

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

БИКАНОВА ВІКТОРІЯ ВАЛЕРІЇВНА

УДК 661.882 – 66.097.3

**ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ПОКРИВИ ЗМІШАНИМИ
ОКСИДАМИ НА ОСНОВІ ТИТАН (IV) ОКСИДУ
ДЛЯ ЕКОТЕХНОЛОГІЙ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків–2015

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі фізичної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Сахненко Микола Дмитрович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Суворін Олександр Вікторович,
Технологічний інститут Східноукраїнського
національного університету ім. В. Даля,
м. Северодонецьк,
завідувач кафедри технології неорганічних речовин та
екології

кандидат технічних наук, доцент
Михайлова Євгенія Олександрівна,
Харківський національний економічний
університет ім. С. Кузнеця,
м. Харків,
доцент кафедри технології, екології та безпеки
життєдіяльності

Захист відбудеться “15” жовтня 2015 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий “10” вересня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Фотокаталітичні процеси на напівпровідникових матеріалах привертають пильну увагу дослідників у зв'язку з перспективами застосування у технологіях очищення стічних і питних вод та повітряного басейну від токсичних органічних домішок, відновлення вуглець (IV) оксиду, фотолізу води для вирішення глобальних екологічних проблем.

Найбільш розповсюдженим серед фотокаталітичних матеріалів є титан (IV) оксид завдяки низці властивостей: хімічній інертності, відсутності токсичності, високій каталітичній активності під дією УФ-випромінювання. В той же час практичне застосування TiO_2 ускладнено обмеженим спектром поглинання в ультрафіолетовій області та низькою квантовою ефективністю процесу через слабе розділення пари електрон-дірка. Одним із способів зміщення спектру поглинання TiO_2 в область видимого випромінювання та підвищення фотокаталітичної активності вбачається допування TiO_2 оксидами перехідних металів у кількості 1–10 мас. %, яке може призвести до появи синергетичного ефекту.

Відомо, що титан (IV) оксид у вигляді порошку, що складається з нанорозмірних часток, відрізняється найвищою фотокаталітичною активністю, тому доцільним способом підвищення питомої поверхні та фотокаталітичних властивостей є синтез саме нанорозмірного TiO_2 . Разом з тим, ефективність застосування порошкових фотокаталізаторів у хімічних технологіях обмежена необхідністю додаткових стадій виділення каталітично активних частинок з реакційного середовища та регенерації каталізатору після кожного циклу очищення.

Таким чином, розробка технології фотокаталітично активних матеріалів на носіях різної природи, що дозволяє створювати синергетичні покритви із рівномірним розподіленням допувальної речовини у матриці основного оксиду (TiO_2) різної поруватості і високою адгезією до підкладки за рахунок варіювання параметрів процесу з подальшим застосуванням у фотокаталітичних екотехнологіях очищення стічних вод від техногенних емітентів, зокрема фенолу, є актуальною науково-практичною задачею, яка визначила напрямок дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” в межах держбюджетної теми МОН України „Розробка високоефективних фізико-хімічних методів створення наноструктурних матеріалів для систем акумулювання енергії та знешкодження техногенних забруднень” (ДР№0113U000437), в якій здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. *Мета дослідження* – розробка технології покриттів титан (IV) оксидом на металевих і неметалевих носіях та композитів з підвищеною фотокаталітичною активністю на підставі гіпотези про синергетичний вплив структуротвірних компонентів.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

- експериментально визначити взаємозв'язок умов синтезу титан (IV) оксиду на шамотних і металевих носіях зі структурними параметрами одержуваних покривів;
- обґрунтувати метод створення композитів $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$) з підвищеним рівнем фотокаталітичної активності та експериментально довести їх синергетичні властивості;
- встановити кореляцію між складом, структурно-залежними параметрами і морфологією покривів $\text{TiO}_2/\text{шамот}$, $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$) та їх фотокаталітичною активністю у реакціях окиснення органічних токсикантів;
- оцінити ступінь фотокаталітичної конверсії світлової енергії у хімічну у процесі фотокаталітичного окиснення метилового жовтогогарячого та фенолу;
- розробити технологічну схему та провести дослідно-промислові випробування активності одержаних матеріалів у реакції фотокаталітичного окиснення фенолу.

Об'єктом дослідження є процеси синтезу моно- та багатокомпонентних синергетичних оксидів $\text{TiO}_2/\text{шамот}$, $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$) з підвищеною фотокаталітичною активністю.

Предмет дослідження – закономірності синтезу фотокаталізаторів $\text{TiO}_2/\text{шамот}$, $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$) для процесу окиснення метилового жовтогогарячого та фенолу.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи використані сучасні фізичні та фізико-хімічні методи. Аналіз морфології поверхні, складу та структури матеріалів проводили методом сканівної електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, атомно-силової зондової мікроскопії. Фазовий склад синтезованих покривів визначали методом рентгенофазового аналізу. Істинну щільність поруватих фотокаталізаторів встановлювали методом рідинної пікнометрії. Активність змішаних оксидних систем визначали у реакціях фотокаталітичного окиснення азобарвника метилового жовтогогарячого та фенолу, концентрації яких визначали методами фотоколориметрії та хімічного споживання кисню, відповідно. Обробку результатів експериментів проводили статистичними, інтерполяційними методами і методом 3D-візуалізації.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

- виявлено параметри проведення процесів синтезу титан (IV) оксиду на шамотних та металевих підкладках з високою адгезією, які являють собою поруваті та дрібнокристалічні матеріали із розміром кристалітів 15–100 нм. Встановлено, що з підвищенням співвідношення титан (IV) оксид/шамот в 6 разів у вихідній суспензії вміст активного компонента у поруватому носії збільшується з 2,5 до 130 $\text{мг}/\text{см}^3$, а значення поруватості зменшується у 1,5 рази;
- запропоновано методологію допущення покривів на основі Ti/TiO_2 цинк (II) та цирконій (IV) оксидами анодним окисдуванням сплаву титану ВТ1-0 та встановлено межі варіювання вмісту допantu у складі каталітично-активного

матеріалу, який дозволив одержати синергетичні матеріали за рахунок спорідненості окремих компонентів фотокаталізатору. Визначено, що зі зростанням густини струму з 0,5 до 1,5 А/дм² у процесі синтезу складних оксидних покривів підвищується вміст цинку з 0,5 до 2,6 мас. % та цирконію з 0,5 до 2,1 мас. %;

– визначено вплив структурних характеристик покривів на їх фотокаталітичну активність у реакціях окиснення метилового жовтогарячого та фенолу. Встановлено найвищий ступінь 75 та 95% фотокаталітичного розкладання метилового жовтогарячого та фенолу, відповідно, для контактних мас складу $\text{TiO}_2/\text{шамот}$ із вмістом титан (IV) оксиду 5,5 мг/см³, тоді як подальше підвищення концентрації активного компоненту призводить до зниження ступеня фотокаталітичної деструкції внаслідок заповнення пор носія титан (IV) оксидом з симбатним змінням істинної поверхні каталізатору; встановлено ступінь фотокаталітичної деструкції органічних токсикантів для каталізаторів $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$) з максимальним значенням 95% та показано, що з підвищенням кількості допуючої речовини до 2,1-2,6% мас. швидкість розкладання зростає на 20-50%;

– визначено синергетичний характер металооксидних композицій складу $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$) у фотокаталітичних перетвореннях за їх участю, що в залежності від складу матеріалів дозволяє підвищити швидкість перебігу реакції до 8 разів у порівнянні з індивідуальними оксидними фотокаталізаторами;

– запропоновано феноменологічну модель, яка відбиває взаємозв'язок ступеню фотокаталітичного перетворення техногенних емітентів з вмістом і природою каталітичних матеріалів у складі синергетичних контактних мас $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$).

