

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)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Разработка метода фотокаталитической очистки сточных вод в присутствии нано и микрочастиц оксида цинка»

Студент

П.А. Пияков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Г.И. Остапенко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультант

И.М. Соснин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018г.

Тольятти 2018

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа содержит 59 страниц, 13 таблиц, 9 рисунков.

Объектом исследования является процесс фотокаталитического окисления этиленгликоля.

ФОТОКАТАЛИЗ, ФОТОКАТАЛИЗАТОР, ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА, НАНОЧАСТИЦЫ, ОКСИД ЦИНКА, ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ.

**Цель работы** – определение оптимальных условий фотокаталитической очистки сточных вод с применением микро и наночастиц оксида цинка.

В теоретической части были рассмотрены основные методы очистки стоков, а так же, были изложены основные понятия о фотокатализе.

В технологической части дается характеристика используемых реагентов и веществ, описаны методики выполнения работы.

В экспериментальной части приведены результаты проведенных экспериментов.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2010.

Графическая презентация выполнена в программе Microsoft Power Point 2010.

Аналитические расчеты выполнены в программе Microsoft Excel 2010.

## ABSTRACT

Graduation qualification work contains 59 pages, 13 tables, 9 drawings.

The object of the study is the process of photocatalytic oxidation of ethylene glycol.

PHOTO CATALYSIS, PHOTO CATALYST, PHOTO-CATALYTIC CLEANING, NANOPARTICLES, ZINC OXIDE, WASTEWATER TREATMENT, ETHYLENE GLYCOL.

"The purpose of the work" is the determination of optimal conditions for photocatalytic wastewater treatment using micro and nanoparticles of zinc oxide.

In the theoretical part, the main methods of wastewater treatment were considered, as well as the basic concepts of photo catalysis.

In the technological part, the characteristics of the reagents and substances used are described, and the methods for performing the work are described.

The experimental part shows the results of the experiments.

Bachelor's work was done in the text editor Microsoft Word 2010.

The graphical presentation was made in Microsoft Power Point 2010.

Analytical calculations are performed in Microsoft Excel 2010.

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	10
1. ТЕОРИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	10
1.1. Очистка сточных вод. Методы очистки .....	10
1.1.1. Механическая очистка .....	10
1.1.2. Физико-химическая и химическая очистки сточных вод .....	11
1.1.2.1. Химическая нейтрализация.....	11
1.1.2.2. Коагуляция и флокуляция .....	12
1.1.2.3. Химическое окисление .....	13
1.1.2.4. Озонирование .....	14
1.1.3. Биологическая очистка .....	15
1.1.4. Методы доочистки сточных вод .....	17
1.2. Фотокатализ. Общие понятия о фотокатализе .....	19
1.2.1. Особенности фотокаталитических реакций .....	20
1.2.2. ZnO как фотокатализатор .....	21
1.2.3. Кристаллическая структура вюрцитобразного оксида цинка .....	23
1.2.4. Фотокатализ на наночастицах.....	24
1.2.5. Фотокаталитическая очистка воды. Постановка цели и задач исследования .....	25
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	27
2.1. Характеристика используемых реагентов.....	27
2.1.1. Этиленгликоль .....	27
2.1.2. Параметры наночастиц оксида цинка для очистки раствора этиленгликоля.....	29

2.2. Перечень и описание методик.....	30
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	33
3.1. Подбор оптимальных параметров фотокатализа .....	33
3.1.1. Выбор реактора.....	33
3.1.2. Выбор размера наночастиц.....	35
3.2. Обработка полученных данных .....	36
3.2.1. Фотокатализ на сборной установке.....	36
3.2.2. Фотокатализ на фотохимическом реакторе.....	41
3.2.3. Сравнение эффективностей двух реакторов.....	45
3.2.4. Сравнение зависимости эффективности фотокатализа от размера частиц .....	53
Результаты и обсуждение.....	55
Заключение .....	56
Список используемой литературы и источников .....	57

## ВВЕДЕНИЕ

Стремительный рост скорости развития промышленности вынуждает к принятию мер в сторону предотвращения негативного влияния производственных водных стоков на природные водоёмы. В связи с огромным разнообразием состава, качества и свойств промышленных стоков химических предприятий требуется применение специальных методов очистки, а также создание и установка локальных сооружений по предварительной и полной очистке этих вод. Одной из главных целей в данной отрасли является создание безотходных или малоотходных технологических процессов очистки сточных вод.

Во всех технологических процессах производства используется вода, а это, в свою очередь, означает, что образуется огромное количество сточных вод. В данных сточных водах присутствуют различные вещества всех классов опасностей. При попадании данных веществ в водохранилища (Куйбышевское, Саратовское), они оказывают негативное влияние на микроорганизмы, живущие в этой воде, а так же на всю водную экосистему в целом.

В городе Тольятти находится множество химических предприятий, непосредственно взаимодействующий с Куйбышевским водохранилищем. Помимо водоотведения и водопотребления данной воды данными предприятиями, она так же используется для водозабора на питьевые нужды города Тольятти, а значит, чистота воды напрямую влияет на здоровье жителей города.

На данный момент, известно множество способов очистки воды, такие как механическая, физическая, физико-химическая, биологическая и др. очистки. Все методы очистки воды не совершенны и имеют недостатки, такие как: недостаточная степень очистки, дороговизна, селективность или образование вторичных отходов. Современным методам очистки необходим дополнительный способ доочистки. Таким способом является

фотокаталитический метод очистки и дезинфекции вод от микроорганизмов и бактерий.

Целью бакалаврской работы является определение оптимальных условий фотокаталитической очистки сточных вод с применением микро и наночастиц оксида цинка.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

- 1) Исследовать фотокаталитическую активность процесса.
- 2) Подобрать оптимальные параметры для проведения фотокатализа.
- 3) Обсудить результаты и сделать выводы.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Очистка сточных вод. Методы очистки

Процесс очистки сточных вод можно разделить на четыре различных вида: механическая, биологическая, химическая и физико-химическая очистки. К сожалению, все эти методы селективны и направлены на какой-либо определенный спектр веществ. В зависимости от степени загрязнения стоков все виды очистки могут применяться как по отдельности, так и вместе, при этом, чаще всего различные виды очистки применяются по очереди. Такой метод очистки, при котором используются несколько методов, называется комбинированным. Комбинированный метод позволяет добиться лучшего результата, однако не всегда удается получить полностью очищенную и безопасную воду [1,2].

Ниже описываются основные методы очистки сточных вод.

#### 1.1.1. Механическая очистка

Механическая очистка сточных вод является первым этапом очистки и проводится перед применением других методов. Другими словами, механическая очистка – это подготовка воды перед полной очисткой [3].

При механической очистке из сточных вод удаляются как грубодисперсные частицы и мусор, так и поверхностные загрязнения.

Для устранения твердых веществ, в зависимости от их размера, применяют последовательно: решетки, сита, песколовки, фильтры и отстойники. После, в зависимости от состава, вода может быть подвержена обработке на нефтеловушках, бензодисперсионаторах и др.

Метод механической очистки дает возможность извлекать из бытовых сточных вод около 60-75% нерастворимых примесей. В случае промышленных вод эффективность очистки увеличивается до 95%, и при



этом многие примеси, отделенные механической очисткой, используются в производстве повторно [4, 5, 6].

Как уже было сказано, механическая очистка является подготовкой перед полной очисткой. Очевидно, что использование только механической очистки сточных вод не рационально из-за того, что этот метод позволяет извлечь из стоков только нерастворенные крупно- и мелкодисперсные примеси. Органические и неорганические вещества, растворенные в сточной воде извлечь таким образом невозможно, поэтому, в большинстве случаев, этот метод используется совместно с другими методами.

#### 1.1.2. Физико-химическая и химическая очистки сточных вод

Физико-химический метод очистки промышленных и бытовых сточных вод позволяет очистить стоки от мелкодисперсных и коллоидных загрязнений и примесей. Физико-химический метод очистки могут использовать как предочистку до, так и доочистку после биологической обработки [7, 8].

##### 1.1.2.1. Химическая нейтрализация

В зависимости от состава, сточные воды проходят химическую нейтрализацию: вода обрабатывается нейтрализующими агентами с целью предотвращения коррозии материалов водоотводящих сетей и водоочистных сооружений.

На практике, в зависимости от ситуации, используются три разных варианта нейтрализации. При наличии на одном производстве одновременно и кислых, и щелочных сточных вод имеется возможность проводить взаимную нейтрализацию, смешивая сточные воды в одной емкости. Так же

нейтрализация может проходить за счет фильтрации через нейтрализующие материалы и за счет нейтрализующих агентов[9].

Метод химической нейтрализации неудобен в тех случаях, когда нейтрализация идет за счет только нейтрализующих реагентов и специальных фильтров. В случае, когда нужно нейтрализовать большое количество воды или нейтрализация проходит непрерывно, вещества-нейтрализаторы быстро выходят из строя, что приводит к большим затратам на расходные материалы. В случае, когда нейтрализация происходит за счет смешения вод, стоимость процесса значительно снижается, однако, такой метод подходит не всем предприятиям и городским водоочистным сооружениям.

#### 1.1.2.2. Коагуляция и флокуляция

К способам физико-химической очистки так же относятся коагуляция и флокуляция. Коагуляция и флокуляция – два схожих процесса, используемых последовательно, в результате которых происходит процесс слипания мелкодисперсных частиц в более крупные с образованием частиц «агрегатов (хлопьев)». Эти процессы основаны на выпадении осадка из коллоидного раствора при введении в него коагулянта. При этом, использование флокуляции в процессе коагуляции позволяет значительно ускорить процесс выпадения «хлопьев» из коллоидно устойчивых и тонко диспергированных частиц. При столкновении таких частиц под воздействием сил Ван-дер-Ваальса происходит слипание в крупные «агрегаты», которые в последствии можно быстро и легко извлечь.

Сам механизм действия коагулянтов (флокулянтов) основан на адсорбции молекул коагулянта на поверхности коллоидных частиц. В процессе адсорбции каждая макромолекула прикрепляется несколькими сегментами к одной частице, а после остальные свободные сегменты

закрепляются на поверхности других частиц, образуя и связывая их полимерными мостиками.

В процессе коагуляции степень дисперсности и количество частиц дисперсной системы быстро уменьшается из-за большой скорости слипания первичных частиц. После завершения коагуляции происходит седиментация образовавшихся частиц. Для полной седиментации используют дополнительные отстойники и фильтры. Осадок, образованный в процессе седиментации, механически обезвоживают с помощью ленточных и камерных фильтр-прессов, а так же центрифуг[10].

