

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Сәтбаев Университеті

Институт Геологии и Нефтегазового дела

им. К. Турысова.

Кафедра Химической и Биохимической Инженерии

Сапарбек Айдар Нұрланұлы

Изучение возможных путей получения фотокаталитических очистителей воды

и воздуха на основе титана

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 5В701000 - Биотехнология

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. Турысова

Кафедра химической и биохимической инженерии

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой «Химическая
и биохимическая инженерия», PhD

Амитова А.А.

2022 г.



ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Изучение возможных путей получения фотокаталитических
очистителей воды и воздуха на основе титана»

по специальности «5B070100– биотехнология»

Выполнила

Сапарбек А.Н.

Рецензент:

ст. преподаватель КазНУ

им. аль-Фараби к.х.н.,

М.Ж. Керимкулова М.Ж..

«1» сб 2022 г.

Научные руководители:

К.х.н., ассоц. проф.

Р.Ф. Мухамедова Р.Ф.

К.А. Кадирбеков К.А.

«06» июня 2022 г.

Алматы, 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Сәтбаев Университеті

Институт Геологии и Нефтегазового дела

им. К. Турысова.

Кафедра Химической и Биохимической Инженерии

Специальность 5В070100 - Биотехнология

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой
Химической и Биологической
Инженерии

Амитова А. А.

10 мая 2022 г.



ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломного проекта

Обучающейся: Сапарбек Айдар Нұрлынулы

Тема: “Изучение возможных путей получения фотокаталитических очистителей воды и воздуха на основе титана”

Исходные данные к дипломному проекту

Перечень подлежащих разработке в дипломном проекте вопросов:

- а) проведение теоретических исследований по изучению фотокатализа на основе титана;*
- б) изучение принципов работы фотокаталитических очистителей на основе титана;*
- в) оптимизация фотокаталитических очистителей на основе титана на практике.*

Рекомендуемая основная литература *состоит из 87 наименований.*



ГРАФИК

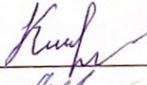
Подготовки дипломного проекта

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
1 Анализ литературных данных по теме работы	Январь 2022	
2 Составление литературного обзора	Февраль 2022	
3 Результаты исследований	Март-апрель 2022	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченный дипломный проект с указанием относящихся к ним разделов проекта

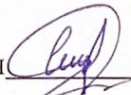
Наименования разделов	Консультанты, Ф.И.О. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормконтролер	Кадирбеков К.А. канд. хим. наук, доцент, ассоц. профессор	06 июня	
Нормконтролер	Мухамедова Р.Ф. канд. хим. наук, доцент, ассоц. профессор	06 июня	

Научный руководитель 

Кадирбеков К.А.

Научный руководитель 

Мухамедова Р.Ф.

Задание принял к исполнению обучающийся 

Сапарбек А.Н.

Дата

“25” мая 2022г.

АННОТАЦИЯ

Тема. Изучение возможных путей получения фотокаталитических очистителей на основе титана.

Ключевые слова: диоксид титана, расширенный процесс окисления, фотокатализ, очистка воды, очистка воздуха, фотокаталитический реактор.

Цель. Возможность получения фотокаталитических очистителей на основе титана.

Объект исследования: Фотокатализ.

Предмет исследования: Фотокатализ на основе титана.

Задачи. . Провести теоретические исследования по изучению особенностей фотокатализа на основе титана. Изучить вопрос использования процесса на практике. Понять абсолютно все достоинства и недостатки процесса.

Полученные результаты. Анализ возможных путей получения фотокаталитических очистителей на основе титана показал, что большое количество отдельных соединений было успешно протестировано на фотокаталитическую деградацию с помощью НДТ, и теперь исследователи больше сосредоточены на реальных системах, что является многообещающим для коммерциализации технологии.

Практическое значение. В условиях производства применение фотокатализа на основе титана не распространено, однако метод является крайне перспективным и экономически выгодным.

Структура и объем. Дипломная работа оформлена на 63 страницы компьютерного текста, включает введение, три главы (обзор литературы, материал, методика исследований и результаты) и заключение, содержит 20 рисунков, 24 таблиц. В библиографическом указателе литературы даны ссылки на 82 источник.

АҢДАТПА

Тақырып. Титан негізіндегі фотокаталитикалық тазартқыштарды алудың мүмкін жолдарын зерттеу.

Түйінді сөздер: титан диоксиді, жетілдірілген тотығу процесі, фотокатализ, суды тазарту, ауаны тазарту, фотокаталитикалық реактор.

Мақсат. Титан негізіндегі фотокаталитикалық тазартқыштарды алу мүмкіндігі.

Зерттеу нысаны: Фотокатализ.

Зерттеу пәні: Титан негізіндегі фотокатализ.

Міндеттері. Титан негізіндегі фотокатализдің ерекшеліктерін зерттеу үшін теориялық зерттеулер жүргізу. Процесті тәжірибеде қолдану мәселесін зерттеу. Процестің барлық артықшылықтары мен кемшіліктерін толығымен түсіну.

Нәтижелер. Титан негізіндегі фотокаталитикалық тазартқыштарды жасаудың әлеуетті жолдарын талдау көптеген жеке қосылыстардың НТД көмегімен фотокаталитикалық ыдырау үшін сәтті сыналғанын көрсетті және зерттеушілер қазір технологияны коммерцияландыру үшін перспективалы нақты жүйелерге көбірек назар аударылды.

Практикалық құндылық. Өндіріс жағдайында титан негізіндегі фотокатализді қолдану кең таралмаған, бірақ әдіс өте перспективалы және үнемді.

Құрылымы және көлемі. Диссертация компьютерлік мәтіннің 63 бетінде құрастырылған, кіріспеден, үш тараудан (әдебиеттік шолу, материал, зерттеу әдістері мен нәтижелері) және қорытындыдан тұрады, 20 суреттен, 24 кестеден тұрады. Әдебиеттердің библиографиялық көрсеткішінде 82 дереккөзге сілтемелер бар.

ANNOTATION

Topic. Study of possible ways to obtain photocatalytic cleaners based on titanium.

Key words: titanium dioxide, water treatment, photocatalysis, advanced oxidation process.

Goal. The possibility of obtaining photocatalytic cleaners based on titanium.

Object of research: Photocatalysis.

Subject of research: Titanium based photocatalysis.

Tasks. Conduct theoretical studies to study the features of photocatalysis based on titanium. To study the issue of using the process in practice. Understand absolutely all the advantages and disadvantages of the process.

Obtained result. An analysis of potential pathways for making titanium-based photocatalytic cleaners has shown that a large number of individual compounds have been successfully tested for photocatalytic degradation using BAT, and researchers are now more focused on real systems, which is promising for technology commercialization..

Practical importance. Under production conditions, the use of titanium-based photocatalysis is not widespread, but the method is extremely promising and cost-effective.

Structure and volume. The thesis is designed on 63 pages of computer text, includes an introduction, three chapters (literature review, material, research methods and results) and a conclusion, contains 20 figures, 24 tables. The bibliographic index of literature contains references to 82 sources.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 Аналитический обзор литературы.....	10
1.1 Фотокатализ.....	10
1.2 Механизм и кинетика	12
1.3 Повышение активности	19
1.5 Фотокаталитические реакторы	22
1.6 Допинг	24
1.7 Сочетание с другими технологиями очистки.....	28
2 Экспериментальная часть	34
2.1 Постановка задачи исследования и методы исследования.....	34
2.2. Методика проведения анализа	35
2.3. Свойства образцов TiO₂.....	35
2.3.1 Сущность метода.....	35
2.4. УФ-излучение	36
2.4.1 Сущность метода.....	36
2.5. Солнечное излучение	36
2.5.1 Сущность метода.....	36
2.6. Метод отбора образцов	36
2.7. Аппаратура, материалы и реактивы	37
2.8. Подготовка к испытанию	38
2.9. Проведение испытания	39
2.10. Обработка результатов	39
3. Результаты и обсуждение	41
3.1. Исследование свойств различных образцов диоксида титана	41
3.2. Исследование фотокатализа на основе титана под УФ – облучением	42
3.3. Исследование фотокатализа на основе титана под солнечным облучением	47
3.4. Сравнение показателей фотокатализа при УФ и солнечном излучении	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	57
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	58

ВВЕДЕНИЕ

Состояние современной экологии является большой и актуальной проблемой. Факт того, что нынешнее общество очень сильно зависимо от традиционных способов производства и промышленности только усугубляет ситуацию. Поиск доступных и качественных способов устранения последствий был лишь вопросом времени. В качестве решения данной проблемы может выступить процесс фотокатализа. Это доступный, выгодный и эффективный метод очистки воды и воздуха.

Оптимизация и исследование возможных путей получения фотокаталитических очистителей на основе титана позволит в условиях производства найти решения по упрощению и удешевлению процесса очистки, кроме того, использование солнечного света крайне важно для будущего, когда энергосберегающие технологии, безусловно, будут иметь огромное преимущество. В данной работе описан фотокаталитический процесс на основе диоксида титана. Фотокатализ можно определить, как каталитическую реакцию с участием поглощенного света. Данный процесс является не только эффективным методом очистки воды и воздуха, но также может похвастаться коммерческой стороной вопроса. Фотокатализ не сложен в своем осуществлении, что делает его экономически выгодным методом.

Целью настоящей работы изучение фотокаталитических очистителей на основе титана и его использование на практике.

Основные задачи исследования: Для достижения намеченной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать различные образцы диоксида титана;
- выбрать наиболее перспективное соединение для дальнейшего изучения характеристик;
- оценить эффективность данного процесса на практике.

Научная новизна

1. Исследование различных образцов диоксида титана.
2. Оценка эффективности фотокатализатора в условиях различного света.

Теоретическая значимость работы состоит в изучении эффективности очистки воды и воздуха на основе титана.

Практическая значимость работы состоит в том, что в условиях производства очистка при помощи фотокатализа не распространена в должных масштабах. Дальнейшее изучение данного процесса поможет масштабировать данный процесс и показать эффективность данного метода.

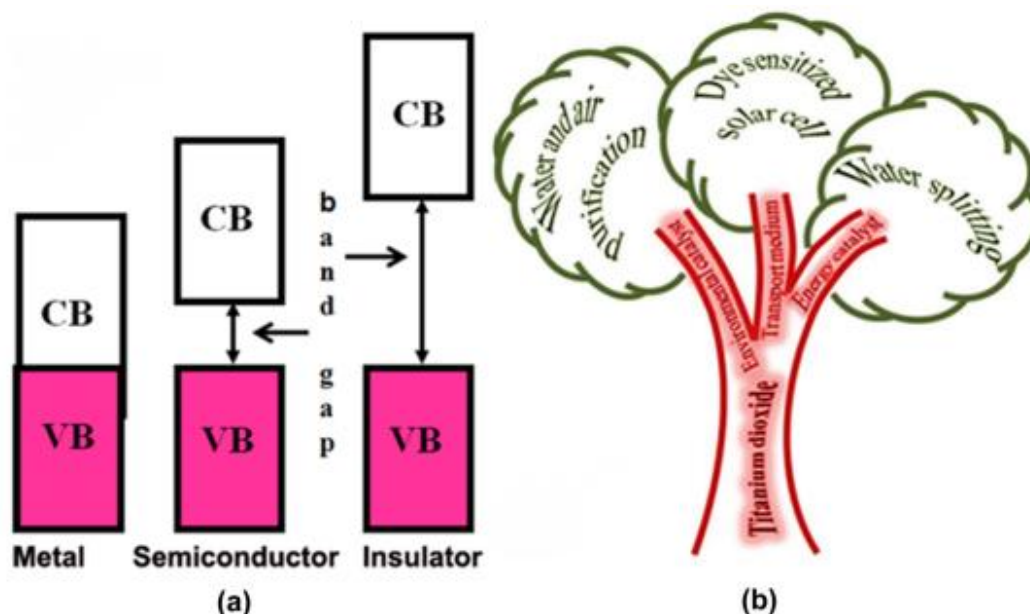
1 Аналитический обзор литературы

1.1 Фотокатализ

Основной проблемой современного мира является состояние экологии. Промышленный прогресс и устойчивое производство энергии приносит непоправимый вред природе, понимая важность данной проблемы, исследователи уже не первый год активно работают над экологически безопасными, альтернативными технологиями для всех сфер повседневной жизни. Ключом к этой проблеме может стать полупроводниковый фотокатализ, данный метод хорошо зарекомендовал себя в разложении загрязняющих веществ и водорода. Фотокатализ можно определить, как каталитическую реакцию с участием поглощенного света [1]. Соответствующее расположение валентности (VB) и зоны проводимости (CB) в полупроводниках (рис. 1а) делает их подходящими материалами для поглощения светового и фотокаталитического действия. Нанокристаллический диоксид титана (НДТ) представляет собой многофункциональный полупроводниковый фотокатализатор, который может быть энергетическим катализатором (при расщеплении воды с образованием водорода топлива), экологический катализатор (в очистке воды и воздуха) или электрон-транспортная среда в сенсбилизированные красителем солнечные элементы (рис. 1б) [2–5]. По сравнению с другими доступными полупроводниковыми фотокатализаторами, НДТ уникален своей химической и биологической инертностью, фотостабильностью (т.е. коррозии) и дешевизной производства [6]. Фотокаталитическая очистка воды и воздуха с использованием НДТ является преобладающим процессом усовершенствованного окисления (ПУО) из-за его эффективности и экологичности. Еще одним эффективным ПУО для окисления загрязнителей воды является гомогенный метод фото-Фентона [7,8]. Однако процесс фотофентона требует использования сульфата железа (FeSO_4) и перекиси водорода (H_2O_2). Например, при фото-фентоновском окислении катехола использовали H_2O_2 (2000 мг л^{-1}) и FeSO_4 (500 мг л^{-1}) в эксперименте, который показал наибольшую активность [7]. Напротив, фотокатализ НДТ может не требовать каких-либо дополнительных реагентов, кроме катализатора НДТ.

Спектр соединений, которые подвержены разрушительной силе фотокатализа НДТ, впечатляет и включает семейства красителей, пестицидов, гербицидов, фармацевтических препаратов, косметики, фенольных соединений, токсинов и т. д. Недавние примеры соединений, фотокаталитически разлагаемых НДТ, приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что исследователи сосредоточены на фотокаталитической деградации реальных систем загрязнения, таких как косметические и фармацевтические сточные воды [9,10], сточные воды бумажных фабрик [11], сточные воды [12] и городские сточные воды [13].

Рисунок 1 - (а) положения VB и CB в металлах, полупроводниках и изоляторах; (б) Древоподобная диаграмма, показывающая применение TiO₂.



Более дешевые источники TiO₂, такие как синтезированный в массе пигмент TiO₂ [14] и железосодержащие промышленные побочные продукты TiO₂ [15], были исследованы для фотокаталитического разложения фенола и гуминовых кислот. Интересно, что их активность оказалась сопоставимой с активностью коммерчески доступного фотокатализатора Degussa P25 TiO₂, эталонного фотокатализатора TiO₂ для всех применений. В отчете Ким и др. описывает успешное, элегантное и одновременное использование НДТ как энергетического и экологического фотокатализатора [16]. Их катализатор НДТ с поверхностным фторированием и платинированием выделял газообразный водород при разложении соединений 4-хлорфенола и бисфенола. Избирательная деградация загрязняющих веществ является еще одним перспективным направлением в фотокаталитической очистке воды. Селективная деградация может быть полезна для смесей высокотоксичных загрязняющих веществ в низких концентрациях и менее вредных соединений в более высоких концентрациях [17,18]. Первые могут быть разложены с помощью фотокатализа НДТ, в то время как вторые могут быть удалены менее дорогостоящей биологической очисткой сточных вод [18]. Кроме того, из сточных вод необходимо извлекать ценные соединения; селективный фотокатализ может быть полезным инструментом. Недавно один из авторов сообщил о полной селективной деградации красителей метилового оранжевого и метиленового синего фотокатализаторами, модифицированными основанием, нанокристаллическим анатазом (наиболее активная форма TiO₂) [19]. Среди двух золь-гелевых фотокатализаторов анатаза TSC60 с положительным поверхностным зарядом избирательно адсорбирует и разлагает анионный

краситель метиловый оранжевый. Напротив, второй катализатор, ТАН60, с отрицательным поверхностным зарядом, показал селективную адсорбцию катионного красителя метиленового синего с последующей его деградацией из водной смеси, содержащей красители метиловый оранжевый и метиленовый синий.