Практичне значення одержаних результатів для галузі технології неорганічних речовин полягає у розробці перспективного і економічного способу одержання синергетичних покривів змішаними оксидами на основі титан (IV) оксиду, допованих цинк (II) і цирконій (IV) оксидами з подальшим використанням у технології очищення стічних вод виробництв від фенолу. Розроблені наукові основи технології одержання покривів $\text{TiO}_2/\text{шамот}$ (патент України № 86376) та $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$) (патенти України № 90124, 90125) використано для одержання дослідної партії фотокаталізаторів, які успішно пройшли дослідно-промислові випробування в умовах ПАТ ХЛФЗ “Червоний хімік” (м. Харків) для фотокаталітичного очищення стічних вод від органічних забруднювачів. Результати досліджень впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії НТУ “ХПІ” при викладанні окремих розділів навчального курсу “Фізична хімія”.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати дисертаційної роботи отримані здобувачем особисто. Серед них: критичний аналіз науково-технічної літератури за темою дисертаційної роботи, обґрунтування планів і програм експериментів; аналіз складу вихідних розчинів та синтез покривів, дослідження впливу параметрів синтезу на морфологію та склад матеріалів;

визначення фотокаталітичних властивостей та квантових ефективностей одержаних контактних мас; обробка та узагальнення результатів щодо фотокаталітичної активності покриттів, участь у дослідно-промислових випробуваннях.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідались на: VI–VIII Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (м. Донецьк, 2012–2014 рр.); X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2012); XX–XXI Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2012–2013 рр.); Симпозиумі з міжнародною участю «Современные проблемы нанокатализа (м. Ужгород, 2012); III Міжнародній конференції «Техническая химия. От теории к практике», (м. Пермь, Росія, 2012); VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», (м. Дніпропетровськ, 2013); XIV Міжнародній конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (м. Івано-Франківськ, 2013); XXI Міжнародній науково-практичній конференції «Казантип-Еко-2013. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения» (м. Щелкіно, Крим, 2013); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем», (м. Одеса, 2013); II Міжнародній конференції молодих вчених «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (м. Енгельс, Росія, 2014); VI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні каразинські читання – 2014», (м. Харків, 2014); III Всеукраїнській міжвузівській науково-практичній конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві» (м. Суми, 2014); XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (м. Одеса, 2014).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 32 наукових публікаціях, з них: 8 – у наукових фахових виданнях України, 3 – у іноземних періодичних фахових виданнях, 5 патентів України на корисні моделі, 16 – у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку джерел інформації, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 206 сторінок; з них 48 рисунків по тексту; 18 рисунків на 18 сторінках; 22 таблиці по тексту; 1 таблиця на 1 окремій сторінці; список використаних джерел інформації з 331 найменування на 39 сторінках; 2 додатки на 3 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, обґрунтовано наукову новизну та практичну значущість роботи.

Перший розділ присвячено критичному аналізу науково-технічної інформації щодо фотокаталітично активних матеріалів, способів їх синтезу та підвищення каталітичної активності під дією УФ-випромінювання. Висвітлено переваги допованих і змішаних оксидних систем. Проаналізовано сучасні методи очищення стічних вод від фенолу в залежності від концентрації токсиканту, показано переваги фотокаталітичного очищення. Визначено механізм очищення стоків від C_6H_5OH під дією УФ-випромінювання. Зроблено висновки про доцільність застосування методів просочування для формування покривів на шамотному та анодного оксидування на металевому носіях. На підставі аналізу сформульовано мету та задачі досліджень і шляхи їх вирішення.

У другому розділі наведено характеристику використаних реактивів та матеріалів, описано методики приготування розчинів і аналізу одержаних сполук, експериментальний модельний фотокаталітичний реактор та установки для дослідження світлової чутливості синтезованих покривів.

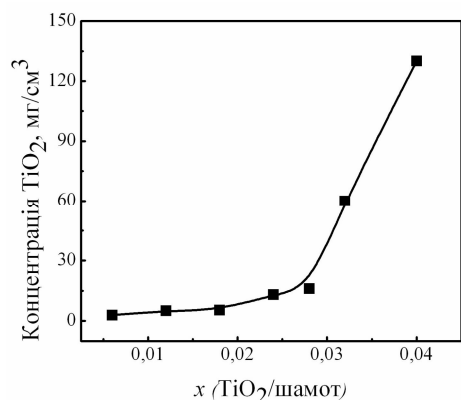
Як носій фотокаталітично активного шару використовували шамот, технічні сплави титану BT1-0, цирконію E-125, цинку ЦАМ4-1. Дослідження морфології поверхні покривів проводили методом сканівної електронної мікроскопії (SEM) за допомогою мікроскопів високої роздільності “JSM 7500F” (JEOL, Японія) та “ZEISS EVO 40XVP” (Carl Zeiss, Німеччина) при збільшенні 1000–50000 разів. Зображення одержували шляхом реєстрації вторинних електронів за допомогою сканування поверхні електронним пучком (SEI-детектор). Елементний склад покривів визначали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) шляхом аналізу характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували на спектрометрі INCA Penta FET-x3” (Oxford Instruments, Великобританія). Рельєф поверхні синтезованих покривів на нанорівні аналізували за результатами атомно-силової мікроскопії (AFM), реалізованої за допомогою багатофункціонального сканівного зондового мікроскопу NT-206 (Microtestmachine Co., Республіка Білорусь) у комплексі з апаратними та програмними засобами. Фазовий склад синтезованих покривів визначали із застосуванням дифрактометра ДРОН-ЗМ. Концентрацію азобарвника метилового жовтогарячого (МЖ) у процесі фотокаталітичної деструкції контролювали фотоелектроколориметром КФК-2, ступінь очищення води від фенолу визначали за хімічним споживанням кисню відповідно до стандартної арбітражної біхроматної методики. Дослідження проводили в лабораторії кафедри фізичної хімії НТУ “ХП”.

Третій розділ присвячено експериментальному опрацюванню складу вихідних розчинів, способів і умов синтезу та розробці технологічного процесу формування фотокаталітично активних матеріалів TiO_2 /шамот, $Ti/Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Zn, Zr$).

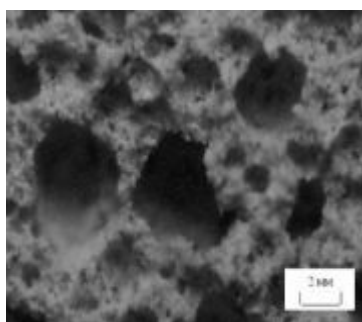
Встановлено, що одержані методами одностадійного просочування зразки складу TiO_2 /шамот (рис. 1, а) мають розвинену поверхню, яка характеризується спектром пор з розмірами 0,1-2 мм. Визначення залежності вмісту активного компоненту від співвідношення TiO_2 /шамот у вихідній суспензії (рис. 1, б)

дозволило встановити, що найвищий вміст TiO_2 зафіксовано для зразків, одержаних із суспензій з співвідношенням x ($\text{TiO}_2/\text{шамот}$) = 0,028–0,032.

Розрахунки об'ємних показників фотокаталізаторів свідчать про їх достатньо високу поруватість, що дає підстави припускати трьохмодальний характер розподілу пор. Враховуючи гетерофазний характер модельної фотокаталітичної реакції окиснення азобарвника МЖ та реакції окиснення фенолу, доведено, що значення сумарного питомого об'єму пор каталізатору до $2,14 \text{ см}^3/\text{г}$ та поруватості 46–66% очікувано забезпечать високий ступінь активності каталізатору.



а)

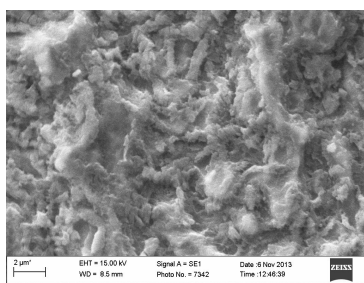


б)

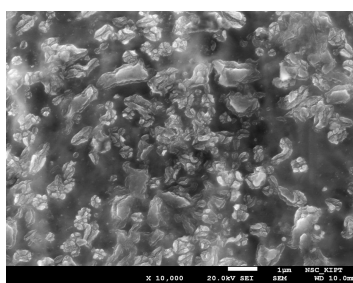
Рисунок 1 – Вплив співвідношення анатаз/шамот у вихідних суспензіях на вміст TiO_2 (а) та морфологія поверхні покриттів $\text{TiO}_2/\text{шамот}$ ($\times 100$) із вмістом TiO_2 $5,5 \text{ мг}/\text{см}^3$ (б)

Результати рентгенофазового аналізу дозволили встановити наявність піків, що відносяться до площини ґратки анатазу. Розмір частинок титан (IV) оксиду, розрахований за формулою Селякова-Шерера, складає $30 \pm 5 \text{ нм}$.