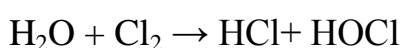
Данный метод позволяет осадить большую часть металлосодержащих веществ, в том числе и снизить жесткость воды. Из сточной воды почти полностью удаляются коллоидные и взвешенные частицы. Так же, к достоинствам можно отнести дешевизну процесса и легкодоступность реагентов.

К недостаткам можно отнести образование большого объема вторичных отходов, маленькая производительность и низкий коэффициент очистки сточных вод. В процессе добавления коагулянтов сильно возрастает общее солесодержание, а в отдельных случаях добавляются токсичные реагенты.

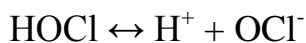
### 1.1.2.3. Химическое окисление

Для обезвреживания и дезинфекции производственных сточных вод, которые содержат токсичные примеси (комплексные и обычные цианиды) используется метод химического окисления и озонирования.

Для окисления цианидов, меркаптанов, сероводорода и др., используется хлор или его соединения. При добавлении хлора в очищаемую воду, образуются хлороводород и хлорноватистая кислота:



Хлорноватистая кислота сразу диссоциирует на атомарный водород и гипохлорит-ион:



Сумма свободного хлора, гипохлорит-ионов и хлорноватистой кислоты называется свободным «активным хлором»

Очистка сточных вод от цианидов основывается на понижении токсичности примесей (примерно в 1000 раз) путем окисления сильно-токсичных веществ в мало-токсичные цианат ионы с их последующим гидролизом.

Гипохлориты используются для окисления в сточных водах таких соединений, как аммиак и веществ, содержащих аминогруппы[9].

Метод химического окисления удобен в промышленности, когда нужно очистить большое количество воды, однако это требует большого количества реагентов. Большая часть окислителей, к примеру перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ), являются весьма дорогими реагентами. Кроме того, существует большая вероятность передозировки окислителей, что может привести к образованию токсичных веществ. В случае использования хлора возникает сложность транспортировки и хранения больших объемах жидкого и высокотоксичного реагента.

#### 1.1.2.4. Озонирование

Озонирование - метод химической очистки, основанный на свойствах сильного окислителя – озона. Озон можно получать прямо на очистных сооружениях из кислорода, содержащегося в атмосферном воздухе. При получении озона из воздуха необходимо удалять влагу из воздуха во избежание образования в озонаторе азотной кислоты. Озон позволяет обесцветить воду, убрать привкусы и запахи, не увеличивая солевой состав очищаемых сточных вод. Вещества, окисленные с помощью озона, не представляют такой опасности, как первоначальные вещества [11, 12].

Озон в воду вводят посредством барботирования озono-воздушного потока через слой воды. Применение озонирования эффективно при обработке вод содержащих фенолы, поверхностно активные вещества, циклопентан, нефть и др. Во многих странах Западной Европы и Северной Америки процесс хлорирования на станциях очистки воды был заменен на обработку озонированием или ультрафиолетовым излучением.

Применение подобных технологий очистки в нашей стране ограничено по причине дороговизны переоборудования очистных сооружений. Помимо затрат на переоборудование, возникает новая проблема – высокая стоимость процесса. На работу озонаторов уходит большое количество электрической энергии. Помимо этого, озон не способен уничтожать сухой остаток, образованный в процессе озонирования.

Из-за своей сильной окислительной способности, озон считается ядовитым, поэтому его относят к высокоопасным веществам [13].

### 1.1.3. Биологическая очистка

Метод биологической очистки основан на способности различных микроорганизмов перерабатывать органические и некоторые неорганические (аммиак, нитриды и тд.) вещества для своего развития.

В процессе биологической очистки параллельно протекают два процесса с разной скоростью – это адсорбция растворенных и тонкодисперсных примесей различных органических веществ из сточных вод и деструкция этих адсорбированных веществ внутри самих микроорганизмов. Деструкция веществ внутри микроорганизмов достигается за счет процессов окисления и восстановления внутри микроорганизмов.

В зависимости от видов и свойств микроорганизмов, данные параллельные стадии могут реализовываться как в анаэробных, так и в аэробных условиях. Очистка проводится в основном в искусственных резервуарах в зависимости от условий, влияющих на наличие кислорода.

Примером таких сооружений могут послужить аэротенки – железобетонные резервуары прямоугольной формы, разделенные перегородками на отдельные площади. Сточная вода после химической очистки попадает в аэротенки, где смешивается с циркулирующим активным илом, и после того как пройдет через все отдельные тоннели аэротенка, вода попадает во вторичный отстойник. Приблизительное время нахождения воды в аэротенке от 6 до 12 часов. За это время биоценоз активного ила разлагает основную массу органических загрязнений. Сам активный ил является совокупностью мелких беспозвоночных животных и гетеротрофных микроорганизмов. Для поддержания жизни в аэротенках активный ил постоянно подвергается аэрации. Сточные воды с илом отстаиваются в отстойнике, в котором осевший ил забирается и подается насосом обратно в аэротенк, а очищенная сточная вода подается на доочистку и дезинфекцию.

Одним из основных факторов, влияющих на высокую производительность и эффективность биологической очистки, является температура. Оптимальной температурой для биологической очистки считается 20–30 °С.

Так же, на скорость процесса влияет кислотность воды. Оптимальное показание  $pH = 6,5-7,5$ . При отклонении значения  $pH$  от величины оптимальных значений, скорость окисления начинает падать из-за замедления обменных процессов в клетках[14].

К плюсам данного метода можно отнести полную экологичность процесса, а так же универсальность. Микроорганизмы способны разложить даже высокотоксичные вещества, но в малых концентрациях. Биологический способ малозатратен и прост в применении.

Несмотря на все преимущества, биологический метод очистки имеет множество недостатков. К ним относятся высокая чувствительность и малый диапазон изменения параметров окружающей среды. При большом отклонении в плане кислотности среды или температуры, организмы погибают и вода перестает очищаться. Помимо этого, в случае очистки

высокотоксичных стоков возникает необходимость разбавления общего потока. При разбавлении объем сточной воды, поступающей на биологическую очистку, в разы увеличивается, что в конечном счете приводит к замедлению общей скорости очистки. Биологическая очистка значительно уступает в скорости химической и физико-химической очисткам, что в итоге приводит к необходимости в больших площадях для размещения очистных сооружений.

Некоторые органические соединения являются биостойкими, что приводит к невозможности их разложения.

Отработанный активный ил невозможно регенерировать полностью, что приводит к образованию большого количества биологических отходов. В России отработанный активный ил складывается на иловых картах, где под воздействием солнечного света высушивается. Высушенный ил можно использовать в качестве удобрения, однако это не всегда удается. При очистке воды, содержащей тяжелые металлы или высокотоксичные вещества, ил заражается и вредные вещества остаются в самом иле. В случае использования его как удобрения вредные вещества попадают непосредственно в почву и заражают ее.

Помимо этого, в процессе жизнедеятельности организмов образуется большое количество катионных и анионных поверхностно активных веществ (ПАВ). Сточная вода после очистки с большой концентрацией ПАВ, попадая в естественное водохранилище, может пагубно повлиять на природный биоценоз. Соответственно, биологическая очистка нуждается в дополнительной доочистке, чтобы довести показатели ПДК до норм.

#### 1.1.4. Методы доочистки сточных вод

В целях обезопасить биогеоценоз локальных водоемов, а так же предотвратить возможное начало распространения болезнетворных бактерий,

на очистных сооружениях используют дополнительный этап очистки после обработки биологическим методом.

В процессе доочистки сточных вод используются такие методы обеззараживания, как озонирование, хлорирование и метод ультрафиолетового облучения[6].

Метод хлорирования основан на отравляющем воздействии хлора на большинство микроорганизмов, в том числе и на болезнетворные бактерии.

Хлор может вызывать окисление некоторых материалов, а так же оказывать пагубное влияние на человека, вызывая ожоги. Перед тем как сбрасывать прохлорированную воду в природный водоем, необходимо понизить концентрацию хлора, что занимает дополнительное время. В странах Евросоюза соединения с хлором запрещены с 9.02.2010.

Как было сказано выше, метод озонирования является очень эффективным методом, однако процесс озонирования очень дорогостоящий и опасен для человека.

Метод очищения ультрафиолетовым светом – это один из способов обеззараживания, основывающийся на разрушительном воздействии ультрафиолетового спектра на микроорганизмы. Такой метод очищения зачастую безопасный и в то же время эффективный и удобный способ дезинфекции. Спектр очистки не ограничивается только водой, так как ультрафиолетовый свет так уничтожает болезнетворные бактерии в воздухе и на поверхности твердых тел.

Главным недостатком этого метода является необходимость непосредственного контакта микроорганизмов с излучением лампы. При загрязнении поверхности лампы эффективность очистки падает.

Все приведенные выше методы очистки и доочистки сточных вод имеют те или иные недостатки. В то же время представляется перспективным фотокаталитический метод очистки сточных вод. Ниже рассматривается сущность метода и наиболее перспективные катализаторы процесса.



## 1.2. Фотокатализ. Общие понятия о фотокатализе

Фотокатализ – один из видов катализа, при котором изменение скорости химической реакции происходит за счет совместного воздействия света и катализатора на вещество. В случае, фотогенерируемого катализа фотокаталитическая активность напрямую зависит от способности катализатора производить пары дырка-электрон. Такие пары могут образовывать свободные радикалы, которые способны вступать во вторичные реакции.

Процесс фотокатализа - процесс ускорения химических реакций под воздействием света в присутствии фотокатализаторов. Фотокатализаторы - вещества, которые могут поглощать кванты света и постоянно вступать в промежуточные взаимодействия с участниками реакции. Каждый раз после завершения цикла подобных реакций, химический состав катализатора регенерируется и он снова готов вступать в реакцию [15,16].

В 20-е годы к фотокатализу возник особый интерес после открытия одного из его эффектов - газообразные загрязнения минерализовывались на поверхности катализатора при воздействии на него мягкого ультрафиолетового света.

Возникновение интереса к фотокатализу привело к тщательному его изучению. Сильнейшей тенденцией к исследованию фотокатализа стали работы А.Фуджишимы в 1970 году [17]. В этих работах рассматривалась фотокаталитическая очистка с использованием солнечного света и применением диоксида титана  $TiO_2$ .

К нынешнему времени было разработано большое количество различных фотокатализаторов и разработана масса методик по проведению фотокатализа [18].

