorcinol // Applied Catalysis, V. 55, 2005. pp. 123–132.
- [74] M. Trillas, J. Peral, X. Doménech Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system // Applied Catalysis, 1993, P. 45.
- [75] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello A survey of photocatalytic materials for environmental remediation // Journal of Physical Chemistry, V. 94, 1990. P. 829.
- [76] T.Y. Wei, C. Wan // Journal of Photochemistry and Photobiology, V. 69, 1992. P. 241.
- [77] A. Mills, S. Morris, R. Davies Photosensitised dissociation of water using dispersed suspensions of n-type semiconductors // Journal of Photochemistry and Photobiology, V. 70, 1993. P. 183.
- [78] C. Richard, P. Boule // New Journal of Chemistry, V. 18, 1994. P. 547-552.
- [79] M.A. Malouki, T. Sehili, P. Boule Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid on several kinds of TiO₂ // Journal of Toxicology and Environmental Chemistry, V. 55, 1996. P. 235.

- [80] M. Czaplicka, Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution // *Journal of Hazardous Materials*, V. 134, 2006. pp. 45–59.
- [81] D.N. Moza, K. Fytianos, V. Samanidou, F. Korte Photodecomposition of chlorophenols in aqueous medium in presence of hydrogen peroxide // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, V. 41, 1988. pp. 678–682.
- [82] M.M. Haäggblom, D. Janke, M.S. Salkinoja-Salonen Degradation and transformation of chlorinated phenolic compounds by strain of *Rhodococcus* and *Mycobacterium* // *Applied of Environmental Microbiology*, V. 555, 1989. pp. 16–519.
- [83] X.W. Zhang, M.H. Zhou, L.C. Lei TiO₂ photocatalyst deposition by MOCVD on activated carbon // *Carbon*, V. 44, 2006. pp. 325–333.
- [84] J.M. Herrmann Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants // *Catalysis Today*, V. 53, 1999. pp. 115–129.
- [85] Беккер Г.О., Ельцова А.В. Введение в фотохимию органических соединений // Л.: Химия, 1976. 384 с.
- [86] Чайковская О.Н., Соколова И.В., Артюшин В.Р., Соснин Э.А., Майер Г.В. Применение эксилламп в проточном реакторе для утилизации устойчивых токсичных соединений // *Приборы и техника эксперимента*, №6, 2011. С. 100-104.
- [87] Coyle E.E., Oelgemeoller M. Microphotochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? // *Photochemistry and Photobiology Science*, V. 7, 2008. pp. 1313–1322.
- [88] А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксиллампы: физика, техника и применения // Томск: STT, 2011. 512 с.
- [89] Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике // М.: Мир, 1985. 544 с.

- [90] Патент SU 1087469 А Блохина А.В., Вакс Г.Л., Кожемякин В.А., Молоткова Л.Н., Морозов Г.Г., Рощин Б.И. Реактор фотохимического окисления с использованием газа-носителя. - опубл. 1984.
- [91] Патент RU 2315651 С2, Василевский В.В. Способ очистки газообразных и жидких веществ от примесей и устройство для его осуществления. - опубл. 2008.
- [92] Патент SU 1726005 А1 Рыбальченко Г.Ф., Шальнев Ю.Б., Безсолицен В.П. Фотохимический реактор. - опубл. 1992.
- [93] В.М. Цветков, А.А. Пикулев Проточный УФ-фотореактор барьерного разряда для облучения жидкостей и газов // Письма в ЖТФ, том 38, вып. 7., 2012.
- [94] Polo-Lopez M. I., Garcia-Fernandez I., Oller I., Fernandez-Ibanez P. Solar disinfection of fungal spores in water aided by low concentrations of hydrogen peroxide // Photochemistry and Photobiology Science, V. 10, 2011. pp. 381–388.
- [95] D. Angelo Sozzi and Fariborz Taghipour Experimental Investigation of Flow Field in Annular Ultraviolet Reactors Using Particle Image Velocimetry // Industrial and Engineering Chemistry Research, V. 44, 2005. pp. 9979-9988.
- [96] Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы // М.: Химия, 1974. 376 с.
- [97] Howard R. Devlin' and Iestyn J. Harris Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen // Industrial and Engineering Chemistry, V. 23, 1984. pp. 387-392.
- [98] ГН 2.1.5.689-98 Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
- [99] Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия // Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1998. 704 с.
- [100] Беликов В.Г. Учебное пособие по фармацевтической химии // М.: Медицина, 1979. 328 с.
- [101] ЭкоЦентр Промышленные и производственные очистные сооружения: очистка стоков и сточных вод // Статья, 2015.

- [102] Ресурсы сайта Википедия Сайт: URL <https://ru.wikipedia.org/wiki/Воздух>)
- [103] Ф. Мэйнк, Г. Штофф Г. Кольшюттер Очистка промышленных сточных вод // [Текст]: Учебник (перев. с немец.), Ленинград, 1963. стр. 646.
- [104] П. Гамер, Д. Джексон, И. Серстон Очистка воды для промышленный предприятий // [Текст]: Учебник, Москва : Стройиздат, 1968. стр. 415.
- [105] «Свет Консалтинг» Лампы дневного света Сайт: URL <http://svet-con.ru/Technology/Lum-dnev.php>
- [106] «ЭЛНИГО» Емкости с перемешивающим устройством Сайт: URL <http://elnigo.ru/emkosti-s-peremeshivayushhim-ustrojstvom/>
- [107] ООО «ТЕКОН Мембранные технологии» Полволоконные мембраны для ультрафильтрации водных растворов Сайт: URL <http://ультрафильтр.рф/>

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикаций по теме магистерской диссертации:

1. Улесова Д.А., Соснин И.М., Писарева В.С., Викарчук А.А., Романов А.Е. Фотокаталитическое разложение фенола в присутствии наноразмерных частиц оксида цинка // Сборник материалов IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 220-летию ФГБОУ ВО РГПУ им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург, 2017. 101 стр.
2. Улесова Д.А., Писарева В.С. Нанофотокатализатор для очистки воды от органических загрязнителей // Студенческие Дни науки в ТГУ, Тольятти, 2017. С. 252-253.
3. Соснин И.М., Улесова Д.А., Викарчук А.А., Романов А.Е. Модифицированные нанобъекты оксида цинка, предназначенные для фотокаталитической доочистки сточных вод под действием видимого света // VIII Физическое материаловедение Международная школа с элементами научной школы для молодежи Актуальные проблемы прочности LIX, Тольятти, 2017. С. 52-53.
4. Улесова Д.А., Соснин И.М., Романов А.Е., Викарчук А.А. Гетерогенный фотокатализ в процессах очистки сточных вод от органических загрязнителей // Международный инновационный форум шестого международного экологического конгресса ELPIT-2017, Самара, 2017. С. 199-203.
5. Sosnin I.M., Ulesova D.A., Romanov A.E., Vikarchuk A.A Photocatalytic degradation of phenol under solar light in the presence of zinc oxide nanosheets, annealed at different temperatures // III Scientific-Technological Symposium Catalytic Hydroprocessing in oil refining STS HydroCat – 2018.
6. Улесова Д.А., Соснин И.М., Писарева В.С., Романов А.Е., Викарчук А.А. Влияние концентрации модельного поллютанта на фотокаталитическую активность наночастиц ZnO // XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков с международным участием, Нижний-Новгород, 2018. С. 359-360.