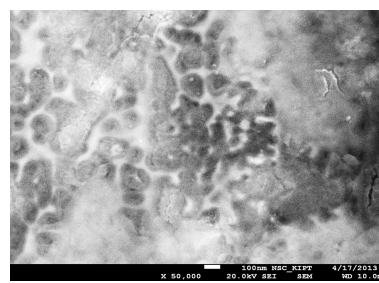
Однорідні та нанопоруваті покриття $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZnO}$ із вмістом цинку 0,5–1,1 мас. % і розміром пор менше 15 нм формуються методом анодного оксидування сплаву ВТ1-0 у гальваностатичному режимі з водного розчину дифосфату калію за густин струму $j = 0,5\text{--}1 \text{ А}/\text{дм}^2$, $U = 60 \text{ В}$. Підвищення густини струму до $1,5 \text{ А}/\text{дм}^2$ збільшує вміст цинку у поверхневому шарі до $\sim 2,6$ мас. %, а поверхні покриттів має більш розвинений дрібнокристалічний характер у порівнянні з Ti/TiO_2 (рис. 2, а).



а)



б)



в)

Рисунок 2 – Морфологія поверхні покриттів $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZnO}$ (а), $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZrO}_2$ (б, в), сформованих у дифосфатних (а, б) та сульфатних (в) розчинах

Зіставлення результатів СЕМ та ЕРС для матеріалів, одержаних електролізом з розчинів на основі КОН і $K_4P_2O_7$, свідчить про аналогічний характер поверхні покриттів, що можна пояснити приблизно однаковими значеннями pH розчинів (9,3 для КОН та 9,5 для $K_4P_2O_7$). Встановлено, що покритви, сформовані у лужному електроліті на основі КОН за густини струму $1,0 \text{ А/дм}^2$, мають порувату структуру з розміром пор 15–50 нм та вмістом цинку у поверхневому шарі $\sim 1,0 \text{ мас. \%}$, а застосування розчинів на основі $K_4P_2O_7$ за тих же умов дозволяє одержувати більш якісні осади: однорідні, рівномірні, дрібнокристалічні.

Дослідження топографії покриттів Ti/TiO_2 та $Ti/Ti_nO_m \cdot ZnO$ методом АСМ (рис. 3, а, б) довели, що матеріали відрізняються глобулярною структурою та згладженим рельєфом.

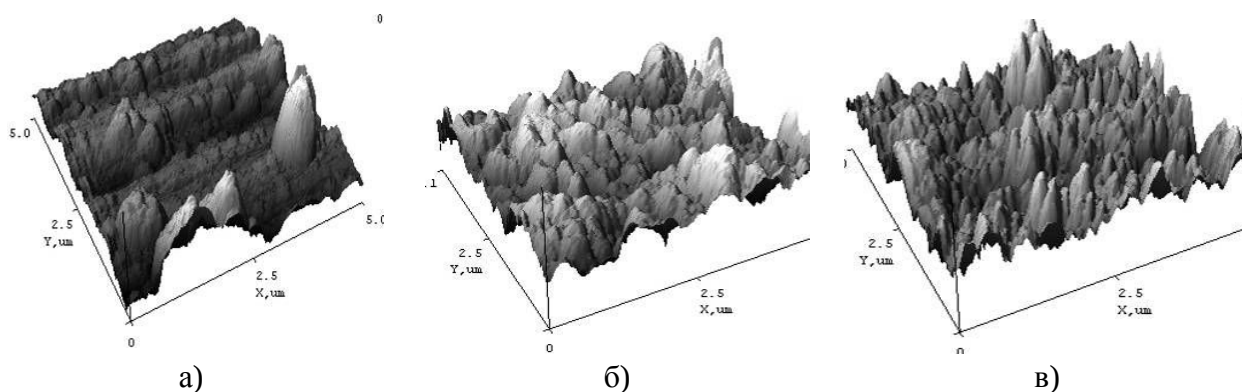


Рисунок 3 – 3D-карти поверхні покриттів Ti/TiO_2 (а), $Ti/Ti_nO_m \cdot ZnO$ (б) та $Ti/Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ (в), одержаних в 1М розчині $K_4P_2O_7$, після прожарювання. Вміст цинку 2,6 мас. %, цирконію – 2,1 мас. %, відповідно. Область сканування АСМ $5 \times 5 \text{ мкм}$

Агломерати зерен близькі за формою до сферичних та складаються з великої кількості зерен розміром до 100 нм. За умови термічної обробки за 450°C впродовж 4 год для виявлення структури анатазу розміри агломератів зменшуються до 200–400 нм, причому складаються з великої кількості гострих зерен із середнім розміром 80–100 нм, а поверхня стає більш рівномірною та шорсткуватою. Однією з причин змінення топографії поверхні є перехід титан (IV) оксиду з аморфної форми до структури анатазу.

Встановлено, що підвищення густини струму з 0,5 до $1,5 \text{ А/дм}^2$ також дає можливість збільшити вміст цирконію у складі покриттів $Ti/Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ до 2,1 мас. %. Зіставлення морфології таких матеріалів свідчить, що одержані за $j = 0,5\text{--}1 \text{ А/дм}^2$ поверхні мають нерівномірний поруватий характер, у той час, як покритви, синтезовані за $1,5 \text{ А/дм}^2$ мають більш рівномірний характер розподілу пор. Дані ЕРС дозволили встановити, що максимальний вміст цирконію 2,1 мас. % досягається за $j = 1,5 \text{ А/дм}^2$.

Виявлено, що покритви, сформовані у кислому електроліті на основі H_2SO_4 , мають порувату структуру з розміром пор 50–100 нм (рис. 2, б). Результати СЕМ покриттів $Ti/Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ після термічної обробки за 450°C свідчать про утворення на поверхні сплаву кристалів розміром до 2 мкм.

З лужного розчинів на основі $K_4P_2O_7$ у оксидний шар включається цирконію на порядок менше (0,15 мас. %), а поверхня вкрита кристалітами з розмірами до 1 мкм (рис. 2, в). Слід зауважити, що зсув pH у лужну область призводить до зменшення вмісту цирконію у покриттях. Така поведінка пояснюється кислотною природою оксидів цирконію, хімічна стійкість яких у лужному середовищі зменшується. Низький вміст домішок у покриттях пояснюється великим ступенем чистоти сплаву ВТ1-0.

Результати АСМ (рис. 3, в) виявили, що поверхня має дрібнокристалічну структуру з максимальним серед розглянутих матеріалів ступенем розвинення. Розкид за розмірами агломератів зерен складає 150–300 нм, а за висотою коливається від 100 до 500 нм. Термообробка матеріалів призводить до змінення рельєфу на глобулярний та більш рівномірний, розміри агломератів зменшуються до 140–200 нм, а розміри зерен залишаються у межах 80–100 нм. Розкид виступів та впадин за висотою також знижується у порівнянні з необробленим матеріалом. Причиною таких перетворень є перехід аморфної форми TiO_2 у кристалічний анатаз.

За результатами досліджень визначено кількісні склади розчинів та параметри процесів, які забезпечують осадження індивідуальних і допованих покриттів заданого складу на шамотні та металеві підкладки.

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень фотокаталітичної активності одержаних матеріалів у модельній реакції окиснення азобарвника МЖ за реакцією



У ряді досліджуваних систем ефективність каталізаторів змінюється із співвідношенням TiO_2 /шамот у просочувальному розчині та концентрацією

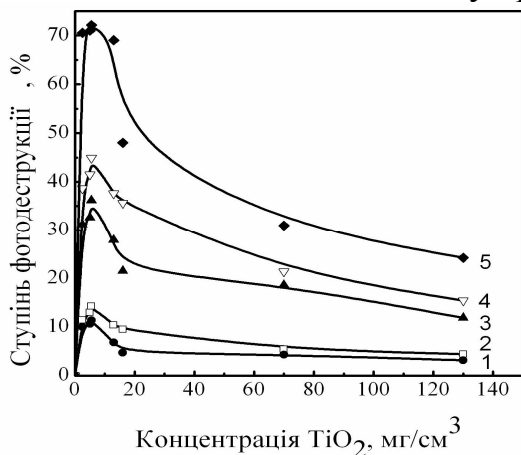


Рисунок 4 – Залежність ступеня фотокаталітичної деструкції МЖ від $C(TiO_2)$ на TiO_2 /шамот. $C_{МЖ}=0,02$ (5); 0,04 (4); 0,06 (3); 0,08 (2); 0,1 (1) г/дм³

титан (IV) оксиду у шарі каталізатора (рис. 4). Аналіз залежностей дає підстави стверджувати, що найбільш доцільним співвідношенням TiO_2 /шамот у розчині для просочування є $x = 0,018 \pm 0,002$, яке забезпечує адсорбцію активного шару на поверхні пор без зниження їх об'єму та поруватості. Найвищий ступінь фотодеструкції МЖ за температури 293 К за перші 24 хв окиснення для фотокаталізатора із вмістом титан (IV) оксиду 5,50 мг/см³ складає 72,10%. Подальше збільшення концентрації титан (IV) оксиду у складі каталізатору призводить до зниження фотокаталітичної

активності матеріалу внаслідок перекривання пор носія дисперсною фазою TiO_2 та зменшення питомої поверхні носія, а відтак – і зменшення площі контакту

інтермедіата з каталізатором. Як відомо, у якості окисника у процесі знешкодження токсикантів застосовують кисень повітря або пероксид водню. Дослідження впливу типу окисника показали, що підвищення концентрації H_2O_2 з 0,01 до 1,6 % об. дозволяє збільшити ступінь деструкції барвника у 5 разів (рис. 5).