### 1.2.1. Особенности фотокаталитических реакций

На данный момент уже разработано множество веществ-фотокатализаторов, которые ускоряют различные реакции химической деструкции или синтеза под воздействием светового облучения.

Процесс фотокатализа можно отнести к гетерогенному катализу, так как реагирующие вещества и сам фотокатализатор находятся в разных фазах и отделены друг от друга границей раздела [19,20].

Одной из важных отличительных особенностей реакции фотокатализа является то, что сам фотокатализатор является активным участником реакции. Он постоянно участвует в промежуточных стадиях реакции и, при завершении реакции он полностью регенерируется до первоначального состояния и выходит таким же, каким и вступил в реакцию.

В процессе фотокатализа состав фотокатализатора зачастую может изменяться. Это обуславливается «отравлением» самого фотокатализатора в процессе реакции, в связи с чем его активность постепенно снижается. В качестве примера можно привести фотокатализ на поверхности оксида меди (I). Оксид меди (I) способен к активной работе при облучении обычным дневным светом, однако в ходе реакции он восстанавливается до чистой меди и его активность значительно уменьшается [21].

На возможность катализировать реакции под воздействием света напрямую влияет электронная структура вещества, определяющая полупроводниковые свойства. Обычно, в качестве фотокатализаторов используют оксиды металлов.

Согласно зонной теории твердого тела, при объединении атомов в кристаллическую решетку отдельные энергетические уровни атомов расщепляются и образуют энергетические полосы. Между полосой валентности электронов (валентная зона) и полосой свободной от электронов (зона проводимости) имеется запрещенная зона. В ней при идеальном кристалле не могут находиться электроны.

Если электрону сообщить энергию больше, чем ширина запрещенной зоны, он переместится в зону проводимости, а в валентной зоне образуется дырка. В этом случае твердое тело будет обладать как электронной (n), так и дырочной (p) проводимостью. Энергетическое состояние твердого тела характеризуется уровнем Ферми  $\epsilon_0$ , который находится в середине запрещенной зоны (для идеального кристалла).

Если в кристалле есть донорные или акцепторные примеси, то в запрещенной зоне появляются дополнительные уровни для примесных электронов или дырок и уровень Ферми смещается.

Появление электрона или дырки на поверхности кристалла эквивалентно появлению валентной связи. При этом прочность этой связи кристалла с адсорбированной молекулой реагента характеризуется положением уровня Ферми.

В зависимости от природы примеси, уровень Ферми будет смещаться по-разному, соответственно сила связи будет разной. Селективность, т.е. избирательность катализатора, определяется силой связи. Следовательно, подбором примеси можно регулировать селективность [22, 23].

### 1.2.2. ZnO как фотокатализатор

Оксид цинка (ZnO) представляет собой белый кристаллический порошок. Он нерастворим в воде и желтеет при нагревании. При температуре 1800°C сублимирует [24].

В природе существует всего три разновидности кристаллов оксида цинка: гексагональный (вюрцит), кубическая модификация (NaCl) и кубический сфалерит (цинковая обманка) (рис.1).

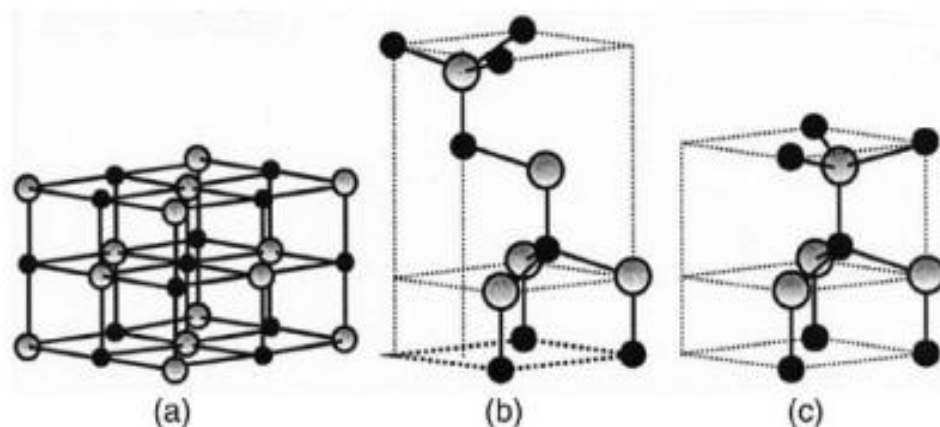


Рис.1 Кристаллическая структура ZnO: (а) кубический тип NaCl, (б) кубический сфалерит, (в) гексагональный тип вюрцита

○ - атомы цинка, ● - атомы кислорода

Кубическая модификация ZnO обладает стабильностью только при высоких давлениях.

Форма кубического сфалерита устойчива только при выращивании оксида цинка на подложках с кубической решёткой.

Самая распространённая форма – вюрцит. Вюрцитобразный оксид цинка является уникальным полупроводниковым материалом. Оксид цинка можно использовать для регистрации ультрафиолетового излучения шириной волны равной 320 - 400 нм. Помимо этого, вюрцитобразный оксид цинка находит применение в области фотокатализа, биомедицинских наук, в изготовлении сенсорных устройств, в качестве добавки к резине, также является катализатором в производстве метанола и т.д. [25,26].

Оксид цинка - прямозонный полупроводник. В этом оксиде электроны могут находиться в двух различных состояниях: свободном и связанном. В свободном состоянии электроны перемещаются по кристаллической решетке. В связанном состоянии - электроны находятся рядом с каким-либо ионом в кристаллической решетке и не принимают участие в фотокаталитической

реакции с образованием новых химических связей. Для перехода электрона из связанного состояния в свободное необходимо преодолеть ширину запрещенной зоны и потратить не менее 3,36 эВ энергии. Такое количество энергии может быть получено от квантов света с длиной волны более 390 нм [27,28]. Образующиеся в процессе фотокатализа свободные электроны и дырки могут перегруппировываться или перемещаться в полупроводнике, часто надолго фиксируясь на дефектах кристаллической решетки самого полупроводника[29].

### 1.2.3. Кристаллическая структура вюрцитобразного оксида цинка

Кристаллическая структура вюрцитобразного ZnO – это последовательно чередующиеся плоскости, состоящие из тетракоординированных ионов O<sup>2-</sup> и Zn<sup>2+</sup>, поочередно складывающихся вдоль центральной оси C. Стоит отметить, что оксид цинка имеет полярные поверхности  $\pm [0001]$ . В определенных условиях быстрый анизотропный рост вдоль направления  $[0001]$  вюрцитобразной структуры ведет к формированию наностержней или нанопроволоки ZnO. При этом, относительные скорости роста вдоль основных кристаллических граней ( $[0001]$ ,  $[101 - 1]$ ,  $[101 - 0]$ ) определяют конечную форму ZnO и соотношение их сторон (рис.2) [27, 30, 31].

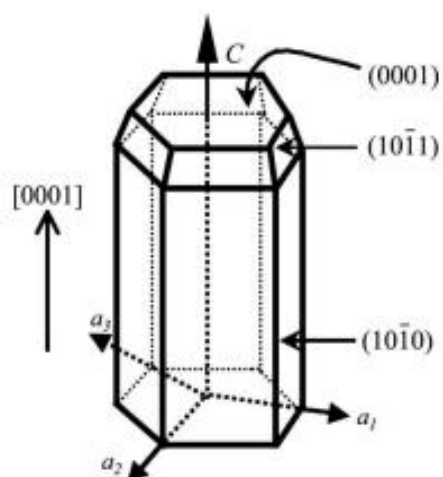


Рис.2 Схематическое изображение направлений роста ZnO со структурой гексагонального вюрцита

#### 1.2.4. Фотокатализ на наночастицах

В последнее время, большее внимание ученых привлекают именно нано-размерные частицы. По сравнению с массивными материалами наночастицы заметно лидируют в плане продуктивности процесса. Это объясняется большей степенью дисперсности вещества, используемого в роли фотокатализатора. При такой степени дисперсности количество атомов на поверхности или гранях вещества сравнимо с количеством атомов внутри этого вещества. Если приблизить размеры частиц оксида цинка к нескольким нанометрам, длину волны электрона можно будет сопоставить с размером самого кристалла [23, 25].

В этом случае электроны можно рассматривать на квантово-механическом уровне, как частицы в закрытом ящике, размеры которого зависят от размеров кристалла. Поведение электронов схоже с поведением квантовых частиц в ящике, так как возникает пространственное ограничение. Данное ограничение образуется в наночастицах оксида цинка и воздействует на фотогенерируемые электроны и дырки. Другими словами, чтобы остаться

в частице, электроны должны находиться на уровне с более высокой кинетической энергией по отношению к объемным материалам. Электроны и дырки в данном случае всегда подвергаются кулоновскому притяжению.

#### 1.2.5. Фотокаталитическая очистка воды. Постановка цели и задач исследования

В отличие от ныне используемых деструктивных методов очистки воды с использованием сильных окислителей типа хлора, который нежелателен для выброса в окружающую среду, фотокаталитический подход является безопасным. По сравнению с бездеструктивными способами (сорбция на углях, продувка воздухом) – способ фотокатализа не дает вторичных загрязнений, в то время как при способе продувки воздухом, из воды загрязнители выносятся в атмосферу, не исключая проблемы их уничтожения. Большой плюс фотокатализа в том, что установки для проведения фотокатализа не требуют дополнительных инженерных затрат и могут быть созданы на базе существующих технических решений. Так же, одно из немаловажных достоинств фотокаталитической очистки является то, что в процессе образуются минеральные продукты, безопасные для окружающей среды [19].

К используемым фотокатализаторам выставляют следующие требования:

- а) Фотоактивность при облучении светом ближнего УФ- или видимого диапазона;
- б) Биологическая инертность и фотокоррозионная стабильность;
- в) Невысокая стоимость.

В первых экспериментах, выполненных зарубежными исследователями, не обращалось внимание на наличие окислителя в системе. В результате не всегда достигалась полная минерализация, что заставило, в свою очередь, вводить в загрязненную воду какой-либо окисляющий агент. Первоначально это был чистый кислород, затем исследования были сориентированы на кислород воздуха. В случае трудно-окисляемых загрязнителей стали изучать влияние более сильных окислителей, таких как озон и пероксид водорода. Их введение приводило к значительному увеличению скорости обработки и минерализации, но при этом возникла проблема выброса озона в воздух и она требует отдельного рассмотрения [16,20].