1.2 Механизм и кинетика

Фотокаталитической деструкции загрязняющих веществ в водных растворах с использованием НДТ способствует в основном серия реакций гидроксирования, инициируемых гидроксильными радикалами ($\bullet\text{OH}$) [20–26]. Возможные режимы генерации $\bullet\text{OH}$ во время фотокатализа НДТ показаны на рис. 2. При освещении УФ-светом в полупроводниковом фотокатализаторе НДТ образуются электронно-дырочные пары. Дырки — это положительные заряды, которые при контакте с молекулами воды образуют ионы $\bullet\text{OH}$ и H^+ . Электроны реагируют с растворенным кислородом с образованием супероксид-ионов ($\text{O}_2\text{-}\bullet$), которые реагируют с молекулами воды с образованием гидроксид-ионов (OH^-) и перекисных радикалов ($\bullet\text{OON}$). Пероксидные радикалы соединяются с ионами H^+ с образованием $\bullet\text{OH}$ и OH^- , а дырки окисляют OH^- до $\bullet\text{OH}$. Таким образом, все виды со временем способствуют образованию $\bullet\text{OH}$, и эти радикалы атакуют загрязняющие вещества, присутствующие в водном растворе.

Меданна и др. сообщили [20] об образовании 51 стабильного промежуточного продукта при фотокаталитической деградации средства от комаров N,N-диэтил-м-толуамида (ДЭТА) с использованием диоксида титана при искусственном солнечном свете. Используя метод, сочетающий высокоэффективную жидкостную хроматографию с масс-спектрометрией высокого разрешения, они также идентифицировали несколько изомерных видов. Разложение ДЭТА началось с $\bullet\text{OH}$ -опосредованных реакций моно- и полигидроксирования, за которыми последовали реакции окисления и раскрытия цикла промежуточных соединений. Все идентифицированные интермедиаты прошли полную минерализацию после 4-часового облучения. Инициированное $\bullet\text{OH}$ фотокаталитическое окисление хинолонов [21], т. е. флумехина и налидиксовой кислоты, с использованием НДТ при солнечном свете проходило через четырнадцать стабильных интермедиатов, которые были идентифицированы с помощью жидкостной хроматографии-времяпролетной масс-спектрометрии. В другом примере пять гидроксированных интермедиатов (схема 1а) были идентифицированы при разложении пестицида карбофурана [22]. Роль $\bullet\text{OH}$ в инициировании этого фотокаталитического разложения была подтверждена знанием адсорбции карбофурана на катализаторе P25 и проведением экспериментов с использованием неводного растворителя, ацетонитрила. Карбофуран показал незначительную адсорбцию (~1%) на катализаторе Degussa P25 TiO_2 . Отсутствие адсорбции исключает возможность прямого окисления карбофурана поверхностно-генерируемыми дырками [22], что считается незначительной вторичной реакцией при фотокаталитической

деградации НДТ [25, 26] на катализаторах TiO₂ под действием УФ-излучения. Когда этот эксперимент проводился в неводном растворителе, ацетонитриле, наблюдалось полное ингибирование деградации карбофурана [22] из-за низкого образования •ОН в ацетонитриле. Эти данные показывают, что фотокаталитическая деградация водных загрязнителей инициируется главным образом атакой •ОН. Однако Ан и соавторы сообщили [25] о вторичных механизмах путей фотокаталитической деградации противовирусного препарата ламивудина под воздействием УФ-облучения НДТ. Эти вторичные пути исходили из фотогенерированных отверстий на НДТ, которые вызывали начальное окисление ламивудина, адсорбированного на поверхности НДТ (схема 1b). Важно отметить, что эти вторичные пути деградации, инициированные фотогенерированными дырками, были незначительными побочными реакциями; основным путем деградации ламивудина была атака •ОН.

Таблица 1 - Недавние примеры загрязняющих веществ, фотокаталитически разлагаемых НДТ.

Загрязнение	Фотокаталитическая система	Ссылка
Красители		
Порошок реактивного фиолетового 5	УФ/анатаза (Sigma Aldrich)	[27]
Синий 9, красный 51 и желтый 23	Solar/TiO ₂ (Degussa P25) Solar/TiO ₂ (Degussa P25)	[28]
Метиловый оранжевый	УФ/TiO ₂ на стекле	[29]
Метиленовый синий	УФ/TiO ₂ (Merck) на вулканическом пепле	[30]
Родамин В	УФ/TiO ₂ двухслойный	[31]
Пестициды и гербициды		
Фосфорорганические соединения и Фосфоноглицин	УФ/TiO ₂ , иммобилизованные на силикагеле	[32]
Азимсульфурон	УФ/TiO ₂ нанесенный на стеклянные кольца	[33]
Убрать осадок	Имитация солнечного света/TiO ₂ (Degussa P25)	[34]
Фармацевтика и косметика	Электрокоагуляция и УФ/TiO ₂ /H ₂ O ₂	[35]
	UV/TiO ₂ (аэроксид P25)	[9,10,36]
	TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ & TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	[37]
Бензилпарабен	УФ/TiO ₂ (Degussa P25)	[38]
Лекарства		
Оксолиновая кислота	УФ/TiO ₂ (Degussa P25)	[39]

Таблица 1 – Продолжение

Атенолол и пропранолол	УФ/коммерческий TiO ₂ s	[40]
Ципрофлоксацин, офлоксацин, норфлоксацин и энрофлоксацин	УФ/TiO ₂ (Degussa P25)	[42]
	Solar/TiO ₂ (шесть коммерческих образцов)/H ₂ O ₂	[41]
	Моделирование солнечного излучения/TiO ₂ P25	[43]
Ламивудин	УФ/TiO ₂ (Degussa P25)	[25]
Окситетрациклин	УФ/TiO ₂ (Degussa P25)	[44]
Другие		
N,N-диэтил-м-толуамид (средство от насекомых)	УФ/TiO ₂ (Degussa P25)	[20,45]
β-нафтол	УФ/TiO ₂ -SiO ₂	[46]
15 возникающих загрязняющих веществ	Солнечное УФ/TiO ₂ , нанесенное на стеклянные сферы	[47]
Серая вода	УФ/TiO ₂ (аэроксид P25)	[12]
Пленка Microcystins (Cyanotoxin)	УФ/TiO ₂ УФ/ легированный TiO ₂ УФ/азот легированный TiO ₂	[48,49] [50] [51]
Липидные везикулы и клетки E. coli	УФ/TiO ₂ (Degussa P25)	[52]
Бактериальная колония	УФ/TiO ₂ на титановых шариках Биопленка с УФ-покрытием/TiO ₂	[53] [54]
Сточные воды бумажной фабрики	Solar/TiO ₂	[11]
Соединения, разрушающие эндокринную систему	УФ/TiO ₂ (Degussa P25)	[55]
Муниципальные сточные воды	Солнечные/золь-гель TiO ₂ & Degussa P25	[13]
Загрязненная почв	Плазма/TiO ₂ ((Degussa P25)	[56]

Рисунок 2 - Фотокаталитическое образование гидроксильных радикалов.

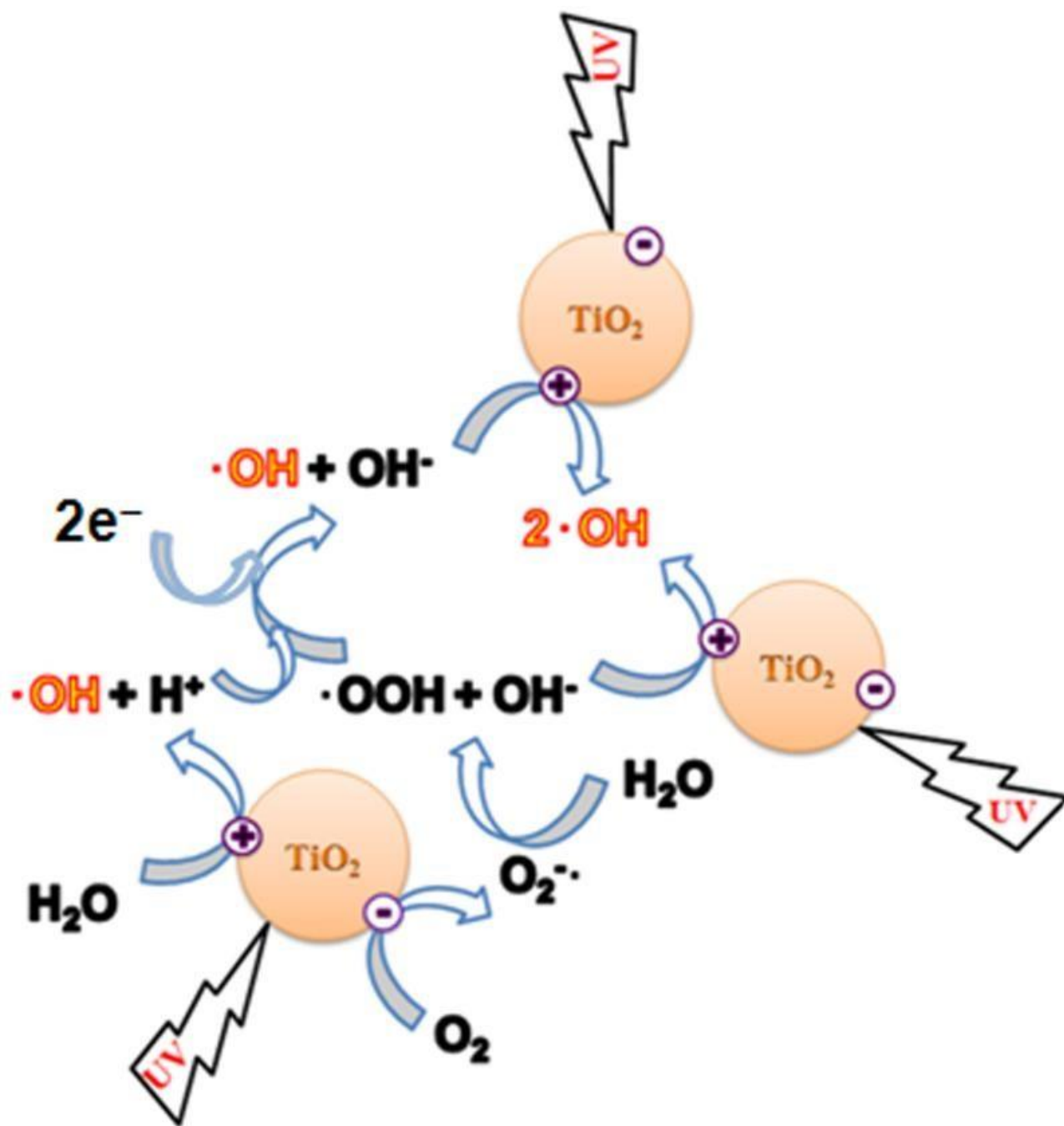
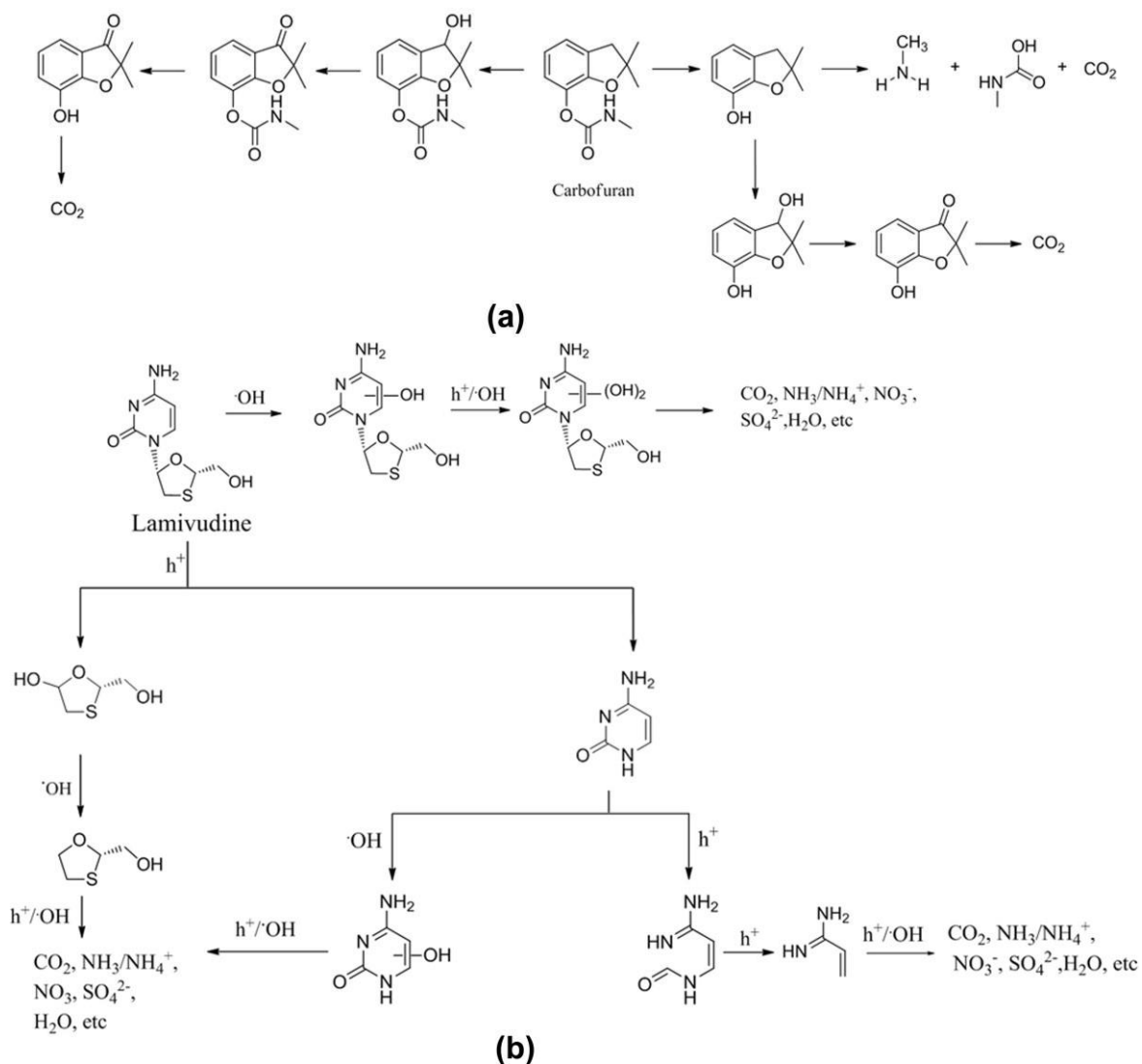


Схема 1 - Пути фотокаталитической деградации карбофурана (а) и ламивудина (b) (Воспроизведено из [22] и [25] соответственно, авторское право (2011 г.), с разрешения Elsevier).



Кинетика фотокаталитического разложения водных загрязнителей НДТ до сих пор является предметом дискуссий [57–59]. В нескольких недавних сообщениях утверждается, что он следует модели кинетики Ленгмюра-Хиншелвуда (модель L-H) [21,22,25,26]. Однако обоснованность модели L-H в реакциях фотокаталитической деградации может быть ошибочным представлением или, скорее, более простым способом интерпретации [60]. Поэтому описание кинетики L-H-модели фотокаталитического разложения без надлежащих экспериментальных доказательств сомнительно. Сообщалось, что кинетический профиль разложения метилпарабена, бактерицида и противомикробного агента в продуктах личной гигиены, с помощью фотокатализа НДТ соответствует модели L-H, где выражение скорости может быть показано следующим образом [26].

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH}\theta = k_{LH} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1)$$

где r - скорость реакции, k_{LH} - кажущаяся константа скорости L-H, θ - покрытие поверхности метилпарабеном, K_L - константа адсорбции Ленгмюра, а C_{eq} - равновесная концентрация. В низких концентрациях метилпарабена, $K_L C_{eq} \ll 1$ пренебрежимо мал, и уравнение (1) становится выражением скорости псевдопервого порядка [26], как указано ниже.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} K_L C_{eq} = k_{app} C_{eq} \quad (2)$$

Интегрируемое уравнение (2)

$$\ln \frac{C_{eq}}{C} = k_{app} t + constant \quad (3)$$

Уравнения (1)–(3) учитывают только адсорбцию реагента (метилпарабена), но не учитывают адсорбцию на НТО любых промежуточных продуктов или продуктов, образующихся в ходе реакции разложения. Когда необходимо учитывать адсорбцию промежуточных продуктов или продуктов [21], получается модифицированное уравнение скорости, как показано ниже.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq} + \sum_{i=1}^n K_i C_i (i = 1, n)} \quad (4)$$

где K_i and C_i — константа адсорбции и концентрация промежуточных соединений в любой момент времени, соответственно. Когда начальная концентрация загрязняющих веществ очень мала, $1 + K_L C_{eq} + \sum_{i=1}^n K_i C_i$ пренебрежимо мала $i=1$ и реакция следует кинетике псевдопервого порядка, как показано в уравнениях (2) и (3).