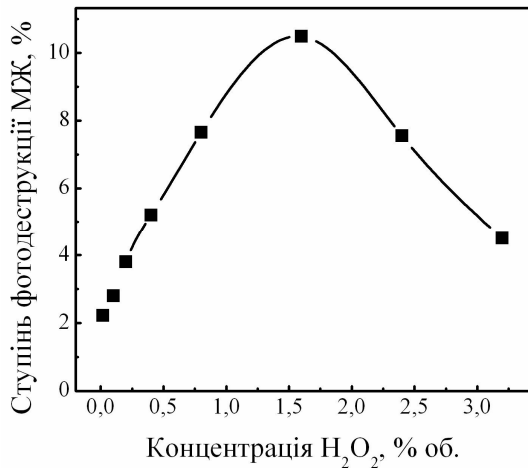


Рисунок 5 – Залежність ступеня фотокаталітичної деструкції МЖ від вмісту пероксиду водню. Умови процесу: $C_0=0,02$ г/дм³; рН 7; Т 298 К

реакції фотокаталітичного окиснення з процесом каталітичного окиснення барвників на відомих каталізаторах на основі TiO_2 з допуванням сріблом у кількості 5-20%, уявна енергія активації для якого складає 70-90 кДж/моль, свідчить про більш ефективний перебіг реакції саме під дією УФ-впромінювання.

Подальше підвищення концентрації H_2O_2 до 3,5% об. не призводить до зростання ступеня розкладання МЖ і раціональний вміст H_2O_2 у розчині складає 1,6 % об. Разом з тим, зіставлення результатів, одержаних з використанням кисню повітря вказує, що застосування O_2 дозволяє за рівний проміжок часу розкласти 75,10% МЖ у розчині, в той час, як за присутності пероксиду водню окиснюється лише 10,6% барвника.

За результатами досліджень визначено кінетичні параметри перебігу процесу на фотокаталізаторах різного складу (табл. 1).

Порівняння одержаних результатів для

Таблиця 1 – Кінетичні параметри процесу окиснення метилового жовтогогарячого на змішаних оксидних фотокаталізаторах

Температура, К	$\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZnO}$ з $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$		$\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZrO}_2$ з H_2SO_4	
	Константа швидкості $k_{\text{уявн}} \cdot 10^2$, хв ⁻¹	Енергія активації E_a , кДж/моль	Константа швидкості $k_{\text{уявн}} \cdot 10^2$, хв ⁻¹	Енергія активації E_a , кДж/моль
298	2,97	29,06	1,69	54,42
308	3,19		1,97	
323	3,37		2,21	
348	3,65		2,50	

У п'ятому розділі наведено результати експериментальних досліджень фотокаталітичної активності матеріалів у процесах деструкції фенолу, побудови феноменологічної моделі, яка відбиває взаємозв'язок чинників фотокаталітичного процесу на синергетичних контактних масах складу $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$), результати лабораторних тестів та дослідно-промислових випробувань результатів роботи.

Реакція окиснення фенолу під дією УФ-випромінювання на фотокаталізаторі перебігає за рівнянням



Результати визначення ступеня фотокаталітичної деструкції емітента X як в модельних, так і технологічних розчинах варійованої концентрації, від вмісту допанта M у фотокаталізаторі свідчать, що залежності $X = f(M)$ є нелінійними. Внаслідок багатофакторності встановлення їх вигляду з урахуванням фактора синергізму та кількісно обґрунтованої дискримінації допантів є наріжним каменем синтезу новітніх фотокаталітичних матеріалів. Головними чинниками, які впливають на швидкість фотокаталітичних реакцій, є природа реактантів (μ_p), в тому числі окисника (μ_{OX}), та їх початкові концентрації (c_i), природа допанта (μ_M) і його вміст (ω_M) в складі фотокаталізатора, температура (T) і тиск (p) реакційної суміші, питома площа поверхні каталізатора (S_k) та інтенсивність опромінення ($h\nu$). Саме в факторному просторі означених змінних реалізується гетерогенний фотокаталітичний процес, ефективність якого стосовно цільової реакції при фіксованому часі перетворення t можна надати оператором

$$X = f(\mu_p, c_i, \mu_M, \omega_M, T, p, S_k, h\nu \dots). \quad (3)$$

Інші кількісні характеристики процесу, такі як константи швидкості k_f і адсорбційної взаємодії K , фактор синергізму R та ін. є похідними від переліченого масиву змінних. Вплив геометричного чинника, який для гетерогенних перетворень є одним з найзначущих, внесок якого відтворено параметром S_k , можна стабілізувати, оскільки окремі серії фотокаталітичних матеріалів, створені за використаною технологією, є ізоморфними.

Якщо зафіксувати значення окремих чинників вектора (3) на заздалегідь визначеному рівні ($T, p, c_{OX}, S_k, h\nu, t$), за таких обмежень експериментальні залежності $X = f(M)$ на металоксидних контактних масах складу $(\text{Ti}/\text{mTi}_n\text{O}_m \cdot \text{pM}_x\text{O}_y) \forall M \in \{\text{Zn}, \text{Zr}\}$ можна надати феноменологічною моделлю фотокаталітичного окиснення, яку отримано за методом найменших квадратів, у формі

$$X = (a_0 - d \cdot c_i) \cdot (\omega_M)^b, \quad (4)$$

де X – максимальний ступінь фотокаталітичної деструкції; перший вираз в дужках – так званий параметр масштабу, який лінійно залежить від c_i – початкової концентрації реактантів; a_0 і d – коефіцієнти пропорційності; ω_M – вміст допанта в складі фотокаталізатора; b – параметр форми.

Побудована математична модель фотокаталітичного окиснення органічних токсикантів з урахуванням чинників, які впливають на швидкість фотокаталітичних реакцій (природи реактантів та їх початкові концентрації, природи допantu і його вмісту в складі фотокаталізатора) надала змогу зіставити експериментальні і розрахункові залежності фотокаталітичного перетворення розчинів фенолу у відповідності до природи матеріалів та вмісту

допанту (рис. 6). Для металоксидних каталізаторів концентрація допанту суттєво впливає на процес деструкції фенолу під дією УФ-випромінювання. Аналіз впливу вмісту цинку в складі покривів $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZnO}$, синтезованих з дифосфатного розчину, дозволив встановити, що найвищу активність виявляють контактні маси із вмістом Zn 2,6 мас. % для всього діапазону концентрацій розчинів фенолу (рис. 6, а). Зі зменшенням вмісту цинку у складі