Поэтому, цель исследования можно сформулировать следующим образом: определение оптимальных условий фотокаталитической очистки сточных вод в присутствии нано и микрочастиц оксида цинка.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Исследовать фотокаталитическую активность процесса.
- 2) Подобрать оптимальные параметры для проведения фотокатализа.
- 3) Подобрать методики для оценки результатов и сделать выводы.



## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Характеристика используемых реагентов

В процессе выполнения данной работы использовался раствор этиленгликоля как модельный загрязнитель вод. В качестве фотокатализатора использовались микро- и наночастицы оксида цинка ZnO.

#### 2.1.1. Этиленгликоль

Этиленгликоль (1,2-диоксиэтан; гликоль; этандиол-1,2) –  $C_2H_4(OH)_2$  простейший представитель многоатомных спиртов. Свойства этиленгликоля представлены в Таблица 1[32,33,34].

Таблица 1. Свойства этиленгликоля.

Название ИЮПАК	Ethane-1,2-diol
Состояние	Прозрачная бесцветная жидкость слегка маслянистой консистенции.
Молярная масса	62,068 г/моль
Плотность	1,113 г/см <sup>3</sup>
t плавления	-12,9 °С
t кипения	197,3 °С
t вспышки	111 °С
Показатель преломления	1,4318
ПДК	5 мг/м <sup>3</sup>
Токсичность	Умеренно токсичен

Этиленгликоль не имеет запаха и имеет сладковатый привкус. Попадание этиленгликоля или его растворов в организм человека может привести к необратимым изменениям в организме и к летальному исходу [21].

Этиленгликоль был открыт в 1859 году французским ученым Вюрцем, при помощи омыления гидроксидом калия диацетата этиленгликоля. Повторно этиленгликоль был получен в 1860 году гидратацией этиленоксида. Этиленгликоль не находил применения в быту и промышленности до Первой мировой войны. В Германии его стали получать из дихлорэтана для использования в качестве замены глицерина при производстве взрывчатых веществ [23].

В промышленности этиленгликоль получают гидратацией оксида этилена при 10 атм и 190—200°C или при 1 атм и 50—100°C в присутствии 0,1—0,5 % серной/ортофосфорной кислоты, достигая 90 % выхода. Побочными продуктами при этом являются диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и незначительное количество высших полимергомологов этиленгликоля [21].

Благодаря своей дешевизне этиленгликоль нашёл широкое применение в технике как главный компонент автомобильного антифриза и тормозной жидкости, что составляет 60 % его потребления. Смесь 60 % этиленгликоля и 40 % воды замерзает при  $-49$  °C. Этиленгликоль является коррозионно активным веществом, поэтому применяется с ингибиторами коррозии. Так же его используют в системах отопления как теплоноситель. Этиленгликоль используют в производстве целлофана, полиуретанов и ряда других полимеров. Является хорошим органическим высокотемпературным растворителем [20].

Этиленгликоль применяется: при производстве конденсаторов, синтезе 1,4-диоксана; в качестве компонента крема для обуви (1—2 %); в

составе для мытья стёкол вместе с изопропиловым спиртом; при криоконсервировании биологических объектов в качестве криопротектора; при производстве полиэтилентерефталата, пластика популярных ПЭТ-бутылок[21].

В данной работе этиленгликоль рассматривается как компонент жидкости «И», используемой для предотвращения обводнения авиационных топлив, а так же средство для обработки самолетов противообмораживающими средствами. Дальнейшая работа по фотокаталитическому разложению этиленгликоля была непосредственно направлена на то, чтобы найти способ снижения негативных воздействий этиленгликоля на окружающую среду.

Фотокаталитическое окисление этиленгликоля проходит по следующей схеме:  $2\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + 5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$

### 2.1.2. Параметры наночастиц оксида цинка для очистки раствора этиленгликоля

В процессе фотокаталитического разложения этиленгликоля использовались различные наночастицы ZnO, с целью выбрать наиболее эффективные. Физические параметры наночастиц сведены в Таблице 2.

Таблица 2. Параметры используемых наночастиц ZnO

Обозначение	Средний размер, нм	Диапазон размеров, нм	Ширина запрещенной зоны, эВ
ZnO (1)	475	184-766	3,26
ZnO (2)	558	17-1100	3,25
ZnO (3)	825	262-1388	3,25

## 2.2.Перечень и описание методик

При выполнении данной дипломной работы были использованы следующие методики:

Методика проведения фотокатализа:

- 1) Изначально готовили раствор этиленгликоля с концентрацией 0.015 г/л, для чего на аналитических весах взвешивали 0,015г этиленгликоля и растворяли его в литре воды.
- 2) Отдельно отбирали 5 мл нулевой пробы раствора этиленгликоля.
- 3) Взвешивали наночастицы ZnO с расчетом 1г/л.
- 4) В стеклянную вазу объёмом 5 литров переместили исследуемый раствор этиленгликоля и навеску наночастиц ZnO.
- 5) После, стеклянную вазу накрыли крышкой, включили барботер, электромагнитную мешалку и ртутную ультрафиолетовую лампу (WONDER-LIGHT GPH303T5L/4P) .
- 6) В течение первого часа отбор проб проводился каждые 15 минут по 5 мл. В процессе отбора проб крышка вазы не открывалась.
- 7) По истечению первого часа отбор проб проводили один раз в час.

Методика обработки отобранных проб для анализа:

- 1) Отобранные пробы центрифугировали на скорости 6000 об/мин.
- 2) Отбирали из каждой центрифугированной пробы по 1 мл воды и переносили в отдельные флаконы.
- 3) В отдельные флаконы с пробами воды вносили по 5 мл ацетонитрила, закрывали крышкой и тщательно встряхивали.
- 4) Далее флаконы помещали в сушильный шкаф для частичного выпаривания ацетонитрила. Температура сушильного шкафа при выпаривании составляла 70°C. Как только уровень жидкости во флаконе опустился до 1мл, во флаконы повторно добавляли

ацетонитрил и помещали обратно в сушильный шкаф. По истечению второго выпаривания, полученные образцы остужали до комнатной температуры.

- 5) После остывания в пробы приливали 200 мкл раствора 1,4-бутандиола в ацетонитриле с концентрацией 100 мг/л
- 6) В каждый флакон добавляли по 1 мл ДМФА (диметилформаид), 250 мкл пиридина и тщательно перемешивали.
- 7) В пробы приливали 200 мкл ацетил хлорида до выпадения осадка.
- 8) Образовавшийся осадок уплотняли на центрифуге в течение 10 минут при скорости 6000 об/мин.

Готовые пробы анализировали методом ГХ-МС. (Газовая хроматография—масс-спектрометрия). Установки режима анализа представлены в Таблица 3.

Таблица 3. Установки режима ГХ-МС анализа

Параметр	Значение	Параметр	Значение
1	2	3	4
Модель автосемплера	AOS-20I	Скорость нагрева до 104°C	6°/мин
Модель газового хроматомасс-спектрометра	GCMS-QP2010Ultra	Скорость нагрева до 250°C	20°/мин
Модель колонки	Rtx-5MS 30м	Делитель потока	Нет
Электронная ионизация	70 эВ	Газ-носитель	Гелий

Продолжение таблицы 3.

1	2	3	4
Температура испарителя	250°C	Скорость газа носителя	1,0 мл/мин
Температура источника ионов	200°C	Дозируемый объем пробы	0,5 мкл

Для промывки шприца после вкалывания использовался диметилформамид.

### 3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Подбор оптимальных параметров фотокатализа

С целью подбора оптимальных параметров проведения фотокатализа были взяты три разных вида наночастиц оксида цинка, отличающиеся друг от друга размерами. Помимо этого фотокатализ проводился параллельно на разных фотокаталитических установках.

##### 3.1.1. Выбор реактора

Для проведения фотокатализа были использованы два фотохимических реактора (Рисунок 3).



Рисунок 3. Используемые фотохимические реактора.

Первый - сборная установка, состоящая из стеклянной вазы объемом 5л, ртутной ультрафиолетовой лампы и барботера. Вторая установка - импортный фотохимический реактор Lelesil LE-PCR-2 L [36]. Параметры установок проведения фотокатализа представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Параметры установок фотокатализа.

Реактор	Сборная установка	(ФХР) LE-PCR-2 L
Время фотокатализа, мин	360	360
Емкость, мл	5000	500
Частицы	ZnO	ZnO
Концентрация этиленгликоля, г/л	0,015	0,015
Барботаж	Есть	Нет
Перемешивание	Есть	Есть
Скорость вращения магнитного якоря, об/мин	1500	500
Озонирование	Есть	Нет
УФ лампа	Ртутная (WONDER-LIGHT GRH303T5L/4P)	Кварцевая стандартная.



Длительность фотокатализа в обеих установках составляла 360 минут. Отбор проб проводили каждые 15 минут в течение первого часа. По истечению первого часа отбор проб проводили каждый час. При проведении процесса на сборной установке использовался озонатор. Озонирование проводили 5 минут, один раз в час после завершения первого часа фотокатализа.

### 3.1.2. Выбор размера наночастиц

Во время фотокатализа использовались фотокатализаторы – наночастицы оксида цинка размером от 17 до 1388 нм. Величина среднего размера варьировалась от 475 до 825 нм (Таблица 5).

Таблица 5. Параметры используемых наночастиц ZnO.

Обозначение	Средний размер, нм	Диапазон размеров, нм	Ширина запрещенной зоны, эВ
ZnO (1)	475	184-766	3,26
ZnO (2)	558	17-1100	3,25
ZnO (3)	825	262-1388	3,25

В процессе разделения частиц было замечено, что крупные частицы большего размера оседают при меньших скоростях центрифугирования, чем мелкие частицы. Особо мелкие частицы не удалось осадить даже при скорости центрифугирования 6000 об/мин.

### 3.2. Обработка полученных данных

#### 3.2.1. Фотокатализ на сборной установке

После исследования проб методом ГХ-МС анализа, получили значения концентраций диацетата этиленгликоля (ДАЭГ) со временем удерживания 4,9 мин и 1,4-диацетата бутандиола (ДАБУТ) со временем удерживания 7,9 мин.

