

C3-6	1,26	63	Co ₂ O ₃ - 10.0	-	-	27	Зелений насиче- ний	Зелений	Зелений, насичений
------	------	----	--	---	---	----	---------------------------	---------	-----------------------

У таблиці представлено розроблені склади шихт з використанням гальванічних шламів. з яких видно, що при шихтуванні синіх та зелених складів досягається майже 100 % економія дорогого та дефіцитного оксиду хрому(III), а також 50 % економія оксиду кобальту (II).

Для коричневих та вохристих досягається значна економія чистих оксидів заліза (III) та алюмінію.

Список літератури: 1. Пат. 30992А, Україна, МКІ 6 С 03С 1/04. Неорганічний пігмент синьо-зеленого кольору / [Іванюк О.В., Астрелін І.М., Супрунчук В.Л]; заявник та патентовласник НТУУ «КПІ». – № 98063364; заявл 26.06.98; опубл.15.12.2000, Бюл. № 7-П. 2. Иванюк Е.В Синие-зеленые неорганические пигменты, синтезированные с использованием отходов гальванических производств / Е.В. Иванюк, И.М. Астрелин, В.И. Супрунчук // ЖПХ. – 1999. – Т. 72, Вып. 9. – С. 1429 – 1432. 3. Резницкий Л.А. Энергии предпочтения ионів и теплоты образования шпинелей / Л.А. Резницкий // Вестник МГУ. – 1977. – Т. 18. – № 1. – С. 66 – 77.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК: 66. 094. 37

Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, **П.А. КОЗУБ**, канд. техн. наук,
А.А. ЛАВРЕНКО, канд. техн. наук, **А.М. СИНИЦКАЯ**, канд. техн. наук,
Д.Н. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, **Л.Н. БОНДАРЕНКО**, НТУ «ХПІ»

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПРИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

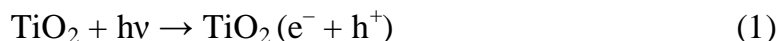
Досліджено зміну рН, ОВП та електропровідності розчинів з плином часу для вивчення фотокаталітичних процесів. Установлено, що внесення фотокаталізатора TiO₂ сприяє утворенню пероксочасток у водяному розчині, ультрафіолетове випромінювання прискорює цей процес, що підтверджує перспективність даного методу досліджень.

Change pH, ORP and electroconductivity solutions was investigated for studying photocatalytic processes. Entering of photocatalyst TiO₂ promotes occurrence of peroxide of hydrogen in a water solution and ultraviolet radiation accelerates this process was determined. Confirms perspectivity of the given method of researches was confirmed.

В решении актуальных вопросов современности, таких как очистка атмосферы и природных вод от загрязняющих веществ естественного и техногенного происхождения, искусственный фотосинтез, разработка способов запасания энергии солнечного света и фотохимического разложения воды, применяют гетерогенный фотокатализ на полупроводниковых материалах [1 – 2].

Среди наиболее известных полупроводников в качестве фотокатализатора нашел широкое применение диоксид титана с кристаллической модификацией анатаза [3 – 4].

Электронная структура TiO_2 с образованием зон валентности и проводимости обуславливает его каталитические свойства. В объеме частицы этого полупроводника при поглощении кванта света образуются свободный электрон (e^-) и электронная дырка (h^+), которые рекомбинируют и мигрируют, а также заполняют дефектные центры кристаллической решетки.



Захваченные поверхностью электрон и дырка являются вполне конкретными химическими частицами. Они чрезвычайно реакционноспособны, поэтому на поверхности TiO_2 могут быть окислены практически любые органические соединения до CO_2 и H_2O , а также CO , NO_x , H_2S , NH_3 до простейших веществ.

Однако, кроме оксида титана существуют другие фотокатализаторы, которые могут обладать и лучшими свойствами, но они пока еще неизвестны или плохо изучены.

Причиной плохой изученности является сложность самого процесса, заключающаяся в том, что фотогенерирование электрических зарядов в системе фотокатализатор – адсорбат (который зачастую состоит из окислителя и адсорбируемого вещества) находится в динамическом равновесии с их миграцией и рекомбинацией. Эффективность переноса электронов в данной системе определяется относительным положением валентной зоны, зоны проводимости катализатора и величиной окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) адсорбата.

Было установлено, что в широком интервале рН значение ОВП восстановления фотогенерированных дырок выше ОВП окисления воды, гидро-

кисильных ионов и большинства органических соединений, что дает термодинамическую возможность протекания процесса фотокатализа [1, 3, 4].