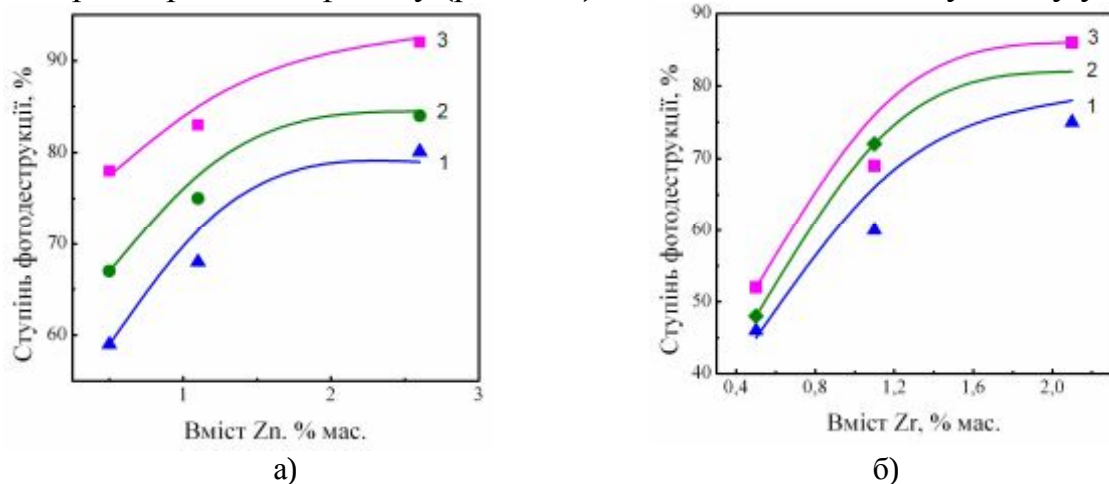


Рисунок 6 – Залежність ступеня фотокаталітичної деструкції фенолу з початковою концентрацією, г/дм³: 0,02 (3); 0,04 (2); 0,08 (1) від вмісту Zn (а) та Zr (б) у фотокаталізаторах $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZnO}$, $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZrO}_2$, відповідно; точки – експеримент, безперервна лінія – розрахунок згідно (4)

змішаного оксидного каталізатору знижується і його активність. Для фотокаталізаторів $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZrO}_2$ у всьому діапазоні концентрацій фенолу найвищий ступінь фотокаталітичної деструкції на рівні 46-87% зафіксовано на матеріалах із вмістом допанта 2,1 мас. % (рис. 6, б). Результати аналізу кінетичних залежностей дозволили встановити, що фактор синергізму для цинквмісних контактних мас складає 2,3, а для цирконійвмісних – 1,4-1,9, що свідчить про наявність спорідненості компонентів каталізатору (табл. 2).

Таблиця 2 – Результати тестування фотокаталітичної активності покривів у реакції окиснення фенолу

Склад покривів	Склад електроліту			Ступінь фото-деструкції, %	Фактор синергізму
	H ₂ SO ₄	K ₄ P ₂ O ₇	Вміст допанту, г/дм ³		
Ti/Ti _n O _m · ZnO	–	1 M	40	94,90	2,3
Ti/Ti _n O _m · ZrO ₂	0,5 M	–	10	59,00	1,9
Ti/Ti _n O _m · ZrO ₂	–	1 M	10	53,92	1,4
Ti/TiO ₂	0,5 M	–	–	28,00	–
Ti/TiO ₂	–	1M	–	51,11	–
Zn/ZnO	–	1 M	–	46	–
Zr/ZrO ₂	0,5 M	–	–	24,10	–
Zr/ZrO ₂	–	1M	–	18,00	–

Результати досліджень закономірностей і особливостей формування покривів $\text{TiO}_2/\text{шамот}$, $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZnO}$, $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{ZrO}_2$ на металевих та неметалевих носіях дали змогу запропонувати схеми одержання матеріалів заданого складу і призначення (рис. 7).

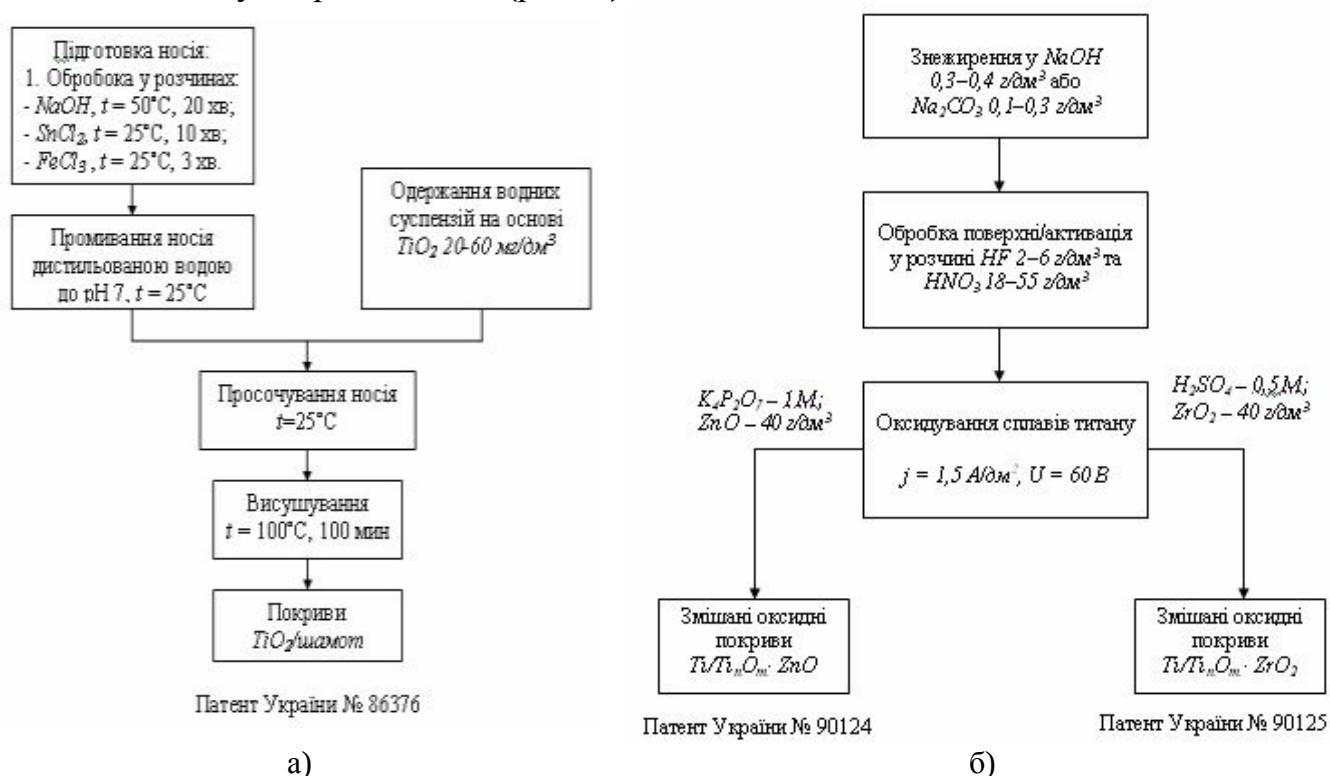


Рисунок 7 – Блок-схеми синтезу покриттів складу $\text{TiO}_2/\text{шамот}$ (а) та змішаних оксидних покриттів (б)

Запропоновано принципову технологічну схему очищення стічних вод від фенолу (рис. 8).

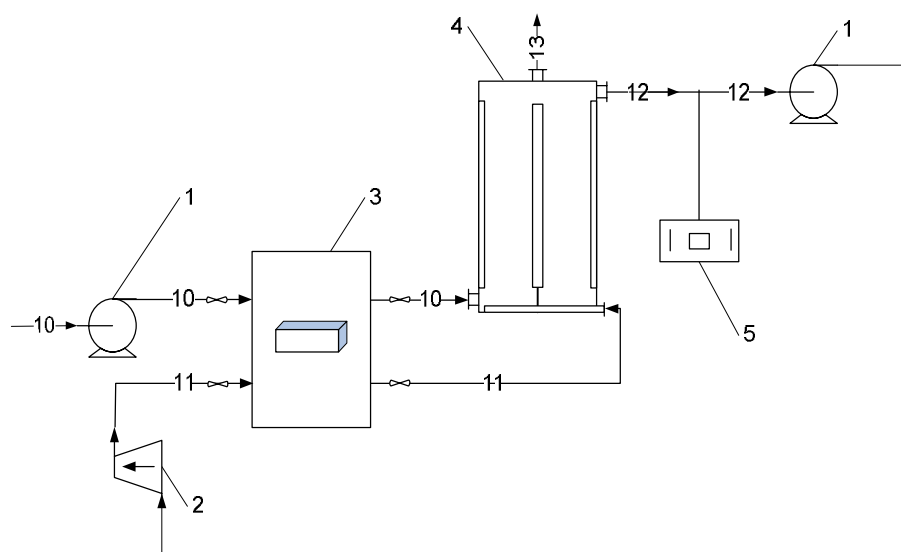


Рисунок 8 – Принципова схема пілотної установки знешкодження фенолу у стічних водах виробництв: 1 – відцентровий насос; 2 – компресор; 3 – витратомір; 4 – реактор з фотоелементом і лампою; 5 – пробовідбірник. Технологічні потоки: 10 – забруднені стічні води підприємства; 11 – стиснене повітря; 12 – очищені стічні води; 13 – вихідні гази

Економічні показники, розраховані за результатами дослідно-промислових випробувань запропонованої технології очищення стічних вод від фенолу обсягом 120 т/рік свідчать, що її впровадження дозволяє запобігти скиданню фенолу зі стічними водами у навколишнє середовище з розрахунковим періодом окупності 3 роки. Порівняно з відомою промисловою технологією очищення фенолвмісних стічних вод паро-повітряним методом, фотокаталітичне окиснення на каталізаторах запропонованого складу є енергозберігаючим і за техніко-економічними показниками економічно більш ефективним, оскільки не потребує використання підвищених температур та тисків.