Сиртори и др. сообщили, что фотокаталитическая деградация НДТ следует кинетике L-H при низких концентрациях загрязняющих веществ и ниже уровня насыщения катализатора [21]. Он отклоняется от кинетики псевдопервого порядка при нескольких условиях. Установлено, что концентрация катализатора НДТ и световой поток влияют на кинетику разложения метилпарабена [26]. Согласно модели L-H, скорость фотокаталитического разложения метилпарабена должна увеличиваться с увеличением загрузки катализатора НДТ из-за дополнительных доступных активных центров (θ) для адсорбции. Это наблюдалось до определенной загрузки катализатора (насыщение катализатора), но выше этого предела результаты экспериментальной кинетики не соответствовали модели L-H [26]. Это было в основном приписано трем причинам: при более высокой нагрузке НДТ (i) дезактивация активированного НДТ может происходить при столкновении с катализаторами НДТ в основном состоянии, (ii) существует более высокая вероятность агломерации и осаждения НДТ, и (iii) снижается

проникновение света через реакционную среду. Было обнаружено, что поток УФ-света оказывает важное влияние на кинетику разложения метилпарабена в водной среде [26]. При низком потоке УФ-света ($1,2 \times 10^{15}$ фотонов $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2} < \Phi < 4,0 \times 10^{15}$ фотонов $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$) разложение метилпарабена происходило по кинетике L-Н, где электронно-дырочные пары в основном приводили к химическим реакциям, а не к рекомбинации. Однако при промежуточных интенсивностях УФ-излучения ($4,0 \times 10^{15}$ фотонов $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2} < \Phi < 5,8 \times 10^{15}$ фотонов $\text{с}^{-1} \text{см}^{-2}$) скорость деградации метилпарабена варьировала в функциональном порядке от нуля до единицы. В этой средней области УФ-света рекомбинация электронно-дырочных пар преобладала над деградацией. Случайного выбора той или иной концентрации загрязняющего вещества недостаточно для изучения зависимости скорости от потока фотонов [60]. Концентрация загрязнителя также важна, как показано Серпоне и др. [60], где порядок фотокаталитической реакции варьировался от нуля (при низкой концентрации загрязнителя) до единицы (при высокой концентрации загрязнителя) в одном и том же диапазоне светового излучения. Поэтому полное исследование должно быть сосредоточено на различных концентрациях загрязняющих веществ, чтобы узнать зависимость светового излучения от скорости фотокаталитической реакции.

Ван и др. сформулировал выражение скорости, отличное от обычного уравнения скорости псевдопервого порядка, для объяснения кинетики разложения сульфосалициловой кислоты в водном растворе с использованием НДТ [57]. Предлагаемое ими уравнение скорости учитывает такие факторы, как продолжительность жизни и концентрация $\cdot\text{OH}$, pH и адсорбция интермедиатов на НДТ. Уравнение скорости можно представить следующим образом.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_{+3}k_4\tau[h^+]}{k_{-3}[H^+]} \frac{K_a C_{eq}}{1 + \sum_{i=5}^n K_i C_i + K_a C_{eq}} \quad (5)$$

$$\frac{k_{+3}[h^+]}{k_{-3}[H^+]} = [\cdot\text{OH}] \quad (6)$$

где τ – время жизни $\cdot\text{OH}$, k_4 – константа скорости реакции $\cdot\text{OH}$ с адсорбированным загрязнителем на НДТ. K_Q и K_i — константы равновесия адсорбции сульфосалициловой кислоты и интермедиатов соответственно, C_{eq} и C_i — их равновесные концентрации. Адсорбция идентифицированных интермедиатов деградации сульфосалициловой кислоты на НДТ оказалась незначительной [57]; следовательно, уравнение (5) можно упростить как

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_{+3}k_4\tau[h^+]}{k_{-3}[H^+]} \frac{K_a C_{eq}}{1 + K_a C_{eq}} \quad (7)$$

Интегрируя уравнение (7), получаем

$$\ln\left(\frac{C_{eq}}{C}\right) + K_a(C_{eq} - C) = k_{app}t \quad (8)$$

$$k_{app} = \frac{k_{+3}k_4\tau[h^+]}{k_{-3}[H^+]}K_a \quad (9)$$

Тогда порядок реакции разложения будет определяться тремя различными ситуациями адсорбции:

(i) слабая адсорбция ($KQ \text{ Seq} \ll 1$); (ii) средняя адсорбция ($0.1 < KQ \text{ Seq} < 10$) и (iii) сильная адсорбция ($KQ \text{ Seq} > 10$) [57]. В случае слабой адсорбции загрязняющего вещества на НДТ уравнение (8) сводится к выражению псевдопервого порядка, как показано в уравнении (3). Адсорбция в среде приводит к уравнению (8), которое наблюдалось в случае кинетики разложения сульфосалициловой кислоты. В случае сильной адсорбции скорость не зависит от KQ и адсорбция не влияет на скорость реакции; здесь реакция будет следовать кинетической модели нулевого порядка, и выражение для скорости принимает вид

$$\ln\left(\frac{C_{eq}}{C}\right) = k_{app}t \quad (10)$$

Скорость фотокаталитического разложения конкретного загрязнителя также зависит от других факторов, таких как щелочность и присутствие природного органического вещества [61], особенно в реальных системах. Было обнаружено, что ионы карбоната и бикарбоната, ответственные за щелочность воды, снижают скорость фотокаталитического разложения микроцистина-LR [61]. Кроме того, присутствие гуминовой кислоты и фульвокислоты (природное органическое вещество) снижало скорость деградации микроцистина-LR [61].

1.3 Повышение активности

Недавние усилия по повышению фотокаталитической активности НДТ включают синтез мезопористого TiO_2 [62–72], использование различных морфологий TiO_2 (нанопроволоки, нанотрубки и наносферы), уменьшение агломерации в порошках НДТ [72] и обработки поверхности НДТ. Синтез мезопористого НДТ является средством получения фотокатализаторов TiO_2 с улучшенной фотокаталитической активностью. Некоторые из недавно опубликованных мезопористых фотокатализаторов TiO_2 продемонстрировали более высокую фотокаталитическую активность, чем эталонный фотокатализатор Degussa P25 TiO_2 . Фотокатализаторы TiO_2 с активными гранями $\{001\}$ были получены гидротермальным способом с использованием фторида аммония [62] или мягкой серной кислоты [63] и продемонстрировали более высокую активность разложения красителя по сравнению с Degussa P25. Сообщалось, что мезопористые катализаторы TiO_2 , синтезированные с использованием триблок-сополимера F127 [64], полистирола [65] и диоксида кремния [66] (методом травления и рекальцинирования), эффективно разлагают метанол, метиловый

оранжевый и родамин В соответственно. Эти синтезированные мезопористые катализаторы превзошли коммерчески доступные фотокатализаторы Degussa P25 и Hombicat UV-100 [64] по своей фотокаталитической активности.

Было обнаружено, что нанопроволоки НДТ, полученные путем посткальцинирования титанатов гидротермального происхождения, более эффективны, чем Degussa P25, в разложении гуминовой кислоты и реактивного бриллиантового синего X-BR. Эти нанопроволоки также вызывали менее серьезное загрязнение микрофильтрационных мембран, чем P25. В другом исследовании (в диаметре) с шиповидными панцирями. Эта морфология приводила к многократному отражению падающего света, и было обнаружено, что катализатор в равной степени сравним с P25 в разложении раствора красителя метиленового синего под действием УФ-облучения.

Агломерация НДТ при его образовании может снижать дисперсность TiO_2 в водных суспензиях, способствуя снижению фотокаталитической активности. Агломерацию TiO_2 можно свести к минимуму путем изменения pH реакционной смеси, адсорбции гидрохлорида полиаллиламина на поверхности TiO_2 , применения способа синтеза пламенного гидролиза или измельчения порошка TiO_2 в шаровой мельнице. Все попытки уменьшить агломерацию НДТ в водных суспензиях были успешными, но было обнаружено, что фотокаталитическая активность зависит не только от агломерации, но и от ряда других факторов. Недавние сообщения об обработке поверхности включают фторирование поверхности, обработку пучком высокоэнергетических электронов, модификацию S-1-додецил-S'-(α, α' -диметил- α'' -уксусной кислоты) тритиокарбонатом (DDAT) и введение слоя микросфер TiO_2 . Во время фотоокисления катехола и фенола электрохимический поверхностно-фторированный НДТ -электрод может уменьшить электронно-дырочную рекомбинацию, а также вытеснить с поверхности окисляемые органические соединения и отравляющие вещества. Это привело к превосходным характеристикам фторированного TiO_2 по сравнению с голым электродом TiO_2 . При обработке НДТ высокоэнергетичным электронным пучком содержание углерода на поверхности TiO_2 увеличивалось за счет сжигания примесей, уже присутствующих на катализаторе. Это увеличило гидрофильность и фотокаталитическую активность обработанного электронным пучком TiO_2 в разложении красителя метиленового синего. Модификация НДТ с помощью DDAT вызвала красный сдвиг в абсорбции модифицированного катализатора за счет перехода с переносом заряда лиганда на металл, что повысило его активность в видимом свете в отношении разложения 2,4-дихлорфенола по сравнению с исходным TiO_2 . Формирование слоя микросфер TiO_2 поверх наноструктурированного слоя TiO_2 (осажденного на стекло Pyrex методом центрифугирования) увеличивает площадь контакта красителя метиленового синего в водном растворе, что приводит к более быстрой кинетике деградации.

1.4 Иммобилизация TiO₂

Иммобилизация TiO₂ на различных подложках является важной областью исследований в области фотокаталитической обработки воды. Основная цель этого состоит в том, чтобы избежать трудностей после разделения, связанных с порошковой формой катализатора TiO₂. Однако есть несколько других преимуществ, включая более высокую площадь поверхности, превосходные адсорбционные свойства [30] и увеличение поверхностных гидроксильных групп или снижение рекомбинации зарядов, которые достижимы в иммобилизованных системах. Иммобилизация TiO₂ может выполняться на подложках из порошка/гранул [30], мягких/тонких материалах [54] или на жестких/толстых подложках. Некоторые из недавних примеров субстратов в виде порошка/пеллет включают активированный уголь, вермикулит (силикаты магния-алюминия) [86] и вулканический пепел [30]. Осаждение этих систем с иммобилизованным TiO₂ может быть проще, чем системы с одним катализатором TiO₂, поскольку они представляют собой более тяжелые частицы. TiO₂, иммобилизованный на мягких/тонких подложках, обычно называемых мембраной или пленкой TiO₂, применим для ультрафильтрации и инактивации бактерий. Поскольку они иммобилизованы с помощью TiO₂, они могут действовать как самоочищающиеся поверхности. Недавние примеры этой категории включают TiO₂, иммобилизованный на оксиде алюминия (толщиной 1,5 мкм), поливинилидендифторид, стеклянный фильтр, целлюлозные волокна и губку [54]. Различные методы иммобилизации, такие как химическое осаждение из паровой фазы, покрытие шликером, покрытие погружением, литье пленки, электропрядение и испарение погружением [54], использовались для достижения иммобилизации TiO₂ на мягких/тонких подложках.

Имобилизация TiO₂ на жестких подложках в основном осуществляется на стекле [31,33]. Основным преимуществом стеклянной подложки является прозрачность системы даже после иммобилизации. Это может обеспечить проникновение света, что может привести к улучшению фотокатализа. Дионисиу и др. сообщили о способе самосборки неионогенного поверхностно-активного вещества (Tween20) для иммобилизации TiO₂ на боросиликатном стекле методом покрытия погружением. Использование поверхностно-активного вещества привело к получению однородной поверхности TiO₂ без трещин с частично упорядоченной мезопористостью по сравнению с пленками TiO₂ из прокаленного боросиликатного стекла. Добавление Degussa P25 к ПАВ, содержащему золь TiO₂, придает системе с иммобилизованным катализатором бимодальную мезопористую структуру, что улучшает структурную целостность пленок. Использование неионного фторсодержащего поверхностно-активного вещества (Zonyl FS-300) вместо Tween 20 и добавление этилендиамина в золь TiO₂ для покрытия погружением; Было получено легированное азотом и фтором покрытие TiO₂, активное в видимом свете, на боросиликатном стекле (после прокаливания). Интересно, что поверхность оказалась гидрофильной как при воздействии УФ, так и видимого (400-510 нм) света, в то время как нелегированная поверхность TiO₂ была гидрофильной только при воздействии УФ света. Они также могли получить

легированное серой активное в видимом свете (после прокаливания) покрытие TiO_2 путем добавления серной кислоты (прекурсор серы) и поверхностно-активного вещества полиоксиэтилен сорбитанмоноолеат (в качестве агента, направляющего поры) в золь TiO_2 . Все эти системы боросиликатного стекла с иммобилизованным TiO_2 были успешно протестированы на фотокаталитическую деградацию креатинина, микроцистинов и цилиндропермопсина под воздействием УФ/видимого света.

Роль поверхностных дефектов на поверхности TiO_2 в механизме фотокаталитического разложения продемонстрирована Чжуан и др. Они произвели три системы иммобилизованного TiO_2 (с нормальной поверхностью, поверхностными дефектами и с дефектами интерфейса) на кварце либо с использованием только методов покрытия погружением, либо с использованием методов покрытия погружением и методов обработки холодной плазмой. Нормальная поверхность TiO_2 в основном способствовала N-деэтированию красителя родамина В (RhB), в то время как поверхность TiO_2 с дефектами была очень эффективной для цикловерсии RhB. Поверхность TiO_2 с дефектами интерфейса показала оба механизма и оказалась лучшей системой для деградации красителя RhB.

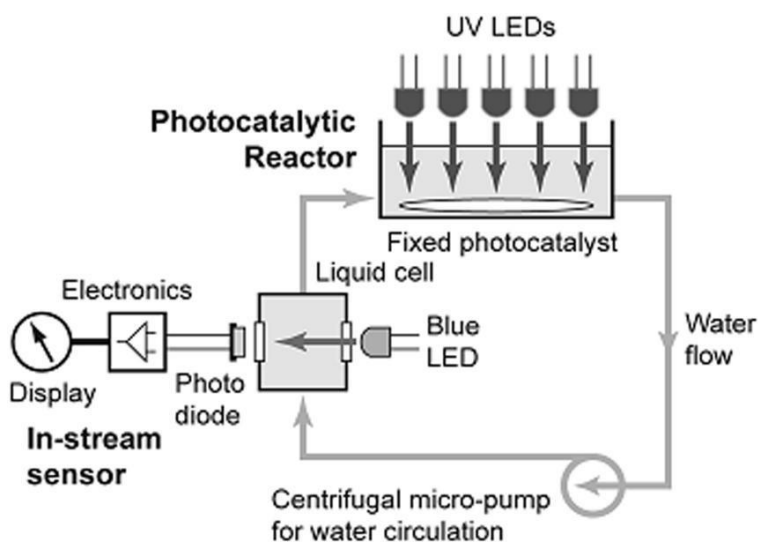
1.5 Фотокаталитические реакторы

Конструкция реактора является основным направлением фотокаталитической обработки воды. Здесь рассмотренные фотокаталитические реакторы можно разделить на две категории, т. е. (i) лабораторные реакторы, где объем раствора реагента составляет <1 L, и (ii) экспериментальные реакторы заводского масштаба [44], где объем реактора >5 L. Недавние инновации в лабораторных реакторах включают использование энергосберегающих светодиодов УФ/видимого диапазона (СИД) в качестве источников света, конструкцию вращающегося диска модели реактора, изготовление каталитических слоев с иммобилизованным НТД и пост-разделение/повторное использование порошковых катализаторов НТД. Светодиоды — это источники света, которым требуется меньше энергии, поэтому фотокаталитические реакторы на основе светодиодов являются более энергоэффективными системами. Сообщалось, что комбинация УФ-светодиодов и порошка НТД, нанотрубок НТД или иммобилизованного НТД разлагает различные красители, такие как метиловый оранжевый, метиленовый синий, родамин В и малахитовый зеленый. Фотореактор с УФ-светодиодами, разработанный Никельсоном и др. был оснащен насосом с микроциркуляцией жидкости (для постоянного перемешивания раствора реагента) и датчиком в потоке (рис. 3). Сенсорный блок, состоящий из проточной ячейки с прозрачными окнами, светодиодной лампы и фотодиодного монитора, позволял в режиме реального времени оценивать снижение концентрации красителя метилового оранжевого. Другие характеристики реактора, такие как малый вес, низкая себестоимость и гибкость, делают эту

конструкцию идеальной как для лабораторных, так и для полевых работ, как утверждают авторы. Светодиоды видимого диапазона с НТД, легированные углеродом и азотом, достигли деградации бисфенола видимым светом. Реактор состоял из четырех полос видимых светодиодов: белого, зеленого, синего и желтого, которые перекрывали диапазон длин волн от 450 до 600 нм.