Концентрацию этиленгликоля в образце определяли через отношение концентраций диацетата этиленгликоля к 1,4-диацетату бутандиола по формулам:

$$K = C_{(ДАЭГ)}/C_{(ДАБУТ)} \quad (3.1)$$

где:  $C_{(ДАЭГ)}$  – концентрация диацетата этиленгликоля;

$C_{(ДАБУТ)}$  – концентрация 1,4-диацетата бутандиола;

$K$  – коэффициент отношения концентраций.

$$K_{(ЭГ)} = (K - 0,0018)/0,0034 \quad (3.2)$$

где:  $K_{(ЭГ)}$  - концентрация этиленгликоля.

$$K_{cp(ЭГ)} = (K_{n1(ЭГ)} + K_{n2(ЭГ)})/2 \quad (3.3)$$

где:  $K_{cp(ЭГ)}$  – средняя концентрация этиленгликоля;

$K_{n1(ЭГ)}$  и  $K_{n2(ЭГ)}$  – образцы одной пробы, введенные в ГХ-МС одновременно.

Результаты расчетов сведены в Таблице 6 :

Таблица 6. Результаты расчетов концентраций этиленгликоля в образцах.

проба	$C_{(ДАЭГ)}, \text{ г/л}$	$C_{(ДАБУТ)}, \text{ г/л}$	$K$	$K_{(ЭГ)}, \text{ мг/л}$	$K_{\text{ср}} (ЭГ), \text{ мг/л}$
1	2	3	4	5	6
0	143	2149	0,066	19,08	18,00
	141	2381	0,059	16,92	
1	138	2352	0,058	16,79	16,13
	146	2690	0,054	15,48	
2	149	2414	0,061	17,68	16,85
	128	2283	0,056	16,02	
3	64	2903	0,022	6,01	5,47
	49	2684	0,018	4,93	
4	85	1998	0,042	11,99	11,71
	91	2257	0,040	11,42	
5	138	2352	0,058	16,79	16,13
	146	2690	0,054	15,48	
6	58	2379	0,024	6,73	6,90
	25	994	0,025	7,06	
7	41	2569	0,016	4,22	4,20

Продолжение таблицы 6.

1	2	3	4	5	6
	42	2640	0,015	4,17	
8	30	2418	0,012	3,16	2,74
	23	2415	0,009	2,31	
9	13	2447	0,005	1,14	1,42
	19	2591	0,007	1,70	

Процентное содержание этиленгликоля в пробе находили по формуле:

$$\varphi = \frac{K_{\text{ср}}(\text{ЭГ})}{K_{\text{ср}0}(\text{ЭГ})} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

где:  $\varphi$  – процентное содержание этиленгликоля в пробе;

$K_{\text{ср}}(\text{ЭГ})$  - средняя концентрация этиленгликоля в пробе;

$K_{\text{ср}0}(\text{ЭГ})$  - средняя концентрация этиленгликоля в нулевой пробе.

Результаты расчетов сведены в Таблице 7:

Таблица 7. Результаты расчетов процентного содержания этиленгликоля.

№ пробы	$K_{\text{ср}}(\text{ЭГ})$ , мг/л	$\varphi$ , %	t, мин
1	2	3	4
0	18,00	100	0
1	16,13	89,63	15

Продолжение таблицы 7.

1	2	3	4
2	16,85	93,63	30
3	5,47	30,40	45
4	11,71	65,04	60
5	16,13	89,63	120
6	6,90	38,32	180
7	4,20	23,32	240
8	2,74	15,20	300
9	1,42	7,89	360

По имеющимся данным построили график зависимости снижения процентной концентрации от времени (Рисунок 4).

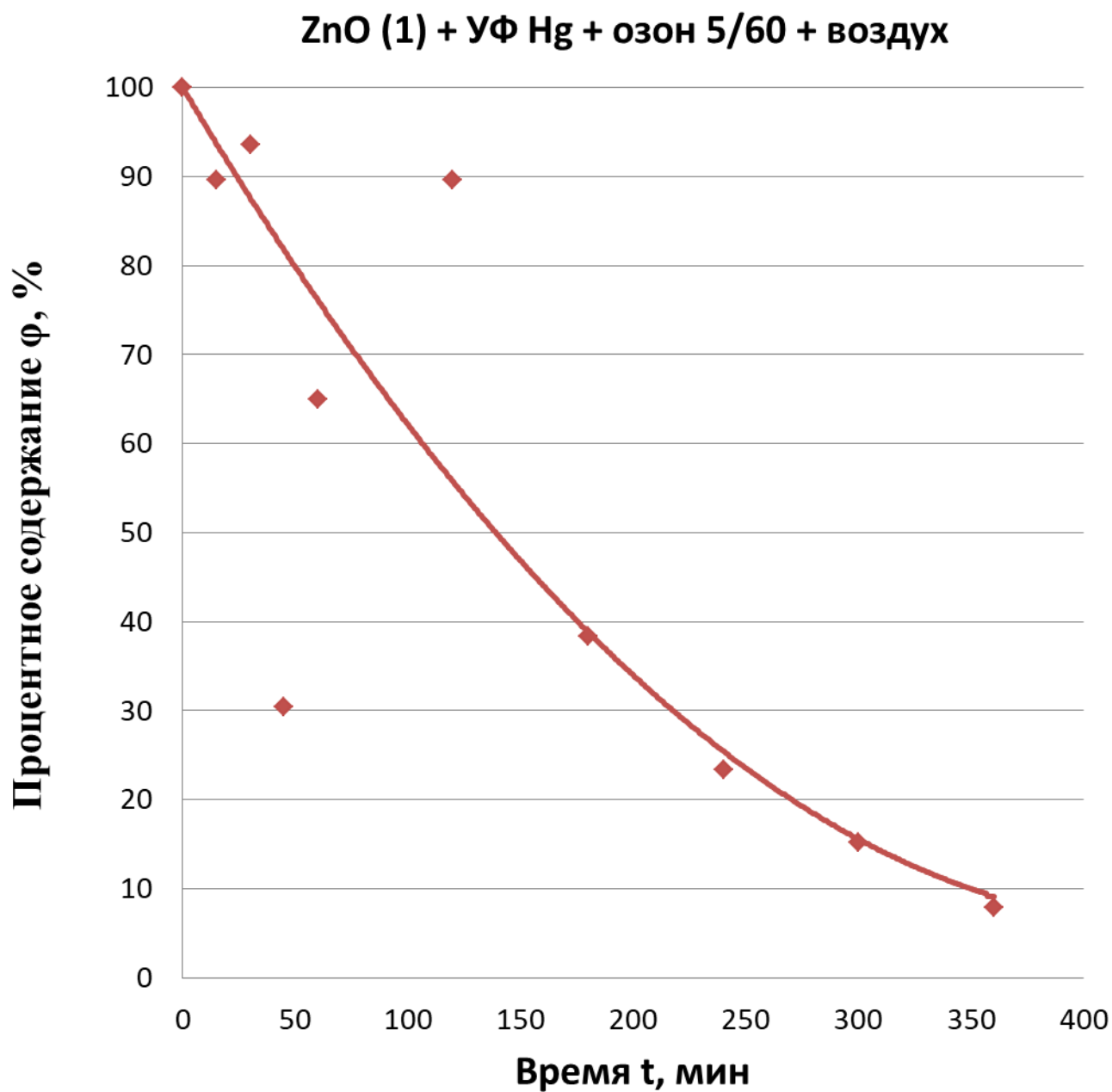


Рисунок 4. Зависимость снижения процентного содержания этиленгликоля в растворе от времени

Большой разброс экспериментальных точек в начале графика можно объяснить периодичностью введения озона в реакционную среду.

### 3.2.2. Фотокатализ на фотохимическом реакторе

Концентрацию этиленгликоля в образцах определяли по формулам (3.1 - 3,3). Результаты расчетов приведены в Таблице 8:

Таблица 8. Результаты расчетов концентраций этиленгликоля.

проба	$C_{(ДАЭГ)}$ , г/л	$C_{(ДАБУТ)}$ , г/л	K	$K_{(ЭГ)}$ , мг/л	$K_{ср(ЭГ)}$ , мг/л
1	2	3	4	5	6
0	143	2149	0,066	19,08	18,00
	141	2381	0,059	16,92	
1	87	2103	0,041	11,76	11,75
	106	2548	0,041	11,75	
2	77	2513	0,030	8,57	8,67
	95	3007	0,031	8,77	
3	87	3143	0,027	7,69	7,80
	76	2654	0,028	7,91	
4	59	2763	0,021	5,85	6,17
	61	2592	0,023	6,48	
5	50	3359	0,014	3,85	3,72
	38	2779	0,014	3,60	
6	34	2340	0,014	3,80	3,75
	37	2596	0,014	3,69	

Продолжение таблицы 8.

1	2	3	4	5	6
7	31	3412	0,009	2,21	2,23
	31	3378	0,009	2,25	
8	36	3145	0,011	2,87	2,84
	31	2773	0,011	2,80	
9	26	2676	0,010	2,41	2,48
	25	2469	0,010	2,54	

Процентное содержание этиленгликоля в пробе находили по формуле (3.4). Результаты расчетов сведены в таблице 9 :

Таблица 9. Результаты расчетов процентного содержания этиленгликоля

№ пробы	$K_{\text{ср(ЭГ)}}$ , мг/л	$\varphi$ , %	t, мин
1	2	3	4
0	17,9974	100	0
1	11,75322	65,30512	15
2	8,670074	48,17404	30
3	7,800172	43,34055	45
4	6,165936	34,26015	60
5	3,722108	20,68136	120



Продолжение таблицы 9

1	2	3	4
6	3,745097	20,8091	180
7	2,232711	12,40574	240
8	2,835461	15,75484	300
9	2,476765	13,76179	360

По имеющимся данным построили график зависимости снижения процентной концентрации от времени (Рисунок 5).