Основными окисляющими соединениями в гетерогенных каталитических реакциях являются гидроксильные, пероксидные и гидропероксидные радикалы, что характерно и для гомогенных каталитических водоочистных систем [5]. Однако скорость фотокаталитического гетерогенного процесса зависит также и от удельной поверхности катализатора, природы активных центров и других параметров системы, таких как глубина проникновения действующего света, а в случае применения амфотерных фотокатализаторов, таких как TiO_2 – от кислотно-основного равновесия системы.

В связи со сложностью всех этих процессов и быстротой протекания ионных взаимодействий требуется разработка специального подхода к изучению кинетики и механизма взаимодействия катализатора с составляющими водного раствора. В основу его был положен метод изучения фотокаталитических свойств, основанный на одновременных замерах ОВП, рН и электропроводности.

Одновременные замеры и сопоставление этих величин позволяет получить представление об окислительно-восстановительных процессах (ОВП), установить участие ионов водорода в химическом процессе (рН), определить возникновение или исчезновение других ионов.

Для возможности сравнения полученных результатов с результатами других исследований в качестве образца для отработки технологии был выбран анатаз, а в качестве эталонного раствора была рассмотрена дистиллированная вода.

На рис. 1 представлено изменение электрохимических характеристик воды и раствора пероксида водорода при перемешивании и воздействии ультрафиолета и без такого воздействия.

Установлено, что при перемешивании раствора в течение 60 мин. значение рН снижалось до 5,6 (кривая 2, рис. 1 а) в то время как при воздействии ультрафиолетовых лучей в тот же промежуток времени это значение уменьшилось до 5,0 (кривая 5, рис. 1 а). Подкисление воды при перемешивании можно объяснить захватом кислорода и его дальнейшим взаимодействием с водой, этот процесс усиливается при ультрафиолетовом (УФ) облучении.

ОВП для эталонного раствора равен 150 mV (кривая 1, рис.1 б), при перемешивании он увеличивается до 200 mV (кривая 2, рис. 1 б), а при воздействии УФ значение ОВП увеличивается приблизительно до 300 mV, что

близко к значениям ОВП для раствора перекиси водорода (кривые 3, 4). Электропроводность раствора без воздействия УФ не превышает 0,1 мS (кривые 1, 2, рис. 1 в), а при воздействии УФ за счет появления заряженных частиц (кривая 5, рис. 1 в) возрастает от 0 до 0,22 мS.