Конструкция реактора с вращающимся диском в фотокатализе НТД имеет несколько преимуществ, как впервые продемонстрировали Дионисий и др. Сообщалось о боросиликатном вращающемся диске с покрытием НТД (диаметр = 6 см) для разложения красителя метилового оранжевого. Толщина пленки водного раствора метилового оранжевого на диске оптимизировалась путем регулирования расхода исходного реагента и скорости вращения диска. Чжан и др. разработал вращающийся дисковый реактор из нанотрубок TiO_2 путем анодирования металлической пластины Ti . Половина диска всегда была погружена в объемный раствор реагента красителя родамина В, тогда как другая половина находилась на воздухе. Они наблюдали более высокую скорость деградации красителя родамина В на поверхности диска, подверженной воздействию воздуха, чем в объеме раствора. Этот дисковый реактор с нанотрубками TiO_2 был на 20–25% более эффективным, чем дисковая система, покрытая наночастицами TiO_2 .

Рисунок 3 - Схема фотокаталитического реактора на основе УФ-светодиодов, оснащенного датчиком потока в режиме реального времени (адаптировано с разрешения. Авторское право (2012) Американского химического общества).



Недавно сообщалось о конструкциях с иммобилизованным каталитическим слоем, включая фотокаталитический реактор с галечным слоем, покрытым НТД, и волоконно-оптический реактор с покрытием ЭТС-10 (энгельгардская титаносиликатная структура 10). Первый состоял из листа Perplex ТМ к которому были прикреплены камешки, покрытые НТД. Камни располагались так, что камушки в одном ряду образовывали равносторонний треугольник с камушками в следующем ряду. Удерживая реактор в горизонтальном положении, раствор

текстильного красителя (0,66 л) разлагался под действием солнечного света. В другом примере волоконно-оптический реактор с покрытием ЭТС-10 показал в 4–5 раз большую квантовую эффективность, чем суспензионный реактор ЭТС-10, в разлагающем растворе красителя метиленового синего при освещении УФ-светом. Реактор состоял из оптических волокон, равномерно покрытых ЭТС-10, вставленных в акриловый цилиндр.

Последующее разделение порошковых катализаторов НТД в шламовых реакторах является одной из основных проблем фотокаталитической обработки воды. С этой целью Ким и др. сообщили о конструкции реактора, в котором порошковый катализатор P25 можно было отделить от очищенной воды с помощью погруженной в воду микрофильтрационной мембраны. Они использовали эту реакторную систему в сочетании с обратным осмосом для фотокаталитической обработки проб морской воды. В другом проекте реактора Сурьямана и др. добились естественного осаждения порошкового катализатора P25 после разложения фенола в водопроводной воде. Очищенная вода выливалась из разделительного бака, а катализатор P25 оседал на дно разделительного бака. Использование гранул НТД является еще одним вариантом, позволяющим избежать требований после разделения в фотокаталитических реакторах. С запатентованной конструкцией «барабанный реактор» Маккаллах и др. сообщили о разложении раствора красителя метиленового синего гранулами Nombikat TiO₂. Реактор имел три цилиндра с лопастями, в которых находились таблетки TiO₂. Каждый цилиндр был снабжен УФ-лампами мощностью 36 Вт и соединен с двигателем на 12 В для обеспечения вращения цилиндра.

В недавно опубликованных экспериментальных фотокаталитических реакторах в основном использовался естественный солнечный свет в качестве источника света [44]. Однако также сообщалось об экспериментальном реакторе на основе УФ-излучения. Также изучалось использование НТД в виде порошка [44] или иммобилизованных форм.

1.6 Допинг

Ширина запрещенной зоны (3–3,2 eV) полупроводников НТД, поглощающих УФ-область солнечного спектра, является недостатком фотокатализа; только около 5% солнечного света составляет УФ-излучение. Таким образом, изменение ширины запрещенной зоны в НТД является хорошо изученной областью исследований. Модификации можно проводить как в объеме, так и на поверхности TiO₂ (схема 2). Модификации поверхности обычно достигают путем закрепления окрашенных неорганических полупроводников (например, CdS и CdSe) или органических красителей на поверхности TiO₂, где они действуют как сенсibilizаторы. Однако большинство этих сенсibilizаторов подвержены фотокоррозии или разложению в водных растворах и не подходят для фотокаталитической обработки воды. Вместо этого они являются хорошими кандидатами для устройств с солнечными батареями. С

другой стороны, объемная модификация в основном осуществляется путем легирования металлов или неметаллов в объемный НДТ. Модифицированные катализаторы проявляют фотостабильность в водном растворе и могут быть использованы для фотокаталитической очистки воды.

Таблица 2 – Примеры крупномасштабных фотокаталитических реакторов

Тип реактора	Экспериментальные условия	Объем (л)загрязнителя	
Комбинированный параболический коллектор опытно-промышленной установки	0.2 g L ⁻¹ /солнечная энергия	22&110	Пробковое кипячение и отбеливание сточных вод
Концентрический параболический обогатительная фабрика	бумага с покрытием TiO ₂ (20 g m ⁻²)/солн.	16.2	Гуминовые вещества
Мембранная пилотная систем	0.05 g L ⁻¹ /УФ	-	32 препарата
Тонкопленочный реактор с неподвижным слое	TiO ₂ на стенках реактора/солнечная батарея	-	Желтый Cibacron FN-2R
Трубчатая пилотная установка непрерывного действия	0.1 g L ⁻¹ /солнце	7	п-нитрофенол, нафталин, дибензотиофен
Опытно-промышленная установка составного параболического коллектора	0.5 g L ⁻¹ /солнце	6	Окситетрациклин

Схема 2 - Различные способы модификации НДТ.

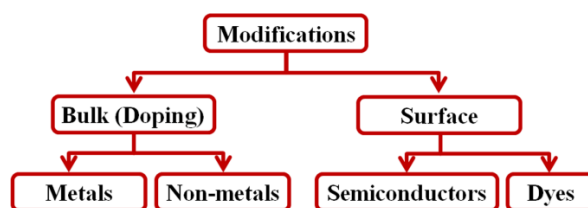
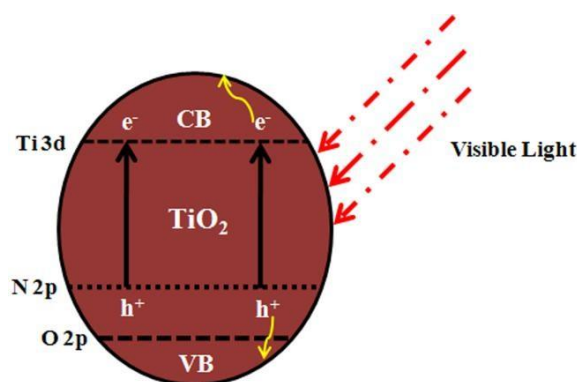


Рисунок 4 - Создание дополнительных полос в НДТ легированием.



Легирование НДТ металлами и неметаллами создает новые энергетические уровни между VB и CB TiO_2 , что, в свою очередь, уменьшает ширину запрещенной зоны и помогает легированному катализатору поглощать в видимой области (рис. 4). Недавно исследователи сообщили об успешном легировании ванадия, железа, родия [50], палладия и серебра металлами, а также углерода, азота [51], серы, фтора и йода неметаллами в НДТ для достижения фотокаталитической деградации различных химических веществ и *Escherichia coli* в видимом свете в водном растворе. Во всех отчетах, за исключением легирования серебром, фотокаталитическая активность в видимом свете в основном объяснялась соответствующим красным смещением, которое возникало из-за создания локальных полос между VB и CB НДТ (рис. 4). Легирование серебра в P25 методом фотовосстановления не уменьшало ширину запрещенной зоны легированного катализатора, но по-прежнему наблюдалось превосходное фотокаталитическое разложение щавелевой кислоты по сравнению с нелегированным P25 при искусственном солнечном свете. Это объяснялось образованием оксалата серебра, который поглощался из видимой области и впоследствии разрушался.

Не всякое легирование НДТ будет давать положительный эффект, как сообщалось в случаях легирования родием, углеродом и платиной. Легирование родием показало наибольшую активность в деградации микроцистина-LR под действием видимого света, за ним следует катализатор, легированный углеродом

[50]. Напротив, катализатор НДТ, легированный платиной, не проявлял эффективной деградации в видимом свете из-за вмешательства радикалов хлорида, образующихся при гомолитическом разрыве связи платина-хлор в предшественнике платины. Способ синтеза легированного катализатора НДТ также влияет на его активность. Например, полученный гидротермально легированный ванадием TiO_2 показал более высокую активность, чем его аналог, полученный золь-гель, при разложении водного раствора изобутанола. Добавление фторида аммония при гидротермальной обработке привело к дальнейшему увеличению активности легированного катализатора. Эти наблюдения были связаны с более высокой кристалличностью в результате гидротермальной обработки и образованием гидрофобной поверхности фторидом аммония. Термическая обработка оказывает большое влияние на характеристики и активность допированных катализаторов НДТ, особенно в случае допирования азотом. Гохин и др. наблюдали изменение цвета наночастиц анатаза от светло-желтого (при $500\text{ }^\circ\text{C}$) до темно-зеленого (выше $650\text{ }^\circ\text{C}$) при различных температурах азотирования с использованием мочевины в качестве источника азота. Желтая окраска при $500\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлена образованием локализованных состояний $N\ 2p$ над $VB\ TiO_2$. Однако изменение темно-зеленого цвета, наблюдаемое при температуре выше $650\text{ }^\circ\text{C}$, было связано с восстановлением Ti^{4+} в анатазе до Ti^{3+} под действием аммиака (в результате разложения предшественника мочевины). Было обнаружено, что эти частицы Ti^{3+} оказывают пагубное влияние на фотокаталитическую активность, поскольку они могут действовать как центры рекомбинации.

Например, при фотокаталитической деградации 4-метоксирезорцина, хинолина и 1-(п-анизил)неопентанола в видимом свете с помощью легированного серой TiO_2 (золь-гель метод) разрушался только 4-метоксирезорцин (при $pH = 8,5$). Причиной было образование комплекса с переносом заряда (поглощающего видимый свет) между 4-метоксирезорцином и катализатором, тогда как хинолин и 1-(п-анизил)неопентанол не могут образовывать такие комплексы с переносом заряда. Это ограничивает использование упомянутого катализатора TiO_2 , легированного серой, для разложения соединений, которые не могут образовывать комплексы с переносом заряда. Другие факторы, влияющие на активность катализатора НДТ с примесями, включают концентрацию легирующей примеси, кристаллическую фазу НДТ и интенсивность светового излучения. Сообщалось также о фотокатализаторах с добавками НДТ за их фотокаталитическую активность при облучении УФ-светом при разложении загрязняющих веществ, восстановлении нитратов и бактериальной дезинфекции.

Несмотря на то, что катализаторы НДТ с присадками могут работать в видимой области, перед их широким использованием в фотокаталитической очистке воды необходимо рассмотреть несколько вопросов. Фотокаталитическая активность видимого света в большинстве массовых модифицированных НДТ намного ниже, чем активность немодифицированного катализатора при УФ-облучении. Кроме того, катализаторы НДТ, модифицированные легированием металлом/неметаллом, иногда имеют низкую активность при УФ-облучении. Здесь допированные частицы могут действовать как центры рекомбинации. Еще

одна проблема — выщелачивание легированных частиц, что вызывает серьезную озабоченность, особенно когда легирующими примесями являются токсичные металлы. Кроме того, легирование никогда не является гарантией высокой фотореактивности в легированном катализаторе НДТ, поскольку реакционная способность является сложной функцией концентрации легирующей примеси, ее распределения, энергетических уровней в решетке TiO₂, d-электронной конфигурации и интенсивности света. Выбор легированного TiO₂ в качестве фотокатализатора по сравнению с нелегированным TiO₂ зависит только от того, перевешивает ли требование низкой эффективности видимого света более высокую производительность фотокатализа в УФ-свете. Иногда даже меньшая доля УФ-излучения в солнечном свете может эффективно разлагать отдельные загрязняющие вещества с немодифицированным НДТ (рис. 5) [45].

1.7 Сочетание с другими технологиями очистки

Было обнаружено, что сочетание фотокатализа НДТ с другими методами окисления очень эффективно для уничтожения загрязняющих веществ. Эти технологии включают электрокатализ [35] сонокатализ/процесс Фентона, биodeградацию и технологию водно-болотных угодий. Комбинация фотокатализа НДТ с любым из этих методов может не только повысить общую эффективность разложения, но также имеет преимущество в очистке больших объемов сточных вод (в реальных системах), особенно с помощью электрокатализа, биоразложения и технологий водно-болотных угодий. Электрокоагуляция (с использованием железного катода/анода (12,50 см × 2,50 см × 0,10 см) при плотности тока 763 Ам⁻² в течение 90 мин) сточных вод фармацевтических и косметических компаний удалила большую часть взвешенных частиц с последующей очисткой с использованием фотокатализа НДТ [35].

Таблица 3 - Недавние примеры фотокатализа НТО, легированного металлами и неметаллами.

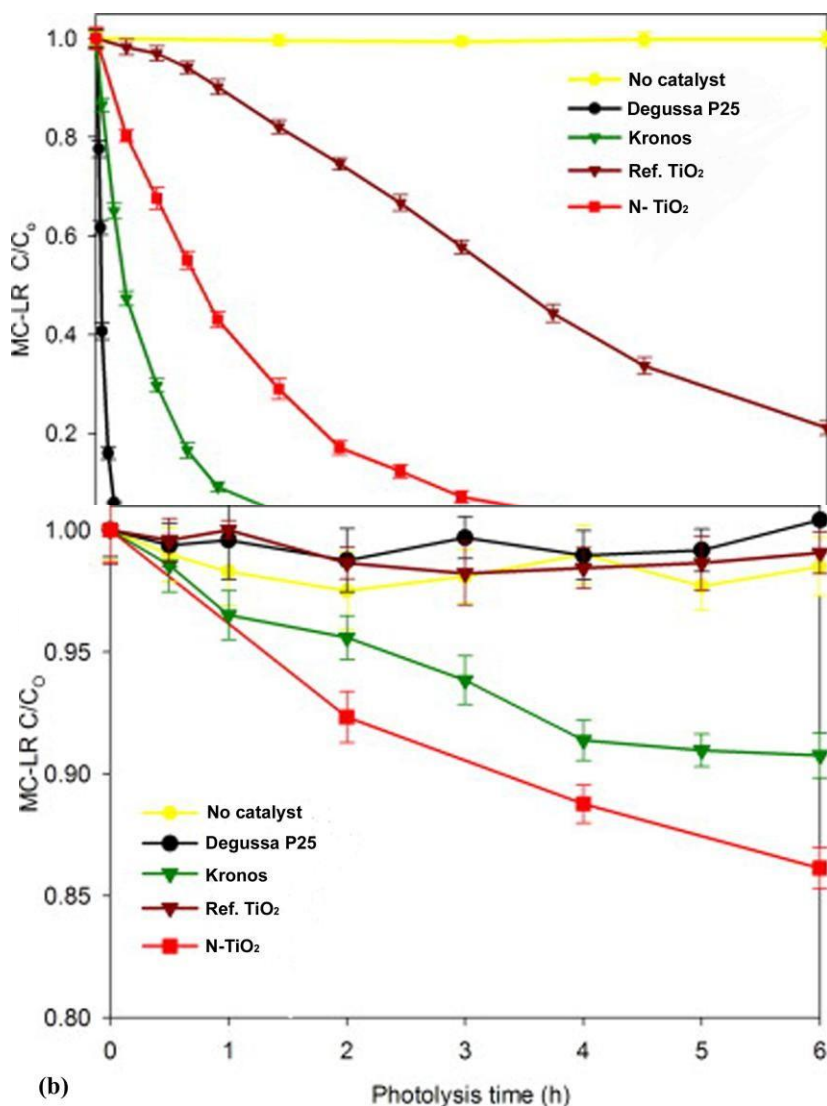
Легированный катализатор	Метод синтеза	Загрязнитель
Ванадий/TiO ₂ ($\lambda > 430 \text{ nm}$)	золь-гель и гидротермальный	изобутанол
Железо/TiO ₂ ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	сотермический гидролиз	метиловый оранжевый
Родий/TiO ₂ (видимый свет)	пропитка	микроцистин-LR
Серебро/P25 искусственный солнечный свет солнечное	фотовосстановление электроспиннинг	шавелевая кислота E. coli - кишечная палочка