### ZnO (1) (ф.х.р.)

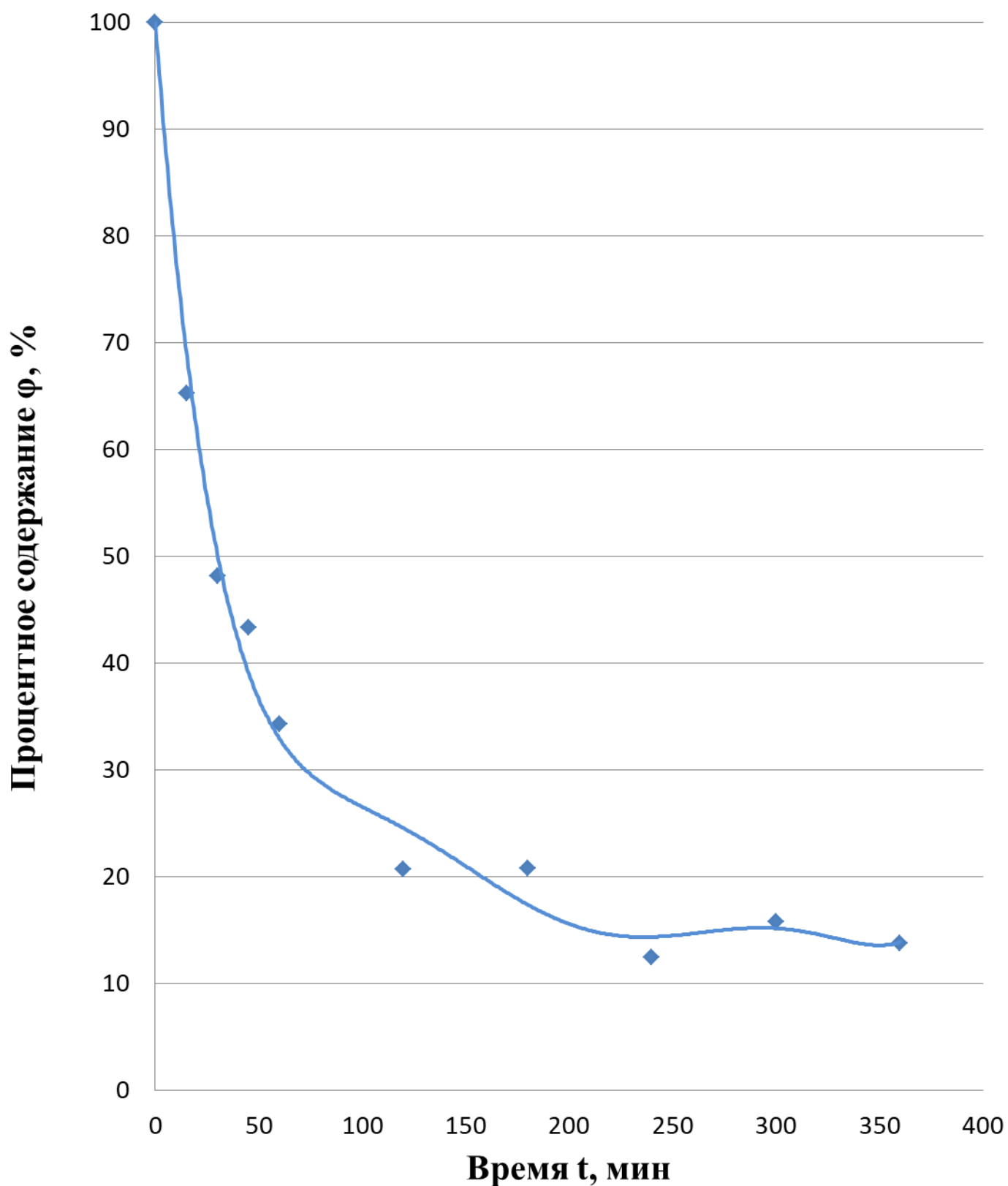


Рисунок 5. Зависимость снижения процентного содержания этиленгликоля в растворе от времени

### 3.2.3. Сравнение эффективностей двух реакторов

Сравним эффективность фотокатализа с применением наночастиц ZnO

(1). При наложении графиков получаем следующее (Рисунок 6):

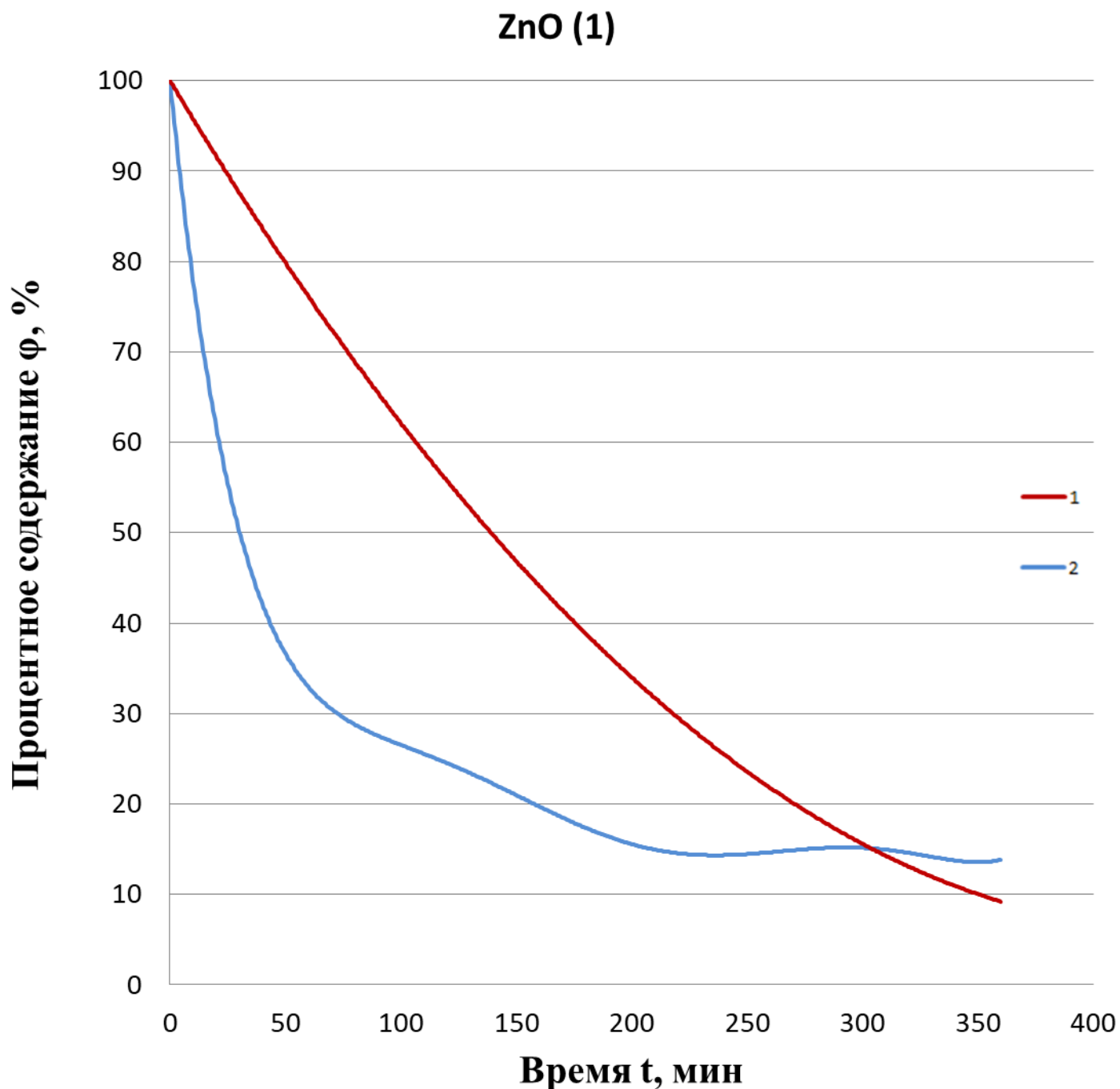


Рисунок 6. Зависимость концентраций этиленгликоля в растворах от времени: 1 – сборная установка (УФ, озон, перемешивание, барботаж); 2 - фотохимический реактор (УФ, перемешивание)

По данному графику можно сделать вывод, что сборная установка по качеству очистки и по параметрам не уступает качественному фотохимическому реактору. К концу фотокатализа, концентрация в обоих случаях снизилась более чем на 85%.

Так же можно сделать вывод, что использование озона необязательно, так как это практически не влияет на процесс. Отсутствие озонатора сильно снижает стоимость процесса.

#### 3.2.4. Фотокаталитическое разложение этиленгликоля с применением наночастиц ZnO (2)

Фотокаталитическое разложение этиленгликоля проходило в сборной установке под воздействием ультрафиолетового света, барботажа и озона. В качестве фотокатализатора использовались частицы ZnO (2). Время фотокатализа 360 минут.

Результат ГХ-МС анализа образцов раствора этиленгликоля после фотокатализа с наночастицами ZnO (2) на сборной установке представлен в Таблица 10.

Таблица 10. Результаты расчетов концентраций этиленгликоля

проба	$C_{(ДАЭГ)}$ , г/л	$C_{(ДАБУТ)}$ , г/л	K	$K_{(ЭГ)}$ , мг/л	$K_{ср(ЭГ)}$ , мг/л
1	2	3	4	5	6
0	122	2435	0,050	14,26	14,25

Продолжение таблицы 10.

1	2	3	4	5	6
	1290	2580	0,050	14,24	
1	104	2592	0,040	11,36	11,65
	108	2555	0,042	11,94	
2	88	2269	0,038	10,94	10,88
	80	2086	0,038	10,82	
3	93	2699	0,034	9,64	9,92
	86	2375	0,036	10,20	
4	80	2524	0,031	8,87	9,07
	91	2753	0,033	9,28	
5	50	2446	0,020	5,57	5,90
	57	2499	0,023	6,24	
6	44	2286	0,019	5,24	5,53
	47	2222	0,021	5,81	
7	37	2307	0,016	4,25	3,97
	33	2337	0,014	3,69	
8	33	2547	0,013	3,33	3,70
	36	2326	0,015	4,06	
9	25	2528	0,009	2,39	2,45
	25	2447	0,010	2,52	

Процентное содержание этиленгликоля в пробе нашли по формуле (3.4). Результаты расчетов сведены в Таблица 11:

Таблица 11. Результаты расчетов процентного содержания этиленгликоля.

№ пробы	$K_{\text{ср(ЭГ)}}$ , мг/л	$\varphi$ , %	t, мин
0	14,25101	100	0
1	11,65147	81,76	15
2	10,87894	76,34	30
3	9,916056	69,58	45
4	9,074926	63,68	60
5	5,903064	41,42	120
6	5,527215	38,78	180
7	3,969387	27,85	240
8	3,697756	25,95	300
9	2,450872	17,20	360

По имеющимся данным, построили график зависимости снижения процентной концентрации от времени (Рисунок7).