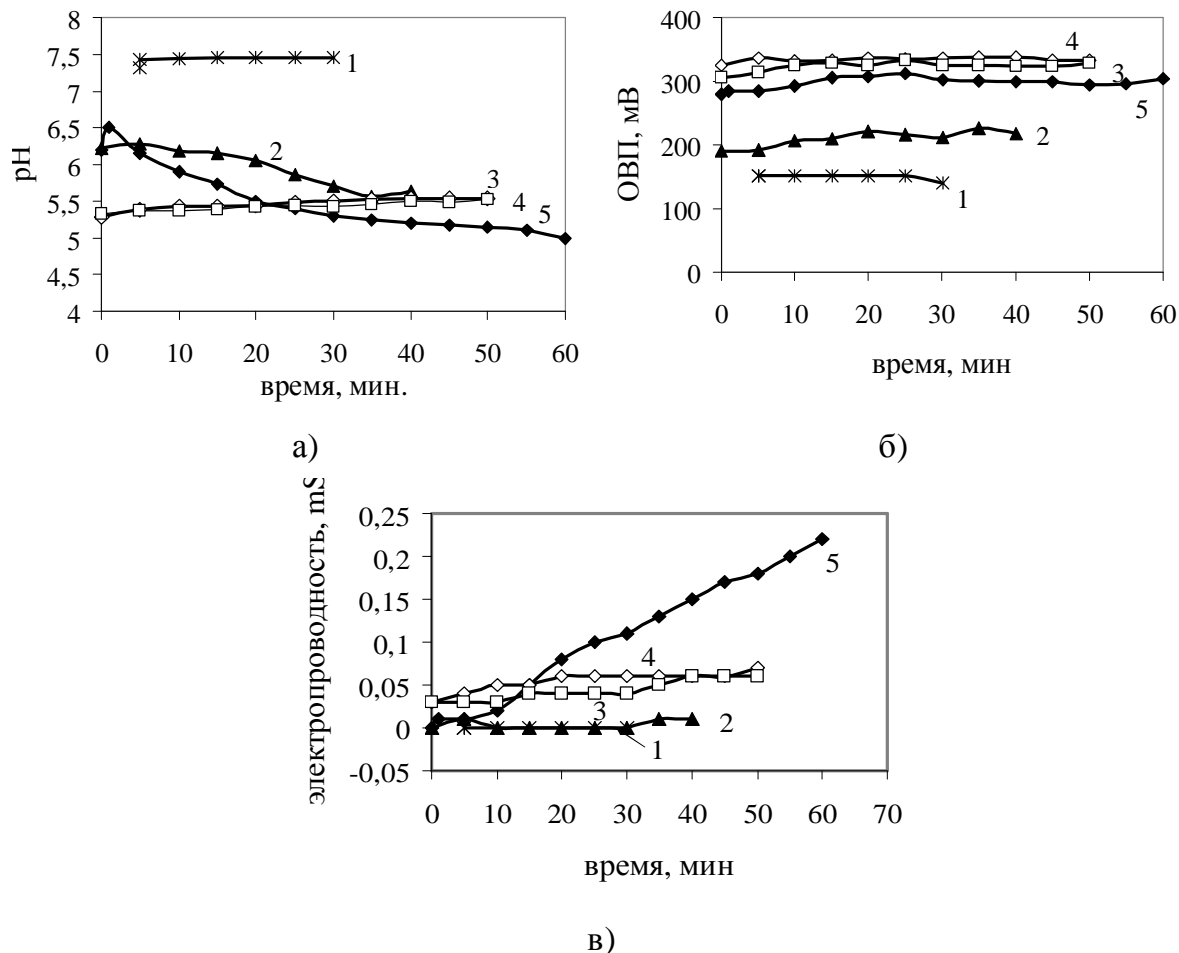


Рис. 1. Электрохимические характеристики растворов
 1 – раствор без перемешивания; 2 – раствор с перемешиванием;
 3 – раствор с перекисью водорода;
 4 – раствор с перекисью водорода (УФ);
 5 – вода с перемешиванием (УФ).

Добавление к эталонному раствору 1 % пероксида водорода способствует уменьшению значения pH с 7 в начале эксперимента до 5,3, а через 60 мин. до 5,5 (кривая 3, рис. 1 а). Влияния УФ на величину pH в данном случае не наблюдалось (кривая 4, рис. 1 а).

Значение ОВП для раствора пероксида водорода вследствие наличия пероксочастиц повышается до 300 – 330 мV (кривые 3, 4, рис. 1 б) и практиче-

ски не изменяется под воздействием УФ. Электропроводность увеличивается с 0,03 мS в начальный момент времени до 0,07 мS через 60 мин. (рис. 1 в).

Поскольку ОВП эталонного раствора с УФ и раствора H_2O_2 очень близки, было сделано предположение об образовании пероксочастиц в эталонном растворе.

Для исследования поведения диоксида титана (анатаза) в исходный раствор добавляли 1 % порошкообразного анатаза марки ХЧ с размером частиц < 1 мкм.

Изменение электрохимических характеристик при внесении TiO_2 представлено на рис. 2.