излучение		
Сера/TiO ₂ (фильтр 495 nm)	золь-гель	4-метоксирезорцин, хинолин и 1-(п-анизил) неопентанол
($\lambda > 420$ nm)	золь-гель, самосборка	микроцистин-LR
Азот/P25 ($\lambda > 420$ nm)	измельчение	родамин В
Азот /TiO ₂ ($\lambda = 390$ & 470 nm) Солнечный и видимый свет	золь-гель золь-гель	родамин 6G микроцистин-LR
Углерод/TiO ₂ (искусственный солнечный свет)	высокое давление нагревание	метиленовый синий
Йод/TiO ₂ (спектр близок к солнечному свету)	гидротермальный	фенол
TiO ₂ , легированный азотом и палладием (видимый свет)	золь-гель	эозин желтый
TiO ₂ , легированный углеродом и азотом ($\lambda = 465, 523$ & 589 nm)	сольвотермический	бисфенол А
TiO ₂ , легированный фтором и азотом ($\lambda > 420$ nm)	золь-гель	микроцистин-LR

Сточные воды имели начальное значение химической потребности в кислороде (ХПК) 1753 мг L⁻¹., которое было снижено до 160 мг L⁻¹, и 50 мг L⁻¹, после электрокоагуляции и электрокоагуляции/фотокатализа соответственно. Здесь предварительная обработка электрокоагуляцией удаляла взвешенные частицы и, таким образом, мутность сточных вод. Таким образом, рабочая нагрузка катализатора TiO₂ была снижена, а прозрачность среды увеличена, так что УФ-излучение могло легко проходить. В другом исследовании синергетический эффект фотокатализа TiO₂ и анодного окисления алмаза, легированного бором (BDD), улучшил снижение общего органического углерода (ООУ) при разложении красителя X-3B в экспериментальной установке, как показано на рисунке 6а. На рис. 6б представлена эффективность (в зависимости от времени) различных реакционных систем, использованных при обесцвечивании красителя X-3B, при этом системы, использующие фотокатализ

TiO₂ и анодное окисление БДД, показали наибольшую активность. Удаление бромата восстановлением до бромида и разложение хлортетрациклина с высокой эффективностью также были достигнуты фотоэлектрокатализом с использованием Ti/ TiO₂ в качестве фотокатода и фотоанода соответственно. Другим примером синергетического эффекта различных АОП является комбинированная минерализация бисфенола А с помощью ультразвука, Фентона и TiO₂. При таком комбинированном подходе было достигнуто удаление растворенного органического углерода (РОУ) на 93 %, тогда как удаление РОУ отдельными процессами составило 5, 6 и 22 % для фотокатализа TiO₂, ультразвука и фотофентона соответственно. Здесь ультразвук устранял исходный субстрат и обеспечивал H₂O₂ для фотокаталитических реакций. Фотокатализ TiO₂ и обработка фотофентоном в основном ответственны за общую минерализацию промежуточных продуктов, полученных с помощью ультразвуковой техники.

Рисунок 5 - Фотокаталитическая деградация микроцистина-LR при облучении (а) солнечным светом и (б) видимым светом (440–460 nm), в присутствии коммерческих (P25 и Кронос) ссылок (Ref-TiO₂), легированных азотом (N-TiO₂) TiO₂ материалов. (Перепечатано из [51]. Авторское право (2012), с разрешения Эльзевир)



Биологическое окисление является одним из старейших методов очистки воды. Комбинацию биологического окисления с последующим фотокатализом НДТ использовали (рис. 7а) для минерализации смеси, содержащей 2-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,5-трихлорфенол и пентахлорфенол в водопроводной воде (общая концентрация 100 мг L^{-1} , каждый компонент составлял 25 мг L^{-1}). Порядок обработок был очень важен, так как комбинированная биолого-фотокаталитическая обработка удаляла хлорфенолы со скоростью $25,8 \text{ мг h}^{-1}$, тогда как при комбинированной фотокаталитической и биологической обработке скорость удаления составляла всего $10,5 \text{ мг h}^{-1}$. Аналогичные наблюдения были зарегистрированы для разложения красителей, ципроконазола и смеси тетрациклина/тилозина, в которых предварительная фотокаталитическая обработка TiO_2 устраняла активность биологического окисления. При этом некоторые интермедиаты, образующиеся в процессе фотокатализа, не поддаются биологическому разложению. В отличие от приведенных выше наблюдений, Чен и др. сообщили о возможности использования фотокатализа НДТ в качестве предварительной обработки с последующим использованием построенного водно-болотного угодья. В своем эксперименте (рис. 7b) они первоначально обрабатывали бытовые и сельскохозяйственные сточные воды (ХПК составляла $36,2 \pm 7,4$) с помощью фотокатализа TiO_2 (покрытого α -оксидом алюминия) перед переносом в лабораторную систему водно-болотных угодий. При гидравлическом времени удерживания 2 дня они снизили уровни галометанов и галоуксусных кислот ниже максимально допустимых порогов загрязнения для питьевой воды. Промежуточные продукты, образующиеся в результате фотокаталитической обработки, были биоразлагаемыми, что сделало обработку водно-болотных угодий плодотворной. Однако они не пытались провести предварительную обработку водно-болотных угодий с последующим фотокатализом НДТ. Исходя из этих противоречивых наблюдений, мы считаем, что порядок обработки имеет решающее значение и зависит от природы загрязняющих веществ.

Рисунок 6 - (а) Схема реактора с анодным окислением и фотокатализом и (b) сравнение характеристик деградации в различных экспериментальных системах.

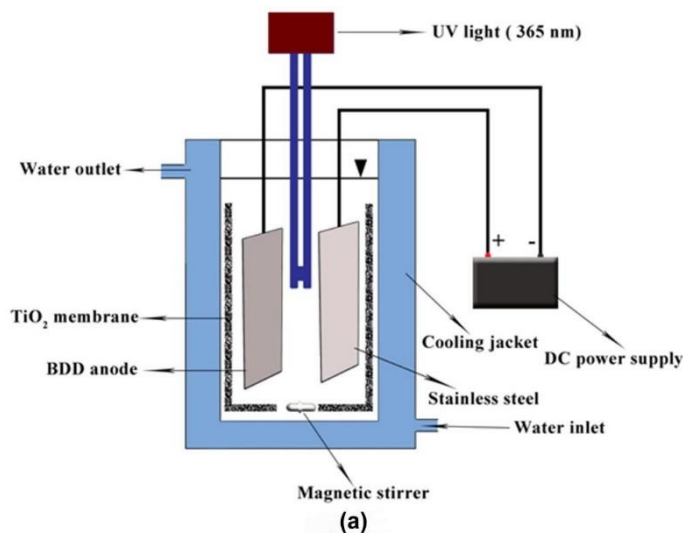


Рисунок 6 - Продолжение.

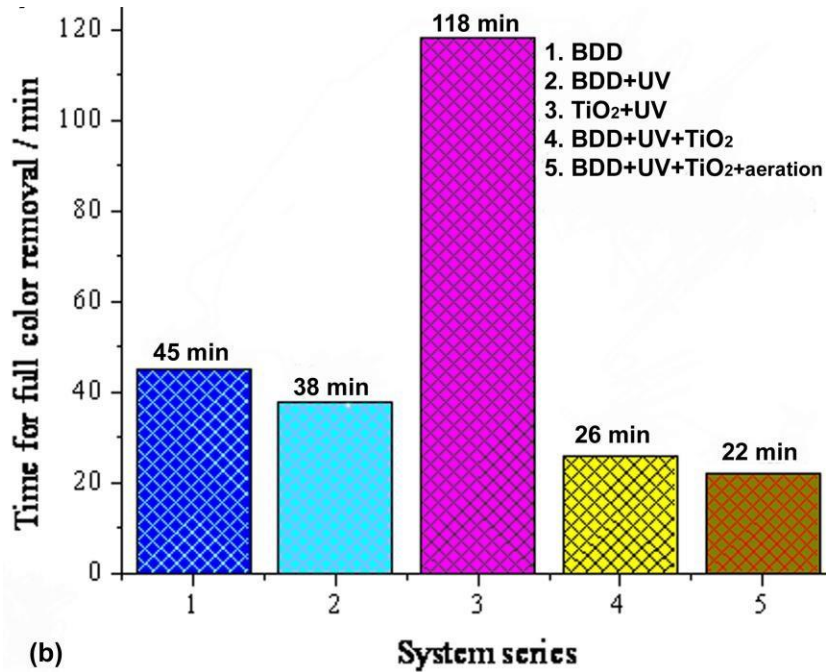


Рисунок 7 - Схема сочетания (а) биологических и (б) технологий обработки водно-болотных угодий с фотокатализом.

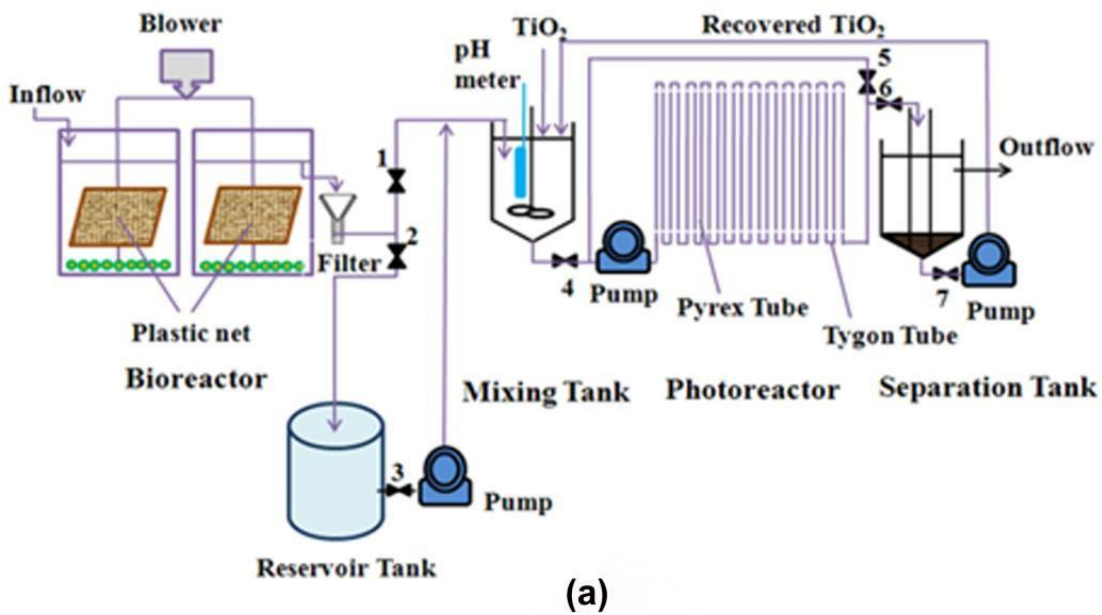
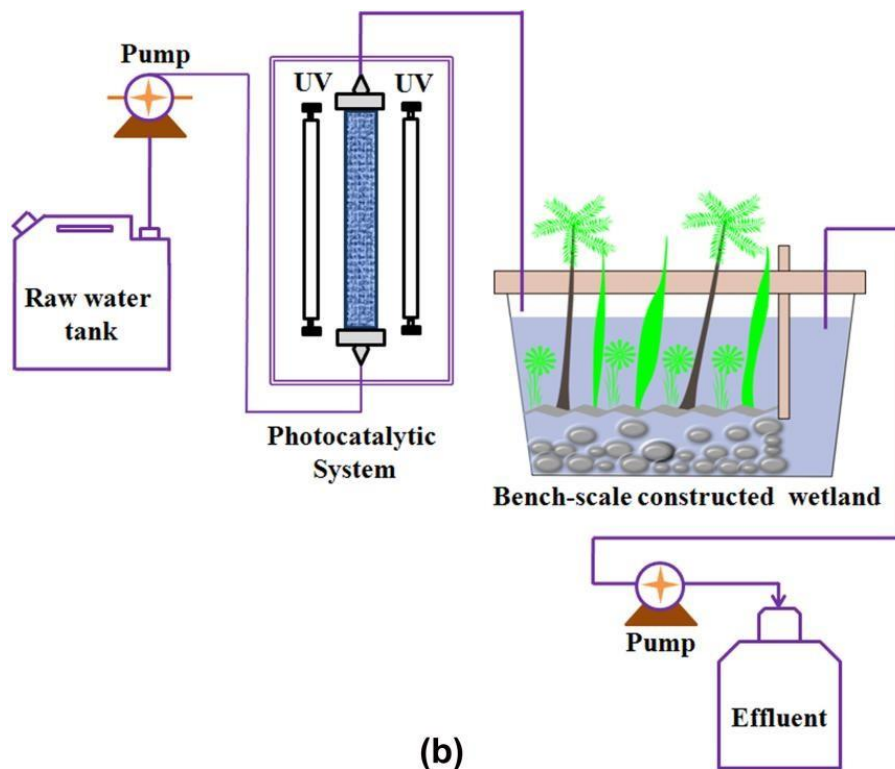


Рисунок 7 - Продолжение



2 Экспериментальная часть

2.1 Постановка задачи исследования и методы исследования

По данным литературного обзора видно, что фотокатализ на основе титана это хороший способ очистки воды и воздуха от различных загрязнителей.

Однако, существует различные виды диоксида титана и условия проведения процесса, что может способствовать результативности фотокатализа. Использование правильного катализатора в совокупности с оптимальным освещением, длиной волны света, чистоты катализатора и тд.

Основными требованиями к современному процессу очистки является высокая эффективность при низких концентрациях и низкой стоимости. Для решения этой проблемы необходимы правильно подобранные катализаторы диоксида титана, обладающие высоким эффектом воздействия на процесс фотокатализа.

Целью настоящей работы является изучение и подбор правильного катализатора в нужных пропорциях и корректно настроенные условия. Изучение их свойств и эффективности процессов очистки от различных соединений.

Учитывая, что для эффективного фотокатализа необходим источник света для дальнейшего возбуждения частиц, было принято решение сравнить эффективность процесса при концентрированном УФ-освещении и солнечном освещении, а также собрать различные порошки титана для достижения наибольшей эффективности. В качестве УФ-освещения были использованы ксеноновые лампы мощностью в 250 Вт и ртутные лампы для солнечного освещения соответственно.

Кроме того, для понимания и оценки эффективности эксперимента были выбраны следующие загрязнители:

- Метиловый оранжевый(МО);
- Аммиак;
- Бензол;
- Демитиламин;
- Соляная кислота;
- Диоксид серы;
- Фенол;

2.2. Методика проведения анализа

В производстве используются различные порошки титана, разной концентрации. По этой причине было собрано десять порошков диоксида титана для оценки теста фотокаталитической активности (таблица 2). Порошки TiO₂ были получены из разных источников и использовались без какой-либо обработки. Из соображений конфиденциальности источник порошков не всегда может быть раскрыт.

Некоторые порошки диоксида титана сопровождалась данными о характеристиках от поставщика (табл. 2). Другие были проанализированы в лабораториях для определения наиболее важных свойств, которые могут влиять на фотокаталитическую активность, таких как кристаллическая структура, удельная поверхность, размер частиц и поверхностное покрытие (выделены жирным шрифтом в таблице 2).

Порошки диоксида титана с неизвестной кристаллической структурой были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции. В ходе этого исследования использовался дифрактометр Olimpus. Кристаллическая структура была определена с помощью приложения Search and match программы Eva.

Фотокатализ проводился под воздействием УФ-света под ксеноновой лампой и под изучением солнечного света при помощи ртутной лампы:

УФ-излучение – электромагнитное излучение, занимающее спектральный диапазон между видимым и рентгеновским излучениями. Длины волн УФ-излучения лежат в интервале от 10 до 400 нм.