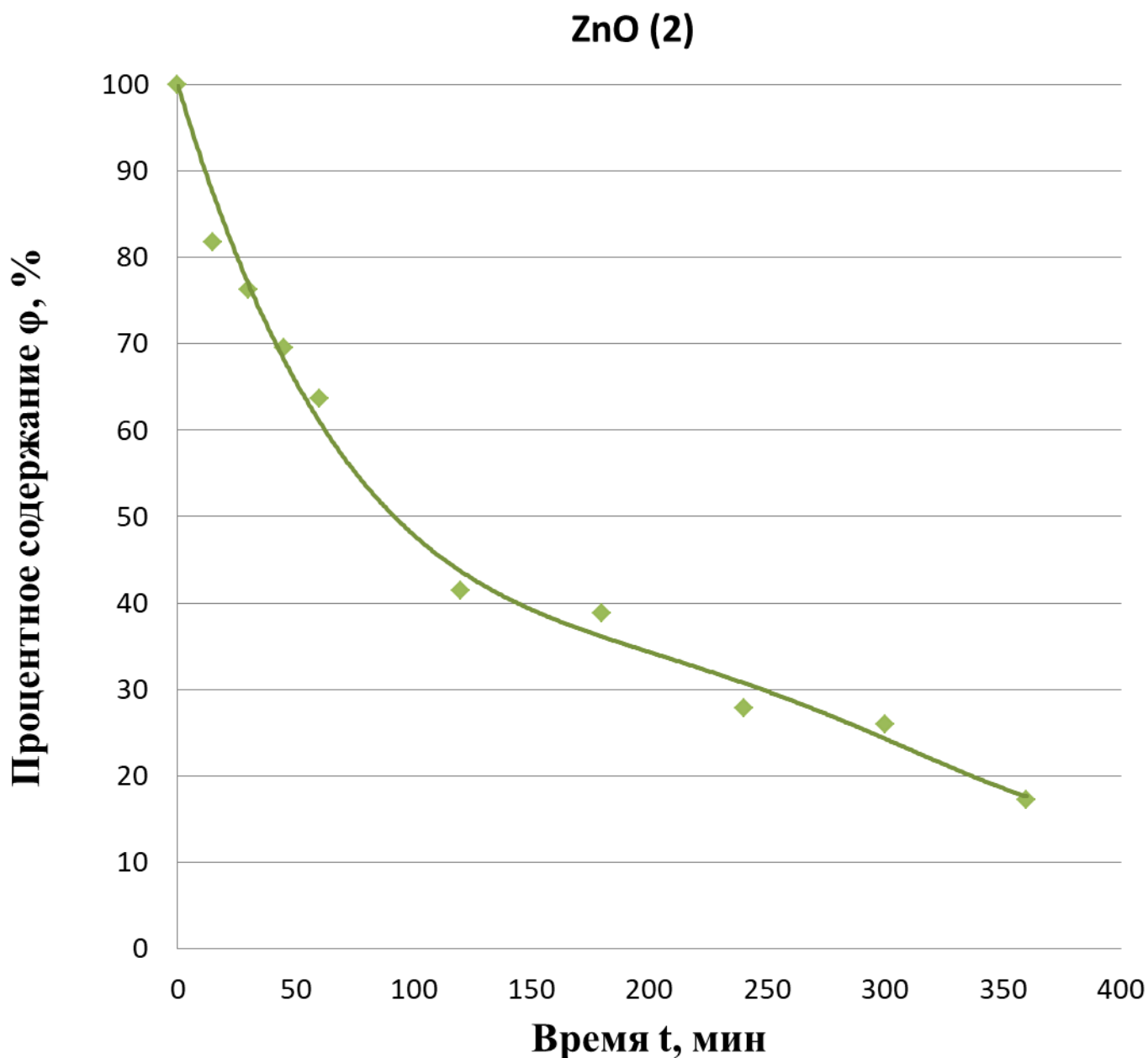


Рисунок 7. Зависимость снижения процентного содержания этиленгликоля в растворе.

#### 3.2.4. Фотокаталитическое разложение этиленгликоля с применением частиц ZnO (3)

Фотокаталитическое разложение этиленгликоля проводилось в сборной установке. Длительность фотокатализа составляет 360 мин. Фотокатализ проводился с применением ртутной ультрафиолетовой лампы и озонатора.

Перемешивание и барботирование отсутствовало. Озонирование раствора проводилось каждый час после начала фотокатализа по 5 минут после отбора пробы. Данные ГХ-МС анализа образцов приведены в Таблице 12.

Таблица 12. Результаты расчетов концентраций этиленгликоля.

проба	$C_{(ДАЭГ)}, \text{ г/л}$	$C_{(ДАБУТ)}, \text{ г/л}$	$K$	$K_{(ЭГ)}, \text{ мг/л}$	$K_{\text{ср}}(ЭГ), \text{ мг/л}$
0	133	2277	0,058	16,71	15,92
	126	2375	0,053	15,14	
1	22	594	0,038	10,82	11,33
	36	858	0,042	11,84	
2	10	264	0,037	10,62	10,38
	35	973	0,036	10,15	
3	15	448	0,035	9,91	9,33
	26	833	0,031	8,76	
4	27	733	0,037	10,42	10,53
	35	934	0,037	10,64	
5	39	934	0,042	11,84	11,81
	36	869	0,041	11,78	
6	41	885	0,047	13,38	13,51
	40	842	0,048	13,63	
7	22	528	0,042	11,88	11,53



Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5	6
	22	557	0,039	11,17	
8	36	824	0,044	12,49	12,22
	30	711	0,042	11,96	
9	15	393	0,039	11,17	11,46
	30	730	0,041	11,74	

Процентное содержание этиленгликоля в пробе нашли по формуле (3.4). Результаты расчетов сведены в Таблице 13:

Таблица 13. Результаты расчетов процентного содержания этиленгликоля

№ пробы	Конц. ЭГ ср	%	t, мин
1	2	3	4
0	15,92	100	0
1	11,33	71,17	15
2	10,38	65,2	30
3	9,33	58,6	45
4	10,53	66,14	60
5	11,81	74,18	120
6	13,51	84,86	180
7	11,53	72,42	240

Продолжение таблицы 13

1	2	3	4
8	12,22	76,75	300
9	11,46	71,98	360

По имеющимся данным, построили график зависимости снижения процентной концентрации от времени (Рисунок 8).

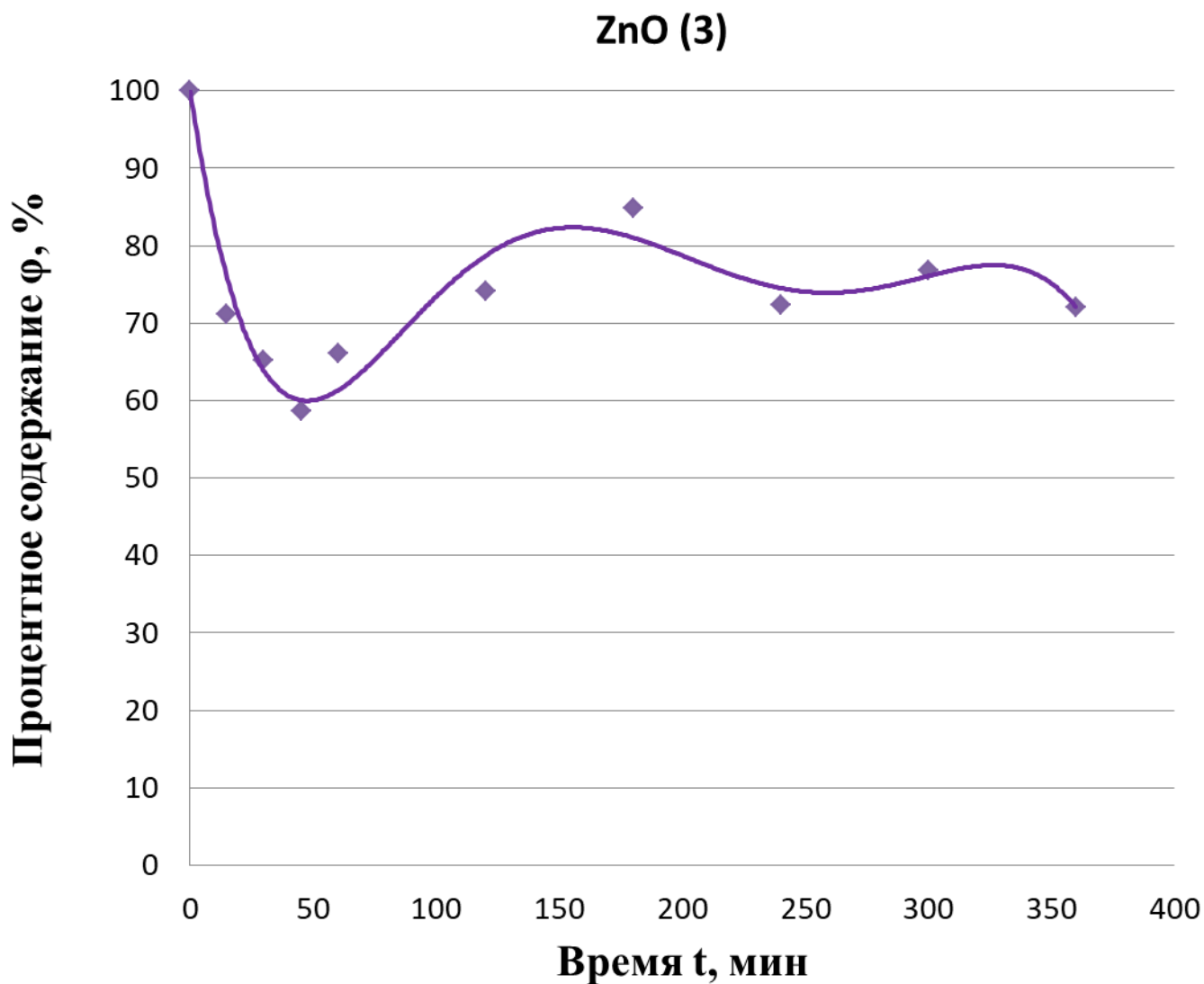


Рисунок 8. Зависимость снижения процентного содержания этиленгликоля в растворе от времени

### 3.2.4. Сравнение зависимости эффективности фотокатализа от размера частиц

При наложении всех графиков, получаем следующее (Рисунок 9):