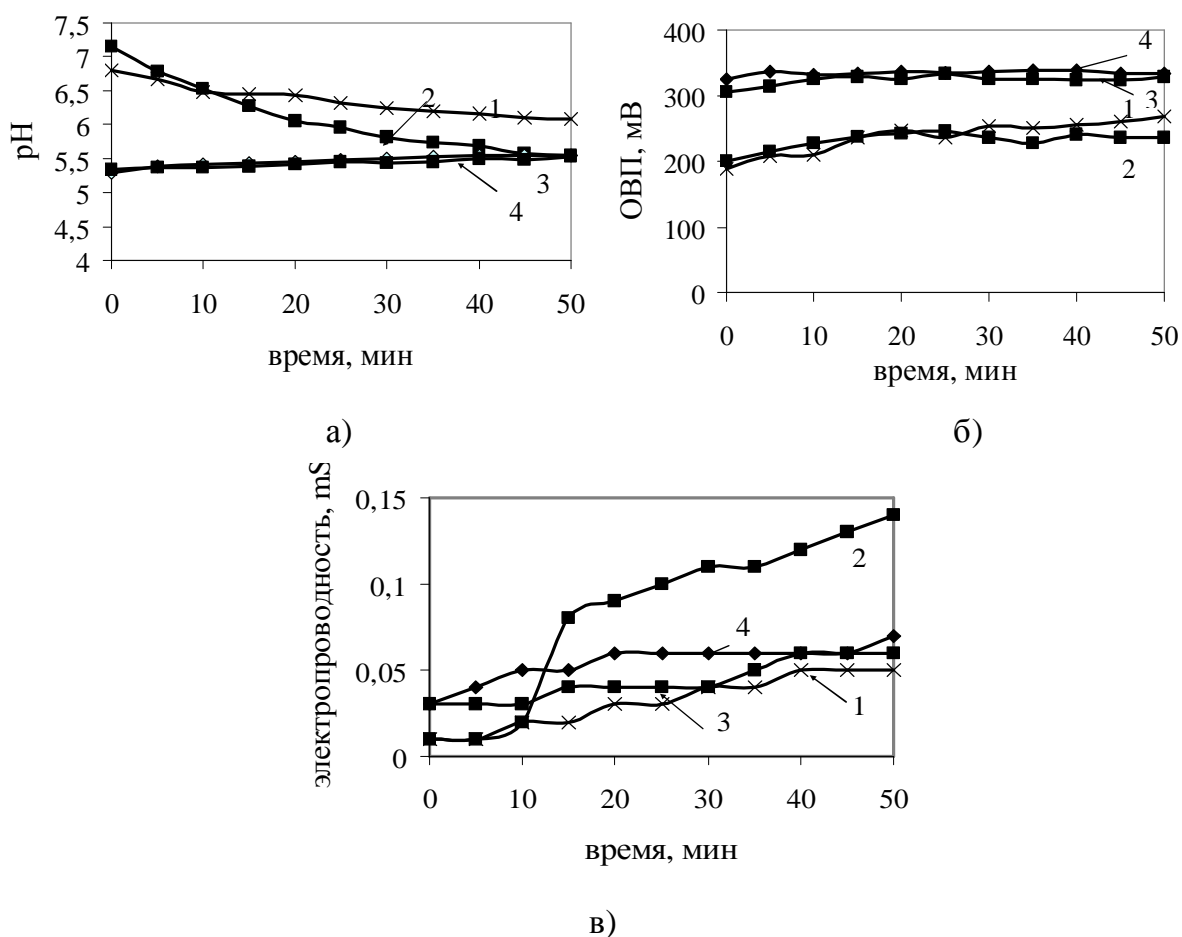


Рис. 2. Электрохимические характеристики растворов:
 1 – раствор с H_2O_2 и TiO_2 ; 2 – раствор с H_2O_2 и TiO_2 (УФ);
 3 – раствор с H_2O_2 ; 4 – раствор с H_2O_2 (УФ)

Кривая рН уменьшается от 7 до 5,5, а ОВП увеличивается от 200 до 270 мV(рис. 2 а и 2 б), что близко к значениям этих величин для раствора перок-

сида водорода, что подтверждает предположение об образовании пероксочастиц в растворе.

При воздействии ультрафиолета в присутствии TiO_2 и без него значения ОВП растворов имеют близкие значения (кривые 1 и 2, рис. 2 б), что свидетельствует о протекании одного и того же процесса, однако, резкое снижение рН раствора (кривая 2, рис. 2 а) показывает, что УФ ускоряет образование пероксочастиц. Таким образом, выполненные эксперименты согласуются с теоретическими основами, изложенными в литературе, относительно механизма фотокатализа в водных растворах [1, 3].

Согласно такому механизму, при восстановлении кислорода электронами образуются суперпероксидный, гидропероксидный радикалы и пероксид водорода, который образуется также и при взаимодействии гидропероксидных и рекомбинации гидроксильных радикалов.

Под воздействием ультрафиолетовых лучей гидроксид водорода диссоциирует с образованием гидроксильных радикалов, а растворенный кислород и пероксид водорода эффективно присоединяют фотогенерируемые электроны по схеме:



В результате проведенных экспериментов подтверждена перспективность предложенного метода исследований, что позволяет перейти к более детальному изучению физико-химических свойств материалов, которые могут быть использованы в качестве фотокатализаторов.

Список литературы: 1. *Соболева Н.М.* Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / *Н.М. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук* // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 125 – 159. 2. *Крюков А.И.* Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах / *А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Проходенко* // Теор. и эксперимент. химия. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 69 – 89. 3. *Furchi C.S.* Destruction of water contaminants / *C.S. Furchi, D.F. Ollis* // Environmental Science and Technology. – 1991. – Т. 25, № 9. – P. 1523 – 1529. 4. *Wilke K.* Transition metal doped titania: Physical properties and photocatalytic behaviour / *K. Wilke, H.D. Breuer* // Z. Phys. Chem. – 1999. – S. 135 – 140. 5. *Гончарук В.В.* Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды / [*В.В. Гончарук, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина и др.*]. // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 1. – С. 3 – 53.

Поступила в редколлегию 22.03.10