Солнечное излучение – излучения света Солнца. Имеет смесь различных длин волн. Длины волн излучения лежат в интервале от 400 до 700 нм.

2.3. Свойства образцов TiO₂

2.3.1 Сущность метода

Удельную поверхность (площадь БЭТ) определяли по изотермам сорбции азота при 77 К на сорбентах Quantachrome autosorb и autosorb-6В или Micromeritics TriStar II 3020. Порошки дегазировали в течение 16 ч при 200 °С для предотвращения структурного превращения анатаза в рутил, которое, как сообщается, происходит в широком интервале температур от 400 до 1200 °С. Площадь БЭТ рассчитывали многоточечным методом БЭТ в линейном диапазоне относительных давлений от 0,05 до 0,26 с использованием от 20 до 21 точки данных.

Размер частиц и структура образцов была известна благодаря производителю.

Органические покрытия на порошках TiO₂ исследовали методом пиролиз-

газовой хроматографии-масс-спектрографии (Py-GC-MS) с использованием ГХ ThermoScientific Focus, соединенного с ISQ LT MS, с использованием программного обеспечения Xcalibur и многократного пиролизера EGA/Py-3030D. 1 мкл гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ) добавляют к образцам перед введением в чашку.

2.4. УФ-излучение

2.4.1 Сущность метода

Ультрафиолетовый (УФ) свет имеет более короткую длину волны, чем видимый свет. Эти волны невидимы для человеческого глаза, длина их излучения лежит в диапазоне от 10 до 400 нм.

Сущность данного метода заключается в использовании УФ света для запуска и успешного протекания процесса фотокатализа, ксеноновая лампа с плотностью световой мощности 80 Вт/см использовалась для имитации условий УФ-облучения.

2.5. Солнечное излучение

2.5.1 Сущность метода

Солнечная радиация - это мощность на единицу площади, полученная от Солнца в виде электромагнитного излучения, измеренная в диапазоне длин волн измерительного прибора. Солнечная радиация измеряется в ваттах на квадратный метр (Вт/м²) в единицах СИ. Солнечная радиация часто интегрируется за определенный период времени, чтобы сообщить о лучистой энергии, излучаемой в окружающую среду (Джоуль на квадратный метр, Дж/м²) за этот период времени. Это интегрированное солнечное излучение называется солнечным излучением, солнечной экспозицией, солнечной инсоляцией или инсоляцией.

Сущность данного метода заключается в использовании солнечного света для запуска и успешного протекания процесса фотокатализа, ртутная лампа с плотностью световой мощности 80 Вт/см использовалась для имитации условий УФ-облучения.

2.6. Метод отбора образцов

2.6.1 Для проведения испытаний было собрано десять порошков диоксида титана для оценки теста фотокаталитической активности (таблица 2). Порошки

TiO₂ были получены из разных источников и использовались без какой-либо обработки.

2.6.2 Были использованы различные группы химических соединений для объективной оценки способности очистки фотокатализа в различных средах. Так как на практике фотокатализ помогает избавиться от токсичных органических соединений бытового и промышленного происхождения таких, как хлоро- и кислородсодержащие углеводороды, эфиры, альдегиды и кетоны ароматические и гетероциклические канцерогены.

2.7. Аппаратура, материалы и реактивы

2.7.1 Для проведения испытаний с целью успешного проведения эксперимента и процесса фотокатализа, обеспечивающие стабильное поддержание и контроль параметров испытания в соответствии с заданной программой, постоянство объема и состава испытываемой среды, возможность стерилизации реквизита с целью чистоты эксперимента и в дальнейшем изучения образцов титана.

Аппараты должны быть обеспечены устройством для проведения фотокатализа, а именно фотокаталитической реакционной камерой.

Образцы для испытаний должны быть жестко закреплены для предохранения их от вибрации и обеспечения свободного контакта с испытываемой средой.

Конструкция аппаратов должна обеспечивать свободную разборку узлов и деталей, соприкасающихся с испытываемой средой, для промывки их после испытаний и исключить возможность контактной и щелевой коррозии между образцами, деталями крепления образцов и образцами, а также между стенками аппарата и образцами.

Рекомендуемые варианты установок для проведения испытаний приведены в приложениях 2, 3.

2.7.2 Стекланный стакан по ГОСТ 25336-82.

2.7.3 Шпатель пластмассовый.

2.7.4 Пипетка Пастера.

2.7.5 Щетка волосяная.

2.7.6 Микроцентрифужные пробирки.

2.7.7 Весы лабораторные по ГОСТ 24104-88.

2.7.8 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

2.7.9 Ксеноновая лампа мощностью 250 Вт.

2.7.10 Ртутная газоразрядная лампа мощностью 250 Вт.

2.7.11 Образцы диоксида титана.

2.7.12 Дистиллированная вода.

2.7.13 Гидроксид тетраметиламмония.

2.7.14 Растворы для проверки очистки фотокатализом:

кислота соляная по ГОСТ 3118-77;
аммиак 10%;
метиловый оранжевый;
бензол;
деметиламин;
диоксид серы;
фенол.

2.8. Подготовка к испытанию

2.8.1 Поверхность стеклянной посуды промывалась проточной водой, после чего ополаскивалась дистиллированной водой и опускают в раствор 15%-ной соляной кислоты для удаления различных примесей(рисунок).

2.8.2 После производилась ультразвуковая очистка(рисунок) в оборудованной для этого ванне в течении 15 минут.

2.8.3 Производилась сушка посуды в сушильном шкафу при температуре 65° С.

2.8.4 Были проверены ксеноновые и ртутные лампы, а также проведена очистка фотокатлитической реакционной камеры.

Рисунок 8 – Очистка проточной водой



Рисунок 9 – Очищение ультразвуком



2.9. Проведение испытания

2.9.1 Подготовленные образцы помещают в аппарат, где происходит процесс дегазирования в течение 16 ч при 200 °С для предотвращения структурного превращения анатаза в рутил, которое, как сообщается, происходит в широком интервале температур от 400 до 1200 °С. Время испытаний отсчитывают с момента помещения образцов в аппарат.

2.9.2 Органические покрытия на порошках TiO₂ исследовали методом пиролиз-газовой хроматографии-масс-спектрологии с использованием программного обеспечения Xcalibur и многократного пиролизера EGA/Py-3030D. 1 мкл гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ) добавляют к образцам перед введением в чашку.

2.9.3. После получения всех данных образцов TiO₂ помещают в стеклянный химический стакан по ГОСТ 25336-82 и поместили в фотокаталитическую реакционную камеру.

2.9.4 После установления ксеноновой и ртутно газовой лампы, по очередно добавлялись различные химические загрязнители и подвергались фотокатализу с каждым из образцов в течении 120 минут.

2.9.5 Колебания температуры испытываемой среды не должны превышать ±2 °С.

2.9.6 Сразу после каждого испытания фотокаталитическая реакционная камера подвергалась тщательной стерилизации всей внутренней поверхности, а также проводился осмотр результатов.

2.10. Обработка результатов

2.10.1 Удельная поверхность. Удельную поверхность (площадь БЭТ) определяли по изотермам сорбции азота при 77 К на сорбентах Quantachrome autosorb и autosorb-6В или Micromeritics TriStar II 3020. Методы определения пористой поверхности образцов

$$\frac{p/p_0}{a[(1-p/p_0)]} = \frac{C-1}{a_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{a_m C} V_k = \frac{m_1 - m_2}{S_T}$$

2.10.2 Органические покрытия на порошках TiO₂ исследовали методом пиролиз-газовой хроматографии-масс-спектрологии (Py-GC-MS) с использованием ГХ ThermoScientific Focus, соединенного с ISQ LT MS, с использованием программного обеспечения Xcalibur и многократного пиролизера EGA/Py-3030D.

2.10.3 Эффективность фотокаталитического разложения (D) можно рассчитать по абсорбции раствора, которая описывается следующим уравнением:

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

2.10.3 Статистическую обработку результатов испытаний проводят по

ГОСТ 9.502-82.

2.10.4 Концентрация веществ. Методы определения концентрации вещества в растворе

$$C_m = \frac{V_{p.a.}}{V_{p-pa}}$$

3. Результаты и обсуждение

Фотокатализ - это тип катализа, который приводит к изменению скорости химической реакции, включающей поглощение света одним или несколькими реагирующими частицами, путем добавления катализаторов, которые участвуют в химической реакции, но не расходуются. Технология фотокатализа считается одним из наиболее эффективных решений для борьбы с загрязнителями воздуха благодаря своей превосходной фотокаталитической активности, низкой стоимости и полному разложению.

Поиск лучшего фотокатализатора является одной из наиболее важных проблем в технологии фотокатализа. Нано-TiO₂ считается одним из лучших вариантов в качестве хорошего фотокатализатора из-за его химической стабильности, нетоксичности и высокой фотокаталитической активности. Однако, существует различные виды диоксида титана, изучив которые и подобрав наиболее оптимальные условия для протекания эксперимента можно прийти к более эффективному результату.

Данные касательно свойства каждого образца диоксида титана приведены в таблице 4.

Были изучены различные условия проведения фотокатализа, а именно УФ-освещение и солнечное излучение рисунки 10-11.

Данные по конверсии загрязнителя, эффективности УФ – излучения и солнечного излучения, приведены в матрицах таблицах и рисунках.

3.1. Исследование свойств различных образцов диоксида титана

Таблица 4 – Свойства порошка диоксида титана. В тексте порошки диоксида титана обозначаются кодом, указанным в первой колонке. С указывает на катализатор, I указывает на промышленный пигмент, А указывает на пигмент для художников, а О указывает на неизвестный тип пигмента («другой»).

	Структура	Размер частиц [nm]	ВЕТ [m ² /g]	Покрытие	Тип
C1	Рутил	100	12	Без покрытия	Катализатор
C2	Анатаз	10	250	Без покрытия	Катализатор
I1	Рутил	190	15	SiO ₂ [10–20%], Al(OH) ₃ [0–10%], ZrO ₂ [0–2%]	Промышленный пигмент
I2	Рутил	30	60	Al, Si, Zr, polyacohol	Промышленный пигмент

Таблица 4 - Продолжение

I3	Анатаз	100	11	Без покрытия	Промышленный пигмент
I4	Рутил	40	40-60	Al(OH)3 [5–10%], ZrO2 [0–2%]	Промышленный пигмент
I5	Рутил	300	18	Al, Si, Zr	Промышленный пигмент
A1	Рутил	175	19	Al, Si	Художественный пигмент
O1	Анатаз	140	8	Полиоловое покрытие	Справочная коллекция RCE
O2	Анатаз	80	12	Полиоловое покрытие	Хобби-пигмент (предназначен для окраски текстиля)

3.2. Исследование фотокатализа на основе титана под УФ – облучением

На рисунке 10 показан процесс фотокатализа под воздействием УФ излучения с образцом титана.

На рисунке 10 и в таблице 5 - 14 показаны результаты измерения десяти порошков диоксида титана с различными загрязнителями.

Таким образом, образцы являющиеся катализаторами С1 и С2 являются наиболее эффективными в данном исследовании. С остальными образцами степень эффективности эксперимента оказалась ниже, в связи с содержанием в них различных примесей и низкой концентрацией титана.

Рисунок 10 – УФ излучение

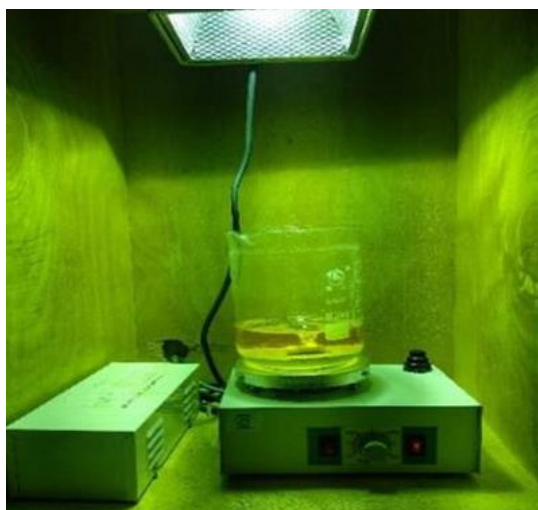


Таблица 5 – Результаты фотокатализа с образцом титана С1 под УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	0,4 мг/м ³	96 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,51 мг/м ³	27 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,006 мг/м ³	98 %
4	Бензол	18 мг/м ³	16 мг/м ³	99,2 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,0013 мг/м ³	97 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	0,3 мг/м ³	97 %

Таблица 6 – Результаты фотокатализа с образцом титана С2 под УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	0,4 мг/м ³	96 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,49 мг/м ³	30 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,006 мг/м ³	98 %
4	Бензол	18 мг/м ³	16 мг/м ³	99,2 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,0013 мг/м ³	97 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	0,3 мг/м ³	97 %

Таблица 7 – Результаты фотокатализа с образцом титана I1 под УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	4,2 мг/м ³	58 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,6 мг/м ³	14 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,07 мг/м ³	76 %
4	Бензол	18 мг/м ³	10 мг/м ³	45 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,023 мг/м ³	48 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	4,8 мг/м ³	52 %

Таблица 8 – Результаты фотокатализа с образцом титана I2 под УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	4,2 мг/м ³	58 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,6 мг/м ³	14 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,07 мг/м ³	76 %
4	Бензол	18 мг/м ³	10 мг/м ³	45 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,023 мг/м ³	48 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	4,8 мг/м ³	52 %

Таблица 9 – Результаты фотокатализа с образцом титана I3 под УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	4,5 мг/м ³	55 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,58 мг/м ³	18 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,068 мг/м ³	77 %
4	Бензол	18 мг/м ³	9 мг/м ³	50 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,019 мг/м ³	57 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	4,2 мг/м ³	58 %

Таблица 10 – Результаты фотокатализа с образцом титана I4 под УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	4,5 мг/м ³	55 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,58 мг/м ³	18 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,068 мг/м ³	77 %
4	Бензол	18 мг/м ³	9 мг/м ³	50 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,019 мг/м ³	57 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	4,2 мг/м ³	58 %

Таблица 11 – Результаты фотокатализа с образцом титана I5 под УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	4,5 мг/м ³	55 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,49 мг/м ³	30 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,068 мг/м ³	77 %
4	Бензол	18 мг/м ³	9 мг/м ³	50 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,019 мг/м ³	57 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	4,2 мг/м ³	58 %

Таблица 12 – Результаты фотокатализа с образцом титана A1 под УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	6 мг/м ³	40 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,62 мг/м ³	11 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,098 мг/м ³	78 %
4	Бензол	18 мг/м ³	12 мг/м ³	34 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,019 мг/м ³	57 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	6 мг/м ³	40 %

Таблица 13 – Результаты фотокатализа с образцом титана O1 под УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	6 мг/м ³	40 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,62 мг/м ³	11 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,098 мг/м ³	78 %
4	Бензол	18 мг/м ³	12 мг/м ³	34 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,019 мг/м ³	57 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	6 мг/м ³	40 %

Таблица 14 – Результаты фотокатализа с образцом титана под O2 УФ - излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	4 мг/м ³	60 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,57 мг/м ³	19 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,068 мг/м ³	77 %
4	Бензол	18 мг/м ³	8 мг/м ³	53 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,01 мг/м ³	78 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	4 мг/м ³	60 %

3.3. Исследование фотокатализа на основе титана под солнечным облучением

На рисунке 11 показан процесс фотокатализа под воздействием солнечного

излучения с образцом титана.

На рисунке 11 и в таблице 15 - 24 показаны результаты измерения десяти порошков диоксида титана с различными загрязнителями.

Таким образом, образцы являющиеся катализаторами С1 и С2 являются наиболее эффективными в данном исследовании. С остальными образцами степень эффективности эксперимента оказалась ниже, в связи с содержанием в них различных примесей и низкой концентрацией титана.