У додатках наведено акти випробувань розроблених матеріалів і технологій на Харківському лакофарбовому заводі «Червоний хімік» і впроваджень на кафедрі фізичної хімії НТУ «ХП».

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу з розробки технології покриттів титан (IV) оксидом на металевих і неметалевих носіях та композитів з підвищеною фотокаталітичною активністю на підставі гіпотези про синергетичний вплив структуротвірних компонентів і взаємозв'язку функціональних властивостей матеріалів та їх структурних характеристик.

1. Експериментально визначено взаємозв'язок умов синтезу титан (IV) оксиду на металевих і керамічних носіях зі структурними параметрами одержуваних покриттів. Встановлено оптимальні параметри проведення процесів синтезу титан (IV) оксиду на шамотному носії, що дозволяють одержувати рівномірні за складом та розподілом по поверхні покриття з високими показниками поруватості (46–66%) та сумарного питомого об'єму пор (0,88–2,14 см³/г). Доведено, що перебіг процесу анодного оксидування за густини струму 1,5 А/дм² та напрузі 60 В дозволяє одержувати оксидні покритви складу Ti/TiO₂ та змішані оксидні покритви із допущенням ZnO, ZrO₂.

2. Обґрунтовано метод створення композитів Ti/Ti_nO_m · M_xO_y (M = Zn, Zr) методом анодного оксидування сплаву ВТ1-0 з електролітів на основі сульфатної кислоти та дифосфату калію, що дозволяє одержувати покритви із вмістом цинку 0,5–2,6 мас. % та цирконію 0,5–2,1 мас. % і розміром пір до 100 нм. Експериментально визначено, що матеріали проявляють у 2–4 рази вищу в порівнянні з індивідуальними оксидами фотокаталітичну активність за рахунок фактору синергизму, що складає 1,9–2,3 у процесі фотокаталітичного окиснення водних розчинів азобарвника метилового жовтогогарячого та фенолу.

3. Доведено, що структурні параметри і морфологія поверхні покриттів TiO₂/шамот, Ti/Ti_nO_m · M_xO_y (M = Zn, Zr) корелюють з фотокаталітичною активністю у модельній реакції окиснення метилового жовтогогарячого, а найвищий ступінь фотодеструкції виявляють покритви з порами розміром 30–50 нм.

4. Встановлено, що квантова ефективність процесу фотокаталітичного окиснення на каталізаторах складу $\text{TiO}_2/\text{шамот}$, $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$) сягає 13; 11,8 та 10,7%, відповідно, що перевищує показники для промислового порошкового фотокаталізатору Degussa P25 у аналогічних реакціях.

5. Розроблено феноменологічну модель, яка відбиває взаємозв'язок ступеню фотокаталітичного перетворення техногенних емітентів з вмістом і природою каталітичних матеріалів у складі синергетичних контактних мас $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$), що дає змогу прогнозування можливості застосування фотокаталізаторів з необхідною сукупністю властивостей, вмістом допантів у екотехнологіях.

6. На підставі визначених кінетичних та технологічних параметрів розроблено технологічні схеми виготовлення контактних мас на носіях різної природи та технології знешкодження фенолвмісних стічних вод шляхом фотокаталітичного окиснення киснем повітря під дією УФ-випромінювання. За результатами дослідно-промислових випробувань технології очищення фенолвмісних стічних вод періодичної дії впродовж 120 діб на Харківському лакофарбовому заводі “Червоний хімік” встановлено підвищення ступеня деструкції фенолу з 83 до 99%, а за ХСК – з 70 до 95%.

7. Результати досліджень впроваджені у промисловість на ПАТ ХЛФЗ “Червоний хімік” та у навчальний процес кафедри фізичної хімії НТУ “ХП”.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Быканова В.В. Технологические аспекты применения фотокатализаторов в производстве / В.В. Быканова, П.А. Козуб, В.И. Булавин, С.И. Козуб // Интегрированные технологии та энергосбережения. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. – № 4. – С. 151–156.

Здобувачем проаналізовано сучасний стан і перспективи розвитку фотокаталітичних технологій.

2. Быканова В.В. Фотокаталитические процессы как основа энерго- и ресурсосберегающих технологий / В.В. Быканова, П.А. Козуб, В.И. Булавин, С.И. Козуб // Наукові праці. – Одеса: ОНАХТ, 2012. – Т. 2, вип. 41. – С. 34–36.

Здобувачем обґрунтовано застосування фотокаталізаторів у технологіях очищення стічних вод від фенолу.

3. Быканова В.В. Фотокаталитические свойства пленок оксида титана (IV) в средах различной кислотности / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – Киев: Институт газа НАНУ, 2013. – № 6. – С. 50–54.

Здобувачем досліджено особливості застосування фотокаталізаторів $\text{TiO}_2/\text{шамот}$ у середовищах різної кислотності.

4. Быканова В.В. Синтез и фотокаталитические свойства покрытий $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m\text{-ZrO}_2$ / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь // Вісник Національного технічного університету “ХП”. – Харків: НТУ «ХПИ», 2014. – № 27 (1070). – С. 13–20.

Здобувачем експериментально визначені особливості одержання змішаних оксидних покриттів $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m\text{-ZrO}_2$.

5. Быканова В.В. Фотокатализаторы на основе оксида циркония для очистки органосодержащих сточных вод / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь // Хімічна промисловість України. – Київ: ДІА, 2014. – № 2. – С. 58–63.

Здобувачем досліджено фотокаталітичну активність покривів на основі цирконій (IV) оксиду.

6. Быканова В. Коррозійно-електрохімічні властивості оксидних покриттів на сплавах алюмінію і титану / М. Сахненко, М. Ведь, М. Майба, В. Биканова, С. Зюбанова, Д. Андрощук // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАН України, 2014. – Спецвипуск № 10. – С. 250 – 254.

Здобувачем досліджено вплив складу покривів на фотокаталітичні властивості та корозійну тривкість у агресивних середовищах.

7. Bykanova V.V. Characterization and photocatalytic activity of $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{Zr}_x\text{O}_y$ coatings for azo-dye degradation / V.V. Bykanova, N.D. Sakhnenko, M.V. Ved // Functional Materials. – Kharkov: Institute for Single Crystals, 2014. – V. 21, № 4. – P. 492–497.

Здобувачем визначено параметри реакції окиснення метилового жовтого фарбачого під дією УФ-випромінювання на покриттях $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{Zr}_x\text{O}_y$.

8. Быканова В.В. Электрохимический синтез фотокаталитических материалов на основе смешанных оксидов $\text{TiO}_2 \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ / В.В. Быканова, М.В. Майба, В.В. Герасимова, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко // Нанотехнологии: наука и производство. – Москва: НГТУ “МИСиС”, 2014. – Т. 4, № 31. – С. 59–61.

Здобувачем визначені закономірності одержання змішаних оксидних покриттів складу $\text{TiO}_2 \cdot \text{M}_x\text{O}_y$.

9. Быканова В.В. Фотокатализаторы на основе покрытий смешанными оксидами для очистки сточных вод / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, М.В. Майба, Д.С. Андрощук // Экология и промышленность. – Харьков: ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», 2014. – № 3. – С. 38 – 41.