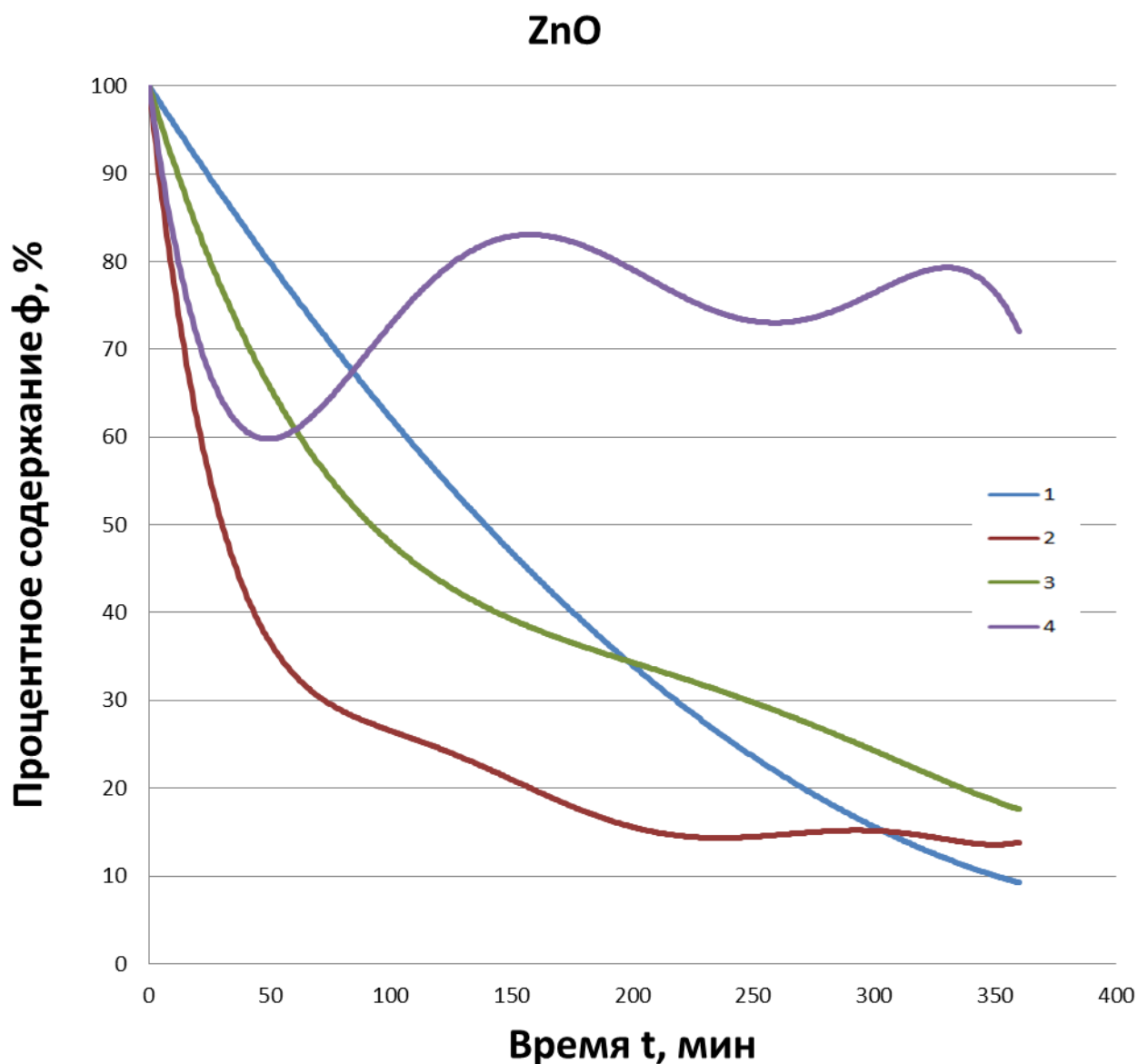


Рисунок 9. Снижение процентного содержания этиленгликоля в растворах в зависимости от времени: 1- сборная установка (частицы ZnO (1), УФ, Озон, перемешивание, барботаж); 2 – фотохимический реактор (частицы ZnO (1) УФ, перемешивание); 3 – сборная установка (частицы ZnO (2), УФ, перемешивание, барботаж, озон); 4 – сборная установка (частицы ZnO (3), УФ).

По данному графику можем сделать вывод, что на скорость фотокатализа напрямую влияет размер используемых наночастиц. Скорость фотокатализа с наночастицами ZnO (3) значительно уступает скоростям с наночастицами ZnO (1) и (2). Следовательно, для большей эффективности фотокатализа необходимо использовать частицы с наименьшим размером.

## Результаты и обсуждение

Основываясь на полученных данных, можем сделать следующие выводы:

- 1) На скорость фотокатализа сильно влияет размер используемых фотокатализаторов. Фотокатализ с использованием наночастиц меньшего размера имел наибольшую скорость. С увеличением размера частиц скорость фотокатализа снижалась.
- 2) Тип фотохимического реактора не влияет на эффективность процесса фотокатализа. Фотокатализ параллельно проводился на сборном и импортном фотохимических реакторах. При одинаковых размерах фотокатализатора скорость фотокатализа не изменялась.
- 3) Рассеяние света не влияет на процесс фотокатализа. Импортный фотохимический реактор в отличии от сборной установки имел закрывающуюся дверь. В обоих случаях скорость фотокатализа была одинакова.
- 4) Введение озона в раствор в процессе фотокатализа практически не влияет на процесс фотокатализа. По истечению шести часов фотокатализа, результаты очистки «с» и «без» озона одинаковы. Отсутствие озонатора сильно снижает стоимость процесса.
- 5) Для увеличения скорости фотокатализа необходимо постоянное перемешивание. В случае отсутствия барботажа и перемешивания частицы быстро оседают на дно реактора и фотокатализ происходит только на поверхности верхнего слоя частиц.

## Заключение

В данной бакалаврской работе были подобраны оптимальные условия для проведения фотокатализа в присутствии нано- и микро частиц оксида цинка.

Были проведены исследования фотокаталитической активности процесса, подобраны оптимальные параметры проведения процесса, а так же найдены подходящие методы оценки результатов.

В результате, увеличение скорости фотокатализа достигается уменьшением размеров частиц, а так же наличием постоянного перемешивания.

## Список используемой литературы и источников

- 1) Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод : учебник. — изд. 4-е, доп. и перераб.. — М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. — 702 с.
- 2) Water for Life: Making it Happen. World Health Organization and UNICEF. 2005. ISBN 92-4-156293-5.
- 3) D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- 4) Савичев О. Г. Биологическая очистка сточных вод с использованием болотных биогеоценозов / Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. — 2008. — Т. 312, № 1 : Науки о Земле. — С. 69-74
- 5) Nair, Abhilash T.; Ahammed, M. Mansoor; Davra, Komal. "Influence of operating parameters on the performance of a household slow sand filter"
- 6) Гогина Е.С. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения / Гогина Е.С, Гуринович А. Д., Урецкий Е. А. - Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2012.-310с.
- 7) Водохозяйственный словарь / СЭВ. — М., 1974
- 8) Kawamura, Susumu. Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities. John Wiley & Sons. pp. 74–75. ISBN 9780471350934.
- 9) Edzwald, James K., ed. (2011). Water Quality and Treatment. 6th Edition. New York:McGraw-Hill. ISBN 978-0-07-163011-5
- 10) Crittenden, John C., et al., eds. (2005). Water Treatment: Principles and Design. 2nd Edition. Hoboken, NJ:Wiley. ISBN 0-471-11018-3
- 11) A. Salinaro, A.V. Emeline, J. Zhao, H. Hidaka, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Pure Appl. Chem. 71 (1999) 321–335.
- 12) Мосин О.В. Использование озона в водоподготовке.. — . Сантехника, отопление, кондиционирование. 2011. № 9 (117). С. 40-43

- 13) Neemann, Jeff; Hulsey, Robert; Rexing, David; Wert, Eric (2004). "Controlling Bromate Formation During Ozonation with Chlorine and Ammonia". Journal American Water Works Association. 96 (2): 26–29.
- 14) Jr, John T. Wilson; Wilson, Barbara H. (Dec 15, 1987), [Biodegradation of halogenated aliphatic hydrocarbons](#), retrieved 2016-11-17
- 15) E. Pelizzetti, N. Serpone (Eds.), Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986
- 16) Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Ред. К.И. Замаараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991.
- 17) Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature 238, 37 - 38; doi:10.1038/238037a0
- 18) S. Cho, W. Choi, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 143 (2001) 221–228
- 19) Исаев А.Б. «О ФОТОКАТАЛИЗЕ НА НАНОЧАСТИЦАХ» // ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», г.Махачкала,
- 20) T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, 1st International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 1992.
- 21) Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. – 1999., СПб.: Изд. С.-Петербур. ун-та. – 304 с.
- 22) Физические величины: справочник/ А. П. Бабичев Н. А. Бабушкина, А. М. Бартковский и др. под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.; Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с — ISBN 5-283-04013-5
- 23) Н. С. Зефирова (гл. ред.). Химическая энциклопедия. — Москва: Большая Российская Энциклопедия, 1995. — Т. 4. — С. 55. — 639 с. — 20 000 экз. — ISBN 5-85270-092-4.



24) Meulenkamp, E.A. (1998) Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 102, 5566–5572

25) Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха (Савинов Е.Н., 2000), ХИМИЯ

26) Hadis Morçoç , Ümit Özgür. Zinc oxide. – Weinheim. – WILEY-VCH Verlag GmbH, Co. KGaA. – 2009. – 477 P

27) Цзан Сяовэй «Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов» - Москва, 2015.- 154 с

28) Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха.// СОРОСОВСКИЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЖУРНАЛ, ТОМ 6, №11, 2000

29) Solid Solution of GaN and ZnO as a Stable Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light/ *Chem. Mater.* 2010, 22, 612–623

30) Pawar R.C., Shaikh J.S., Patil P.S. ZnO cacti // *MaterialsToday* – 2011. – Vol. 14. – No. 9. – P. 447

31) R. Wang, J.H. Xin, Y. Yang, H. Liu, L. Xu, J. Hu. The characteristics and photocatalytic activities of silver doped ZnO nanocrystallites nanocrystallites, *Appl Surf Sci*, 227 (2004), pp. 312-317

32) Hairong Yue, Yujun Zhao, Xinbin Ma and Jinlong Gong. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. *Critical Review — Chemical Society Reviews*. Issue 11, 2012, 41, 4218-4244. DOI: 10.1039/C2CS15359A

33) ГОСТ 19710-83 Этиленгликоль. Технические условия.

34) М.С. Быховская, Л.С. Гинзбург, О.Д. Хализова. Методы определения вредных веществ в воздухе. — Медицина, М, 1966г

35) В. Ф. Крамаренко. Токсикологическая химия. — К.: Выща шк., 1989г

36) Официальный сайт компании Shimadzu [Электронный ресурс] // —  
Режим доступа: <https://www.shimadzu.ru/rf-6000>

37)