Рисунок 10 – имитация солнечного излучения

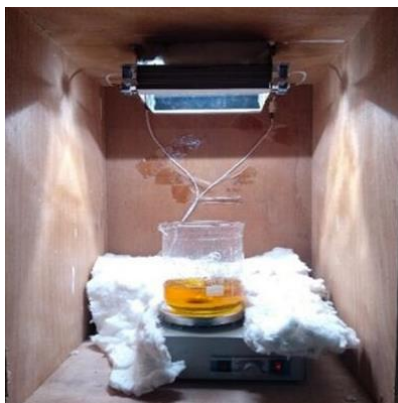


Таблица 15 – Результаты фотокатализа с образцом титана С1 под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	5 мг/м ³	48 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,62 мг/м ³	21 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,147 мг/м ³	49 %
4	Бензол	18 мг/м ³	9,36 мг/м ³	52 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,0198 мг/м ³	97 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	5 мг/м ³	48 %

Таблица 16 – Результаты фотокатализа с образцом титана С2 под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	5 мг/м ³	48 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,62 мг/м ³	21 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,147 мг/м ³	49 %
4	Бензол	18 мг/м ³	9,36 мг/м ³	52 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,0198 мг/м ³	97 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	5 мг/м ³	48 %

Таблица 17 – Результаты фотокатализа с образцом титана П1 под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	2,9 мг/м ³	29 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,049 мг/м ³	7 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,114 мг/м ³	38 %
4	Бензол	18 мг/м ³	4,32 мг/м ³	24 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,011 мг/м ³	25 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	2,6 мг/м ³	26 %

Таблица 18 – Результаты фотокатализа с образцом титана I2 под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	2,9 мг/м ³	29 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,049 мг/м ³	7 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,114 мг/м ³	38 %
4	Бензол	18 мг/м ³	4,32 мг/м ³	24 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,011 мг/м ³	25 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	2,6 мг/м ³	26 %

Таблица 19 – Результаты фотокатализа с образцом титана I3 под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	2,7 мг/м ³	27 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,063 мг/м ³	9 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,114 мг/м ³	38 %
4	Бензол	18 мг/м ³	4,68 мг/м ³	26 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,0119 мг/м ³	27 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	2,6 мг/м ³	26 %

Таблица 20 – Результаты фотокатализа с образцом титана I4 под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	2.7 мг/м ³	27 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,063 мг/м ³	9 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,114 мг/м ³	38 %
4	Бензол	18 мг/м ³	4,68 мг/м ³	26 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,0119 мг/м ³	27 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	2,6 мг/м ³	26 %

Таблица 21 – Результаты фотокатализа с образцом титана I5 под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	2.8 мг/м ³	28 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,105 мг/м ³	15 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,117 мг/м ³	39 %
4	Бензол	18 мг/м ³	4,7 мг/м ³	26 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,013 мг/м ³	29 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	3 мг/м ³	30 %

Таблица 22 – Результаты фотокатализа с образцом титана А1 под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	2 мг/м ³	20 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,042 мг/м ³	6 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,117 мг/м ³	39 %
4	Бензол	18 мг/м ³	3,06 мг/м ³	17 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,0114 мг/м ³	26 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	1,8 мг/м ³	18 %

Таблица 23 – Результаты фотокатализа с образцом титана О1 под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилловый оранжевый	10 мг/м ³	2 мг/м ³	20 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,042 мг/м ³	6 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,117 мг/м ³	39 %
4	Бензол	18 мг/м ³	3,06 мг/м ³	17 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,0114 мг/м ³	26 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	2 мг/м ³	20 %

Таблица 24 – Результаты фотокатализа с образцом титана O₂ под солнечным излучением

Номер	Загрязнитель	Концентрация до фотокатализа	Концентрация после фотокатализа	Конверсия очистки, %
1	Метилвый оранжевый	10 мг/м ³	3 мг/м ³	30 %
2	Диоксид серы	0,7 мг/м ³	0,063 мг/м ³	9 %
3	Фенол	0,3 мг/м ³	0,117 мг/м ³	39 %
4	Бензол	18 мг/м ³	4,86 мг/м ³	27 %
5	Диметиламин	0,044 мг/м ³	0,0158 мг/м ³	36 %
6	Аммиак	10 мг/м ³	3,1 мг/м ³	31 %

3.4. Сравнение показателей фотокатализа при УФ и солнечном излучении

Исходя из полученных результатов можно заметить, что процесс фотокатализа протекает эффективнее при УФ излучении практически в два раза. Это объясняется разностью в длине волн. УФ-излучения лежат в интервале от 10 до 400 нм, тогда как длина волны солнечного излучения лежат в интервале от 400 до 700 нм.

На рисунках 12 - 21 показана эффективность фотокаталитического процесса с TiO₂ при различных условиях облучения. В качестве УФ излучения использовались ксеноновые лампы, а для имитации солнечного света ртутно газовые лампы с плотностью световой мощности 80 Вт/см.

Рисунок 12 – сравнение фотокатализа при УФ и солнечном освещении. Y ось показывает эффективность фотокаталитического разложения (D), а X ось демонстрирует время (t, мин)

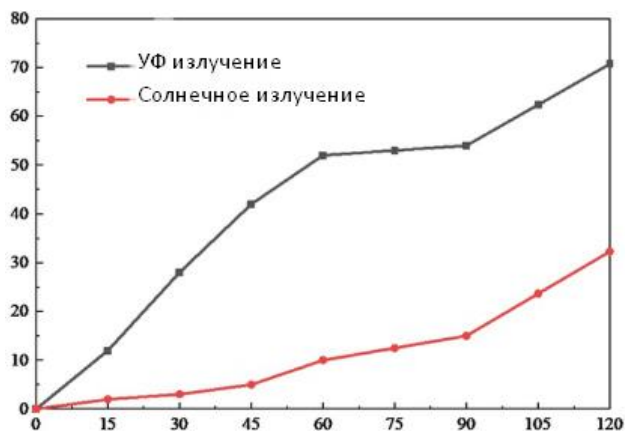


Рисунок 13 – сравнение фотокатализа при УФ и солнечном освещении. Y ось показывает эффективность фотокаталитического разложения (D), а X ось демонстрирует время (t, мин)



Рисунок 14 – сравнение фотокатализа при УФ и солнечном освещении. Y ось показывает эффективность фотокаталитического разложения (D), а X ось демонстрирует время (t, мин)

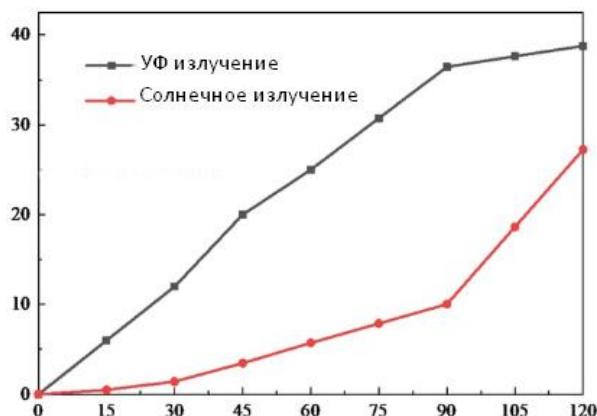


Рисунок 15 – сравнение фотокатализа при УФ и солнечном освещении. Y ось показывает эффективность фотокаталитического разложения (D), а X ось демонстрирует время (t, мин)

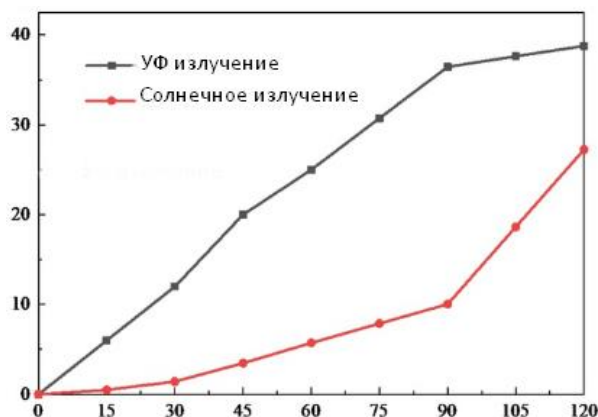


Рисунок 16 – сравнение фотокатализа при УФ и солнечном освещении. Y ось показывает эффективность фотокаталитического разложения (D), а X ось демонстрирует время (t, мин)

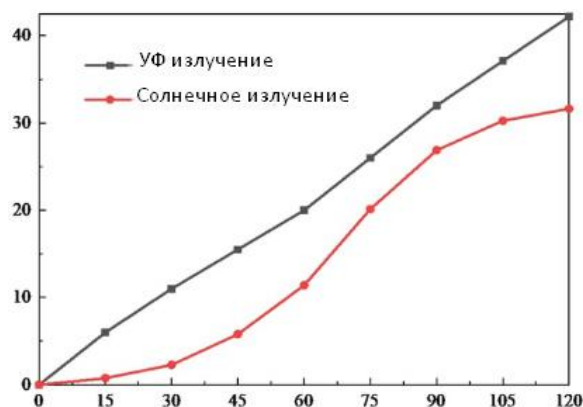


Рисунок 17 – сравнение фотокатализа при УФ и солнечном освещении. Y ось показывает эффективность фотокаталитического разложения (D), а X ось демонстрирует время (t, мин)

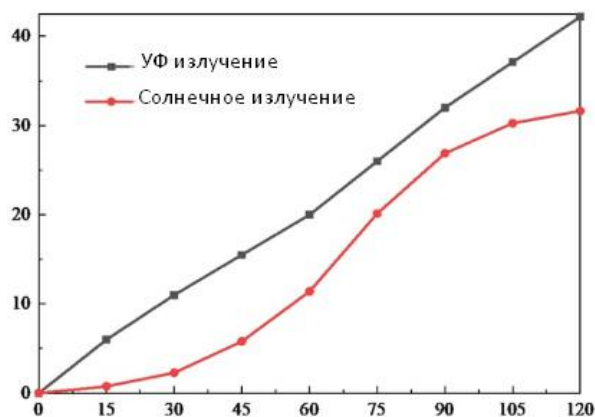


Рисунок 18 – сравнение фотокатализа при УФ и солнечном освещении. Y ось показывает эффективность фотокаталитического разложения (D), а X ось демонстрирует время (t, мин)

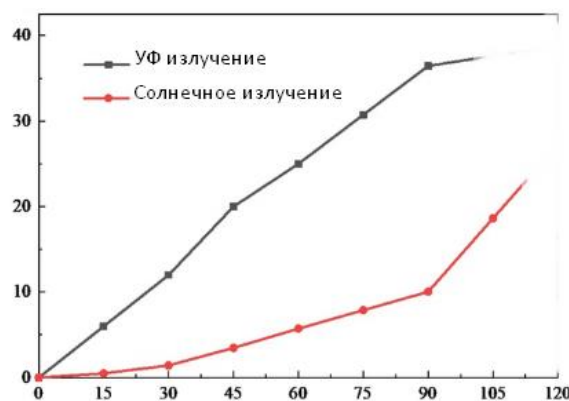


Рисунок 19 – сравнение фотокатализа при УФ и солнечном освещении. Y ось показывает эффективность фотокаталитического разложения (D), а X ось демонстрирует время (t, мин)

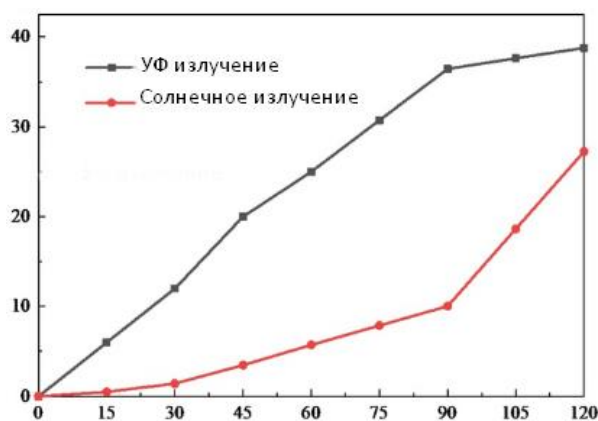
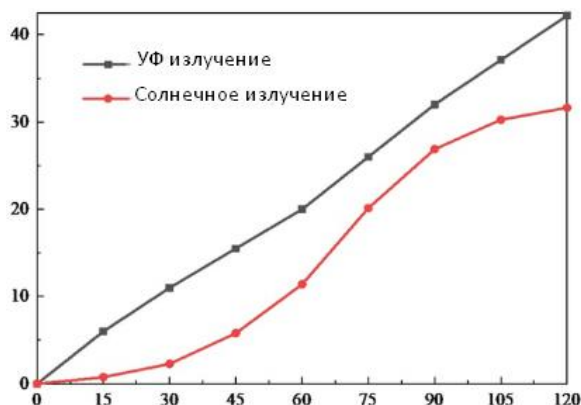


Рисунок 20 – сравнение фотокатализа при УФ и солнечном освещении. Y ось показывает эффективность фотокаталитического разложения (D), а X ось демонстрирует время (t, мин)



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Были изучены процессы фотокатализа на основе титана. На основании данных полученных при разных условиях фотокатализа выяснилось, что все изученные порошки титана обладают активностью, достаточной для запуска фотокатализа, при этом степень защиты колеблется в диапазоне от 6 до 99%.

2. Проведен анализ различных образцов порошков титана и выявлены наиболее оптимальный образцы для проведения очистки при помощи фотокатализа.

3. Был установлен тот факт, что фотокатализ проводимый под УФ облучением протекает гораздо успешнее, нежели под солнечным излучением. Данная корреляция объясняется разностью длиной волн выше описанных излучений.

4. Показано, что очистка воды и воздуха при помощи фотокатализа на основе титана является весьма эффективной в правильно подобранных условиях.

5. Установлено, что низкая концентрация, наличие примесей в составе и удельная площадь поверхности сказывается на эффекте фотокатализа.

6. Анализ полученных результатов показал перспективность дальнейшего изучения других образцов диоксида титана в различных условиях, которые могли бы обеспечивать высокий эффект очищения.

Оценка полноты решения поставленных задач. Экспериментальные задачи выполнены в полном объеме:

1. получены новые научные знания о фотокатализе на основе титана;
2. изучены различные образцы порошков титана, которые показали как высокую, так и не очень эффективную очистку.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию полученных результатов. Полученные результаты могут быть использованы:

3. при целенаправленном поиске новых производных пиперидинового ряда, потенциально обладающих ингибирующим коррозию действием;
4. для расширения научных знаний по направленному поиску наиболее эффективных катализаторов на основе титана.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Verhoevefn, J.W. Glossary of terms used in photochemistry. *Appl. Chem.* 1996, 68, 2223–2286.
- 2 Pelaezh, M.; Nolan, N.T.; Pillaim, S.C.; Seeryh, M.K.; Falaras, P.; Byrne, J.A.; O’Shea, K.; et al. A titanium dioxide photocatalysts for environmental addition. *B* 2012, 125, 331–349.
- 3 Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Ред. К.И. Замираев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7–17.
- 4 Malaris, S.; Fernadez-Ibanezh, P.; Maldom, M.I.; Blancondy, J.; Gernjak, W. Sterilisation and disinfection of water by solar photocatalysis: last overview and trends. *B* 2009, 147, 1–59.
- 5 Chen, M.N.; Jeong, B.; Saing, C. Last working in photocatalytic water healing technology: A review. *A* 2010, 44, 2997–3027.
- 6 Mill, A. S. An overview of photocatalysis semiconductor. *A* 1997, 108, 1–35.
- 7 Sofram, G.; Rizony, L.; Grassion, M.; Belgiorngh, V. A comparison among photocatalysis, fenton and photo-fenton processes. *B* 2009, 249, 878–883.
- 8 Gilamo, V.J.P.; Rano, L.X.; Pintocio, A.M.A.; Boaventurony, R.A.R. Solar-driven advanced oxidation processes. *Sol. Energy* 2011, 85, 1927–1934.
- 9 Rizo, L.; Guido, M.; Belgiorn, V. Heterogenous photocatalytic degradation and detoxification. *A* 2009, 43, 4070–4078.
- 10 Radinov, J.; Barcode, D.; Malamy, S. Solar photocatalytic degradation of permanent pharmaceuticals at pilot-scale. *B* 2009, 89, 255–264.
- 11 Ghalo, M.Y.; Jamill, T.S.; El-Sees, I.E.; Souayar, E.R.; Nasr, R.A. Photocatalytic oxidation. 2011, 168, 446–454.
- 12 Sanchezz, M.; Orio, I. Photocatalytic oxidation of grey water over titanium dioxide suspensions. *A* 2010, 262, 141–146.
- 13 Miranda-Garcya, N.; Suarezz, S.; Sanchezz, B.; Maldono, M.I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants. *B* 2011, 103, 294–301.
- 14 Pakshijang, K.; Sahra, N. TiO₂ heterogeneous photocatalysts. 2009, 3, 45–50.
- 15 Poberto, R.; Vilchessio, L.F.; Valley, J.; Fernandez-Pereiom, C. Photocatalytic degradation of humic acids. *B* 2011, 102, 172–179.
- 16 Chongh, W. Solar photocatalysis. *A* 2010, 3, 1042–1045.
- 17 Sharaby, D.; Pazzh, Y. Photocatalytic degradation of emerging contaminants. *nB* 2010, 95, 169–178.
- 18 Zhang, G.; Choi, W.; Kim, S.H.; Hong, S.B. Photocatalytic degradation of aquatic contaminants. 2011, 188, 198–205.
- 19 Lion, M.A.; David, W.A. Photocatalysis of low-temperature. 2012, 2, 447–452.
- 20 Medina, C.; Cala, P.; Rafoelo, E.; Min, C.; Bao, C. Photoinduced processes on TiO₂. *J. Mass Spectrom.* 2011, 46, 24–40.
- 21 Sartrego, C.; Zapemo, A.; Malabo, S.; Lernjak, W.; Fernandez-Alba, A.R.; Intermediates and toxicity evaluation. 2009, 8, 644–651.
- 22 Lores-Alvaregh, B.; Tomo-Palmars, R.A.; Penal, G. Treatment photocatalisis of carbofuran and analysis of biological by-products. 2011, 191, 196–203.