Здобувачем досліджено фотокаталітичну активність змішаних оксидних покриттів на основі титан (IV) оксиду в очищенні стічних вод

10. Быканова В.В. Синтез пленок титан (IV) оксида с фотокаталитическими свойствами / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь // Нанотехнологии: наука и производство. – Москва: НГТУ “МИСиС”, 2015. – Т. 1, № 33. – С. 53–65.

Здобувачем досліджено морфологію та структурні характеристики покриттів TiO_2 /шамот залежно від параметрів процесу синтезу.

11. Bykanova V. Characterization and photocatalytic activity of $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{Zr}_x\text{O}_y$ coatings for azo-dye degradation / V. Bykanova, N. Sakhnenko, M. Ved, K. Nikiforow // Open Chemistry. – Poland: De Gruyter Open. – 2015. – V. 13, № 1. – P. 614–619.

Здобувачем досліджено вплив допанта на склад, морфологію та ефективність фотокаталітичного окиснення органічних токсикантів.

12. Пат. 86376 Україна, МПК В01J 21/06. Спосіб одержання фотокаталітично активного матеріалу на керамічному поруватому носії / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Биканова В.В.; заявник та власник патенту НТУ “ХП”. – № u 201308711; заявл. 11.07.2013; опубл. 25.12.2013. Бюл. № 24.

Здобувачем запропоновано нанесення активного компоненту на шамотний поруватий носій.

13. Пат. 90124 Україна, МПК C25D 11/00. Спосіб формування покриттів ZnO/TiO_2 на сплавах титану / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Биканова В.В.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № у 201315177; заявл. 24.12.2013; опубл. 12.05.2014. Бюл. № 9.

Здобувачем визначено оптимальний склад фотокаталітичного шару.

14. Пат. 90125 Україна, МПК C25D 11/00. Спосіб формування фотокаталітично активних плівок $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ на сплавах титану / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Биканова В.В.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № у 201315178; заявл. 24.12.2013; опубл. 12.05.2014. Бюл. № 9.

Здобувачем обґрунтовано використання методу анодного окиснення та гальваностатичного режиму.

15. Пат. 90318 Україна, МПК C25D 11/00. Спосіб формування плівок $\text{Ti}_n\text{O}_m\text{-SnO}_x$ на сплавах титану / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Майба М.В., Биканова В.В., Ярошок Т.П.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № у 201313086; заявл. 11.11.2013; опубл. 26.05.2014. Бюл. № 10.

Здобувачем визначено оптимальне співвідношення компонентів у складі фотокаталізатору.

16. Пат. 95918 Україна, МПК C25D 11/00. Електроліт для формування SnO_x -вмісних функціональних покриттів на вентиляльних металах / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Майба М.В., Биканова В.В., Ярошок Т.П., Герасимова В.В.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № у 201408399; заявл. 23.07.2014; опубл. 12.01.2015. Бюл. № 1.

Здобувачем запропоновано і відпрацьовано склад електроліту, обґрунтовано співвідношення компонентів у розчині.

17. Бутова В.В. (Биканова В.В.) Основные направления промышленного применения фотокатализа / В.В. Бутова (В.В. Биканова), П.А. Козуб, В.И. Булавин / Хімічні проблеми сьогодення: Шоста Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 12–15 березня 2012 р.: тези доп. – Донецьк, 2012. – С. 117.

Здобувачем визначено основні напрямки застосування фотокаталізу для очищення стічних вод.

18. Бутова В. (Биканова В.) Соединения поливалентных металлов как фотокатализаторы промышленно важных процессов / В. Бутова (В. Биканова) / X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17–19 квітня 2012 р.: тези доп. – Харків, 2012. – С. 41.

Здобувачем обґрунтовано вибір та методи одержання фотокаталітично активних матеріалів.

19. Биканова В.В. Возможности применения цирконий (IV) диоксида в фотокатализе / В.В. Биканова, П.А. Козуб, В.И. Булавин, С.И. Козуб / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XX Міжнародна науково-практична конференція, 15–17 травня 2012 р.: тези доп. – Харків, 2012. – Ч. II. – С. 245.

Здобувачем визначено фотокаталітична активність цирконій (IV) оксиду у модельній реакції окиснення азобарвника метилового жовтогогарячого.

20. Биканова В.В. Нанокатализаторы на основе цирконий (IV) диоксида / В.В. Биканова, П.А. Козуб, В.И. Булавин / Современные проблемы нанокатализа: Симпозиум с международным участием, 24–28 сентября 2012 г.: тезисы докл. – Ужгород, 2012. – С. 136.

Здобувачем синтезовано покритви цирконій (IV) оксидом.

21. Быканова В.В. Фотокаталитическая очистка сточных вод от органических примесей / В.В. Быканова, П.А. Козуб, В.И. Булавин / Техническая химия. От теории к практике: III Международная конференция, 15–19 октября 2012 г.: тезисы докл. – Пермь, 2012. – С. 48 – 51.

Здобувачем визначено фотокаталітичну активність титан (IV) оксиду при окисненні метилового жовтогарячого під дією УФ-випромінювання.

22. Быканова В.В. Получение фотокаталитически активных материалов на основе титан (IV) оксида / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, В.В. Герасимова / Хімічні проблеми сьогодення: Сьома Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 11 – 14 березня 2013 р.: тези доп. – Донецьк: 2013. – С. 111.

Здобувачем визначено фотокаталітичну активність контактних мас складу TiO_2 /шамот.

23. Быканова В.В. Синтез пленок на основе титан (IV) оксида / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь / Хімія та сучасні технології: VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 24–26 квітня 2013 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2013. – Т. 1. – С. 226 – 227.

Здобувачем відпрацьовано параметри синтезу покривів TiO_2 /шамот.

24. Bykanova V.V. Synthesis of Zirconium (IV) Oxide Thin Films on Various Substrates / V.V. Bykanova, N.D. Sakhnenko, N.N. Proskurin, M.V. Ved / Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XIV Міжнародна конференція, 20–25 травня 2013 р.: тези доп. – Івано-Франківськ, 2013. – С. 102.

Здобувачем визначено вплив матеріалу носія на морфологію та склад покривів на основі цирконій (IV) оксиду.

25. Быканова В.В. Исследование фотокаталитических свойств покрытий титан (IV) оксидом / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXI Міжнародна науково-практична конференція, 29–31 травня 2013 р.: тези доп. – Харків, 2013. – Ч. II. – С. 251.

Здобувачем встановлено і проаналізовано фотокаталітичні властивості покривів TiO_2 /шамот.

26. Быканова В.В. Катализаторы на основе d-металлов для очистки сточных вод и нейтрализации газовых выбросов / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, М.А. Глушкова / Казантип-Эко-2012. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: XXI Международная научно-практическая конференция, 3–7 июня 2012 г.: тезисы докл. – Щелкино, 2013. – С. 136 – 140.

Здобувачем визначено параметри синтезу титан- та цирконійоксидних покривів для дослідження їх фотокаталітичних властивостей.

27. Быканова В.В. Формирование металлоксидных покрытий с фотокаталитической активностью на сплавах титана / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь / Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: VI Міжнародна науково-технічна конференція, 9–13 березня, 2013 р.: тези доп. – Одеса, 2013. – Т. 1. – С. 35 – 36.

Здобувачем запропоновано і опрацьовано склади розчинів та параметри синтезу покривів сплавів титану з фотокаталітичними властивостями.

28. Биканова В.В. Дослідження процесів формування змішаних Sn-вмісних оксидних покриттів на вентиляльних металах у мікродуговому режимі / В.В. Биканова, В.В. Герасимова, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь / Хімічні проблеми сьогодення: Восьма Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 17–20 березня 2014 р.: тези доп. – Донецьк, 2014. – С. 112.

Здобувачем запропоновано склад і відпрацьовано електроліти для осадження змішаних оксидних покривів.

29. Быканова В.В. Электрохимический синтез фотокаталитических материалов на основе смешанных оксидов $TiO_2 \cdot M_xO_y$ / В.В. Быканова, М.В. Майба, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко / Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: II Международная конференция молодых ученых, 21–24 апреля 2014 г.: тезисы докл. – Энгельс, 2014. – Т. 1. – С. 251 – 256.

Здобувачем встановлено особливості та параметри синтезу покривів $TiO_2 \cdot M_xO_y$.