- 23 Luve, C.-S.; Chen, C.-C.; Mai, F.-D.; Li, H.-K. TiO₂ photocatalysis. 2009, 165, 306–316.
- 24 Staples, D.R.; Konstantinou, I.K.; Mantzavinos, D.; Hela, D.; Papadaki, M. Mechanisms of photolytic/TiO₂-photocatalytic degradation of substituted pyridine. A 2010, 95, 100–109.
- 25 Ан, Т.К.; Ан, Дж.Б.; Ян, Х.; Ли, Г.Ю.; Фэн, Н.Х.; Ни, Х.Р. Кинетика и механизм фотокаталитической деградации противовирусного препарата ламивудина в дисперсии TiO₂. 2011, 197, 229–236.
- 26 Мартинс, Т.С.; Муччилло, ENS; Фрейре, Р.С. Влияние ионов неодима на фотокаталитическую активность TiO₂, синтезированного золь-гель методами осаждения. A 2011, 336, 58–63.
- 27 Ван Грикен, Р.; Маруган, Дж.; Сордо, К.; Мартинес, П.; Паблос, К. Фотокаталитическая инактивация бактерий в воде с использованием взвешенного и иммобилизованного серебра TiO₂. В 2009, 93, 112–118.
- 28 Брайант, Э.Л.; Колвин, В.Л.; Ли, К.Л. Инактивация вирусов наночастицами диоксида титана, легированного серебром, для обработки питьевой воды. 2011, 45, 535–544.
- 29 Чой, В.; Термин, А.; Хоффманн, М.Р. Роль примесей ионов металлов в TiO₂ квантового размера: корреляция между фотореактивностью и динамикой рекомбинации носителей заряда. 1994, 98, 13669–13679.
- 30 Чжан, К.; Гу, Л.; Лин, Ю.; Ван, Ю.; Фу, Д.; Гу, З. Деградация красителя х-3b с помощью фотокатализа иммобилизованного TiO₂ в сочетании с анодным окислением на электроде BDD. Дж. Фотохим. Фотобиол. А 2009, 207, 66–72.
- 31 Пасха, Ф.М.М.; Пеппинг, Г.; Болдрин Занони, М.В.; Андерсон, М.А. Фотоэлектрокаталитическое удаление бромата с использованием покрытия Ti/TiO₂ в качестве фотокатода. Окружающая среда. 2009, 43, 7496–7502.
- 32 Дагир Р.; Ка, И.; Эль Хакани, М.А. Фотоэлектрокаталитическая деградация хлортетрациклина с использованием наноструктурированных электродов Ti/TiO₂, нанесенных с помощью процесса импульсного лазерного осаждения. 2012, 199, 15–24.
- 33 Торрес-Пальма, Р.А.; Ньето, Дж. И.; Комбет, Э.; Петрье, К.; Пульгарин, К. Инновационный процесс фотоассистирования ультразвуком, Fe²⁺ и TiO₂ для аминерализации бисфенола. 2010, 44, 2245–2252.
- 34 Сурьяман, Д.; Хасэгава, К. Биологическая и фотокаталитическая очистка в сочетании с выделением и повторным использованием диоксида титана для удаления хлорфенолов из водопроводной воды. 2010, 183, 490–496.
- 35 Чебли, Д.; Фуркад, Ф.; Бросильон, С.; Нацеф, С.; Амране, А. Фотокатализ на носителе в качестве предварительной обработки перед биологической деградацией для удаления некоторых красителей из водных растворов; кислотный красный 183, красный бибрих, натриевая соль метилового красного, оранжевый II. 2010, 85, 555–563.
- 36 Яхиат, С.; Фуркад, Ф.; Бросильон, С.; Амране, А. Фотокатализ как предварительная обработка перед биологической деградацией ципроконазола. 2011, 281, 61–67.
- 37 Яхиат, С.; Фуркад, Ф.; Бросильон, С.; Амране, А. Удаление антибиотиков с

- помощью интегрированного процесса, сочетающего фотокатализ и биологическую очистку - случай тетрациклина и тилозина. 2011, 65, 997–1003.
- 38 Лаэра, Г.; Чонг, М.Н.; Джин, Б.; Лопес, А. Интегрированный процесс фотокатализа mbr-TiO_2 для удаления карбамазепина из смоделированных сточных вод фармацевтической промышленности. 2011, 102, 7012–7015.
- 39 Чен, К.С.; Ван, Ю.Х.; Лу, Ю.К. Очистка загрязненных вод для мелиорации с использованием фотокатализа и искусственных заболоченных территорий. 2011, 175, 276–282.
- 40 Иоанну, Л.А.; Хапеша, Э.; Васкес, М.И.; Манцавинос, Д.; Фатта-Кассинос, Д. Фотокаталитическое разложение бета-блокаторов атенолола и пропранолола Solar/TiO_2 в воде и сточных водах. 2011, 85, 1915–1926.
- 41 Ан, ТК; Ян, Х.; Ли, Г.Ю.; Песня, WH; Купер, WJ; Ни, Х.П. Кинетика и механизм процессов опережающего окисления (АОП) при деградации ципрофлоксацина в воде. В 2010, 94, 288–294.
- 42 Ли, В.; Го, К.; Су, Б.; Сюй, Дж. Фотодеградация четырех соединений фторхинолона диоксидом титана при искусственном облучении солнечным светом. 2012, 87, 643–650.
- 43 Перейра, Дж.; Вилар, VJP; Борхес, М.Т.; Гонсалес, О.; Эсплугас, С.; Боавентура, Р.А.Р. Фотокаталитическая деградация окситетрациклина с использованием TiO_2 в условиях естественного и искусственного солнечного излучения. 2011, 85, 2732–2740.
- 44 Адамс, Вашингтон; Импеллиттери, К.А. Фотокатализ *n,n*-диэтил-*m*-толуамида (ДЭТА) с использованием дисперсий частиц Degussa p-25 TiO_2 . А 2009, 202, 28–32.
- 45 Курзал, С.; Барка, Н.; Тамими, М.; Ассаббан, А.; Нуна, А.; Ихлал, А.; Айт-Ичоу, Ю. Золь-гель синтез фотокатализатора $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ для фотодеградации бета-нафтола. С 2009, 29, 1616–1620.
- 46 Миранда-Гарсия, Н.; Мальдонадо, Мичиган; Коронадо, Дж. М.; Малато, С. Изучение деградации 15 появляющихся загрязняющих веществ при низких концентрациях с помощью иммобилизованного TiO_2 на экспериментальной установке. 2010, 151, 107–113.
- 47 Антониу, М.Г.; де ла Круз, А.А.; Дионисиу, Д.Д. Выяснение структуры ЖХ/МС/МС промежуточных продуктов реакции, образующихся во время фотокатализа TiO_2 микроцистина-LR. 2008, 51, 1103–1118.
- 48 Шарма, В.К.; Антониу, М.Г.; Он, ХХ; Пелаес, М.; Хан, CS; Песня, WH; О'Ши, К.Е.; де ла Круз, А.А.; Калудис, Т.; и другие. Разрушение микроцистинов обычными и усовершенствованными процессами окисления: обзор. 2012, 91, 3–17.
- 49 Грэм, Д.; Лоутон, Лос-Анджелес; Робертсон, П.К.Дж. Разложение микроцистина-LR с использованием легированных фотокатализаторов, поглощающих видимый свет. 2010, 78, 1182–1185.
- 50 Триантис, Т.М.; Калудис, Т.; Контос, А.Г.; Фаларас, П.; Дионисиу, Д.Д.; Пелаес, М.; Хиския, А. Фотокаталитическая деградация и минерализация микроцистина-LR под воздействием УФ-А, солнечного и видимого света с использованием наноструктурированного TiO_2 , легированного азотом. 2012,

- 211, 196–202.
- 51 Далримпл, О.К.; Стефанакос, Э.; Троц, Массачусетс; Госвами, Д.Ю. Липидные везикулы как модельные мембраны в исследованиях фотокаталитической дезинфекции. *A* 2011, 221, 64–70.
 - 52 Тицзин, Л.Д.; Ю, М.Х.; Ким, К.Х.; Парк, К.Х.; Ким, Д.В.; Ким, К.С. Характеристика и фотокаталитическая эффективность гранул TiO_2/Ti , изготовленных простой термообработкой. 2012, 28, 184–192.
 - 53 Ли, Г.З.; Канг, Д.В.; Краймальник-Браун Р.; Риттманн, Б.Е. Разложение 2,4,5-трихлорфенола с использованием нового носителя биопленки, покрытого TiO_2 : роль адсорбции, фотокатализа и биodeградации. 2011, 45, 8359–8367.
 - 54 Чжан, В.; Ли, Ю.; Мао, К.; Ван, К. Влияние состава воды на фотокаталитическое удаление TiO_2 соединений, разрушающих эндокринную систему (EDC), и эстрогенную активность из вторичных сточных вод. 2012, 215, 252–258.
 - 55 Ван, Т.С.; Лу, Н.; Ли, Дж.; Ву, Ю. Каталитический метод Plasma- TiO_2 для высокоэффективной очистки почвы, загрязненной п-нитрофенолом, импульсным разрядом. 2011, 45, 9301–9307.
 - 56 Ван, К.; Чжан, Х.; Лю, Х.; Ли, В.; Сюй, Х. Кинетика реакции фотокаталитического разложения сульфосалициловой кислоты с использованием микросфер TiO_2 . 2009, 163, 1101–1106.
 - 57 Монтойя, Дж.Ф.; Сальвадор, П. Прямо-косвенная кинетическая модель в фотокатализе: повторный анализ зависимости скорости разложения фенола и муравьиной кислоты от потока фотонов и концентрации в водных дисперсиях TiO_2 . В 2009, 88, 50–58.
 - 58 Тассерул, Л.; Ламберт, SD; Паес, Калифорния; Полман, Д.; Пирар, Ж.-П.; Хайнрихс, Б. Кинетическое исследование фотодеградации п-нитрофенола с модифицированными ксерогелями TiO_2 . 2012, 191, 441–450.
 - 59 Рябчук В.К.; Серпоне, Н. Догмы и заблуждения в области гетерогенного фотокатализа. Одни просветленные размышления. В 2005, 109, 18515–18521.
 - 60 Пелаес, М.; де ла Круз, А.А.; Фаларас, П.; Дионисиу, Д.Д. Влияние параметров воды на разложение микроцистина-LR под действием фотокатализатора TiO_2 , активированного видимым светом. 2011, 45, 3787–3796.
 - 61 Ван, В.; Лу, К.; Ни, Ю.; Сюй, З. Улучшенные характеристики граней {001} преобладают в мезопористом фотокатализаторе TiO_2 , состоящем из высокореактивных нанокристаллов и мезопористых сфер. заявл. 2012.11.025.
 - 62 Чжао, З.; Солнце, ZC; Чжэн, М.; Ду, П.; Чжао, JL; Фан, Х.Ю. Фазовый контроль иерархически структурированных микросфер мезопористого анатаза TiO_2 , покрытых гранями {001} facets. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 21965–21971.
 - 63 Исмаил, А.А.; Роббен, Л.; Яровый, В.; Уорк, М. Пористые фотокатализаторы на основе диоксида титана, легированные палладием: влияние мезопористого порядка и кристалличности. 2010, 22, 108–116.
 - 64 Лю, Дж. Н.; Ао, В.; Ян, К.; Пэн, SX; Мюллер-Гойманн, К. Полая мезопористая микросфера из диоксида титана с низким отношением толщины оболочки к диаметру и высоким уровнем фотокатализа. 2012, 258, 8083–8089.
 - 65 Джу, Дж. Б.; Чжан, В.; Даль, М.; Заэра, Ф.; Инь, Ю.Д. Контроль наноразмерной

- кристалличности мезопористых оболочек TiO₂ для повышения фотокаталитической активности. Энергия. Окружающая среда. 2012, 5, 6321–6327.
- 66 Банеманн, Д.В. Мезопористые фотокатализаторы на основе диоксида титана: получение, характеристика и механизмы реакции. 2011, 21, 11686–11707.
- 67 Фудзисима, А. Фотокатализ TiO₂: дизайн и применение. С 2012, 13, 169–189.
- 68 Сюн, З.Г.; Сюй, С.; Ма, JZ; Чжао, Х.С. Пористые фотокатализаторы для глубокой очистки воды. 2010, 20, 4512–4528.
- 69 Исмаил, А.А.; Ломейер, С.Дж.; Фельдхофф, А.; Банеманн, Д.В.; Буль, Дж. К. Легкий синтез высокоупорядоченного мезопористого и хорошо кристаллического TiO₂: влияние различной газовой атмосферы и температур прокаливания на структурные свойства. 2012, 24, 1268–1275.
- 70 Луке, Р.; Дионисиу, Д.Д. Легкое получение монодисперсных наночастиц анатаза диоксида титана контролируемого размера. 2012, 48, 1860–1862.
- 71 Хуанг, Ф.З.; Цао, Л.; Ченг, Ю.Б.; Карузо, Р.А. Шипастые мезопористые гранулы анатаза из титана: метастабильный синтез, опосредованный титанатом аммония. 2012, 18, 13762–13769.
- 72 Пан, Дж. Х.; Ду, А.Дж.; Фу, В.; Солнце, Д.Д.; Леки, Дж.О. Комбинация одномерного фотокаталитического окисления нанопроволоки TiO₂ с микрофильтрацией для очистки воды. 2009, 43, 1179–1186.
- 73 M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, Chem. Eng. J. 151 (1–3) (2009) 10–18, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>.
- 74 M. Dias, E. Azevedo, Photocatalytic decolorization of commercial acid dyes using solar irradiation, Water Air Soil Poll. 204 (1-4) (2009) 79–87, <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-009-0028-6>.
- 75 A. Bianco Prevot, C. Baiocchi, M.C. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, G. Marci, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Technol. 35 (5) (2001) 971–976, <http://dx.doi.org/10.1021/es000162v>.
- 76 M. Jank, H. Köser, F. Lücking, M. Martienssen, S. Wittchen, Decolorization and degradation of erioglaucine (Acid Blue 9) dye in wastewater, Environ. Technol. 19 (7) (1998) 741–747.
- 77 K. Gude, Gun'ko V.M., J.P. Blitz, Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica-titania, Colloids Surf., A. 325 (1–2) (2008) 17–20, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.04.035>.
- 78 N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: comparison and modeling of reaction kinetics, J. Environ. Sci. Health., B. 41 (8) (2006) 1273–1290, <http://dx.doi.org/10.1080/03601230600962302>.
- 79 P. Du, A. Bueno-López, M. Verbaas, A.R. Almeida, M. Makkee, J.A. Moulijn, G. Mul, The effect of surface OH-population on the photocatalytic activity of rare earth-doped P25-TiO₂ in methylene blue degradation, J. Catal. 260 (2008) 75–80, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.09.005>.
- 80 H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa,

- Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review, *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (0) (2015) 1–36, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>.
- 81 T.A. Egerton, C.J. King, The influence of light intensity on photoactivity in TiO₂ pigmented systems, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 62 (1979) 386–391.
- 82 Shawky A., Mohamed R.M., Mkhaliid I.A., Youssef M.A., Awwad N.S. Visible light-responsive Ag/LaTiO₃ nanowire photocatalysts for efficient elimination of atrazine herbicide in water. *J. Mol. Liq.* 2020;299:112163. doi: 10.1016/j.molliq.2019.112163.



Объем найденных подобиий



Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



25

Длина фразы для

коэффициента подобиия 2

13409

Количество слов

95864

Количество символов