30. Биканова В.В. Дослідження процесу формування SnO_2 -вмісних шарів на вентиляльних металах в мікродуговому режимі / В.В. Биканова, В.В. Герасимова, М.Д. Сахненко, М.В. Майба / Хімічні каразинські читання–2014: VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 22–24 квітня 2014 р.: тези доп. Харків, 2014. – С. 229 – 230.

Здобувачем визначено фотокаталітичну активність змішаних оксидних покривів у фотокаталітичному окисненні метилового жовтогогарячого.

31. Биканова В.В. Металоксидні системи із вмістом перехідних та розсіяних елементів для охорони довкілля / В.В. Биканова, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок / Сучасні технології у промисловому виробництві: III Всеукраїнська міжвузівська науково-практична конференція, 22–25 квітня 2014 р.: тези доп. – Суми, 2014. – Ч. 2. – С. 125 – 126.

Здобувачем проаналізовано фотокаталітичні властивості покривів $TiO_2 \cdot M_xO_y$ ($M = Zn, Zr$) у реакціях знешкодженням органічних токсикантів.

32. Быканова В.В. Титан- и цирконийсодержащие фотокатализаторы для очистки сточных вод / В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь / XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7–11 вересня 2014 р.: тези доп. – Одеса, 2014. – С. 117.

Здобувачем визначено вплив складу та морфології поверхні покривів $TiO_2 \cdot M_xO_y$ ($M = Zn, Zr$) на перебіг фотокаталітичного окиснення фенолу.

АНОТАЦІЇ

Биканова В.В. Фотокаталітичні покриття змішаними оксидами на основі титан (IV) оксиду для екотехнологій. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2015 р.

Дисертацію присвячено удосконаленню технології фотокаталітичних покривів змішаними оксидами на основі титан (IV) оксиду для одержання матеріалів з синергетичним ефектом для очищення стічних вод від органічних токсикантів. Експериментально встановлено оптимальні параметри проведення процесів синтезу титан (IV) оксиду на шамотному носії, що дозволяють

одержувати рівномірні за складом та розподілом по поверхні покриття з високими показниками поруватості (46–66%) та сумарним питомим об'ємом пор (0,88–2,14 см³/г); визначено, що анодне окисдування за густини струму 1,5 А/дм² та напрузі 60 В дозволяє одержувати оксидні покритви складу Ti/TiO₂ та змішані оксидні покритви із допущанням ZnO, ZrO₂ з вмістом цинку 0,5–2,6 мас. % та цирконію 0,5–2,1 мас. % та розміром пор до 100 нм. Експериментальні дослідження довели, що матеріали проявляють у 2–4 рази вищу фотокаталітичну активність у порівнянні з індивідуальними оксидами за рахунок виявлення фактору синергизму, що складає 1,9–2,3 у процесі фотокаталітичного окиснення водних розчинів азобарвника метилового жовтогарячого та фенолу. На підставі визначених кінетичних та технологічних параметрів розроблено принципові схеми виготовлення контактних мас на носіях різної природи та технології знешкодження фенолвмісних стічних вод шляхом фотокаталітичного окиснення киснем повітря під дією УФ-випромінювання.

Ключові слова: технологія, фотокаталітичне окиснення, каталізатори, титан (IV) оксид, змішані оксиди, каталітична активність, синергетичні покритви.

Быканова В.В. Фотокаталитические покрытия смешанными оксидами на основе титан (IV) оксида для экотехнологий. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2015.

Диссертация посвящена усовершенствованию технологии фотокаталитических покрытий смешанными оксидами на основе титан (IV) оксида для получения материалов с синергетическим эффектом для очистки сточных вод от органических токсикантов. На основании анализа взаимосвязи условий синтеза титан (IV) оксида на металлических и керамических носителях со структурными параметрами получаемых покрытий установлены оптимальные параметры процессов нанесения титан (IV) оксида на шамотный носитель, позволяющие получать равномерные по составу и распределением по поверхности покрытия с высокими показателями пористости (46–66%) и суммарного удельного объема пор (0,88–2,14 см³/г). Определено, что проведение анодного окислирования при плотности тока 1,5 А/дм² и напряжении 60 В позволяет получать оксидные покрытия состава Ti/TiO₂ и смешанные оксидные покрытия с допированием ZnO, ZrO₂ и содержанием цинка 0,5–2,6 масс. % и циркония 0,5–2,1 масс. % и размером пор до 100 нм. Экспериментальные исследования показали, что за счет проявления фактора синергизма, который равен 1,9–2,3 материалы проявляют в 2–4 раза более высокую по сравнению с индивидуальными оксидами фотокаталитическую активность в процессе фотокаталитического окисления водных растворов азокрасителя метилового оранжевого и фенола. что превышает показатели для промышленного порошкового фотокатализатора Degussa P25 в аналогичных реакциях. Экспериментальные исследования показали, что структурные параметры и морфология покрытий TiO₂/шамот, Ti/Ti_nO_m · M_xO_y (M = Zn, Zr) коррелируют с фотокаталитической активностью в модельной реакции окисления метилового оранжевого, а наивысшую степень фотокаталитической деструкции проявляют покрытия с размером пор 30–50 нм. На основании

расчетных данных установлено, что квантовая эффективность процесса фотокаталитического окисления на катализаторах состава $\text{TiO}_2/\text{шамот}$, $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$) достигает 13; 11,8 и 10,7%, соответственно, что превышает показатели для промышленного порошкового фотокатализатора Degussa P25 в аналогичных реакциях. На основании установленных кинетических закономерностей и технологических параметров разработаны принципиальные схемы изготовления контактных масс на носителях различной природы и технологии обезвреживания фенолсодержащих сточных вод путем фотокаталитического окисления кислородом воздуха под действием УФ-излучения. Промышленные испытания технологии очистки фенолсодержащих сточных вод в реакторе периодического действия в течение 120 суток на Харьковском лакокрасочном заводе “Красный химик” позволили установить повышение степени деструкции фенола от 83 до 99%, а по ХПК – с 70 до 95%. Разработанная по результатам исследования феноменологическая модель позволила установить взаимосвязь степени фотокаталитического превращения техногенных эмитентов с содержанием и природой каталитических материалов в составе контактных масс $\text{Ti}/\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Zr}$).

Ключевые слова: технология, фотокаталитическое окисление, катализаторы, титан (IV) оксид, смешанные оксиды, каталитическая активность, синергетические покрытия.

Bykanova V.V. Photocatalytic Coatings Mixed Oxides Based on Titanium (IV) Oxide for Ecotechnology. Manuscript.

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in specialty 05.17.01 – Technology of Inorganic Substances. – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2015.

Dissertation is devoted to the improvement of the technology of photocatalytic coatings on the basis of mixed oxides of titanium (IV) oxide to produce materials with synergistic effect for wastewater treatment of organic toxicants. Based on the analysis of the relationship of the synthesis conditions, titanium (IV) oxide to metal and ceramic media with structural parameters of the coatings obtained optimum parameters of the process of synthesis of titanium (IV) oxide fireclay carrier, allowing to obtain a uniform composition and distribution over the surface of coatings with high porosity (46-66%) and the total pore volume resistivity ($0,88-2,14 \text{ cm}^3/\text{g}$); it is determined that the process flow of anodic oxidation at a current density of $1,5 \text{ A}/\text{dm}^2$ and a voltage of 60 V allows to obtain oxide covers the composition of Ti/TiO_2 and mixed oxide coatings doped ZnO , ZrO_2 and zinc content of 0,5-2,6 wt. % and zirconium 0,5-2,1 wt. %. and a pore size of 100 nm. Experimental studies have shown that the materials exhibit enhanced photocatalytic activity compared to the individual oxides in 2-4 times due to the existence of a synergistic effect on the level of 1,9-2,3 during the photocatalytic oxidation of aqueous solutions of methyl orange azo dye and phenol. which is higher than for industrial powder photocatalyst Degussa P25 in similar reactions. Based on the determination of kinetic parameters and process concepts are developed mass production of contact in a variety of nature and technology fenolvmsnih disposal of wastewater by photocatalytic oxidation by atmospheric oxygen under the influence of UV radiation.

Key words: technology, fotocatalytic oxidation, catalysts, titanium (IV) oxide, mixed oxides. catalytic activity, synergistic coatings.

Підписано до друку 07.09.2015 р. Формат 60х90 1/16.

Папір офсетний. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9.

Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Замовлення № 028264

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
