



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

PIHUSTUSPÜROLÜÜSIGA SÜNTEESITUD TiO_2
ÕHUKESTE KILEDE FOTOKATALÜÜTILISE AKTIIVSUSE
KARAKTERISEERIMINE ATSETOONI JA HEPTAANI
OKSÜDATSIOONIL ÕHUS

ХАРАКТЕРИСТИКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫМ ПИРОЛИЗОМ ТОНКИХ ПЛЁНОК
 TiO_2 ПРИ ОКИСЛЕНИИ АЦЕТОНА И ГЕПТАНА В ВОЗДУХЕ

CHARACTERIZATION OF GAS-PHASE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF SPRAY
PYROLYSIS-SYNTHESIZED TiO_2 THIN FILMS COATINGS BY OXIDATION OF
ACETONE AND HEPTANE

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Natalja Matskevitš

Üliõpilaskood: 176560 KAKM

Juhendaja: Marina Kritševskaja, vanemlektor

Tallinn 2019

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

28.05.2019

Autor:

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

28.05.2019

Juhendaja:

Kaitsmisele lubatud

“.....”201... .

Kaitsmiskomisjoni esimees

TTÜ materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Natalja Matskevits, 176560 KAKM
Õppekava, peeriala: KAKM02/09 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia
Juhendaja: vanemlektor, Marina Kritševskaja, tel. 620 2851

Lõputöö teema:

Pihustuspürolüüsiga sünteetitud TiO₂ õhukeste kilede fotokatalüütilise aktiivsuse karakteriseerimine atsetooni ja heptaani oksüdatsioonil õhus

Characterization of gas-phase photocatalytic activity of spray pyrolysis-synthesized TiO₂ thin films coatings by oxidation of acetone and heptane

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda fotokatalüütilise oksüdatsiooni protsessi teooriaga ning õhusaaste probleemidega
2. Viia läbi magistritöö katselist osa (atsetooni ja heptaani fotokatalüütiline lagundamine õhukestel kiledel)
3. Tulemuste analüüs, magistritöö kirjutamine

Lõputöö etapid ja ajakava:

| Nr | Ülesande kirjeldus | Tähtaeg |
|----|--|---------|
| 1. | Tutvuda kirjandusega fotokatalüüsi ja õhu saasteainete kohta | 12.2018 |
| 2. | Viia läbi magistritöö katselist osa – õhukeste fotokatalüütiliste kilede aktiivsuse uurimine | 02.2019 |
| 3. | Magistritöö kirjutamine | 05.2019 |

Töö keel: vene keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** 28.05.2019

Üliõpilane: Natalja Matskevits 28.09.2018
/allkiri/

Juhendaja: Marina Kritševskaja 28.09.2018
/allkiri/

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ..... | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 6 |
| 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 8 |
| 1.1 Принцип фотокатализа..... | 8 |
| 1.1.1 Фотокатализатор..... | 9 |
| 1.1.2 Диоксид титана..... | 10 |
| 1.2 Методы синтеза покрытий..... | 13 |
| 1.3 Летучие органические соединения как загрязнители воздуха..... | 15 |
| 1.3.1 Ацетон: свойства, нахождение и преобразования в окружающей среде..... | 16 |
| 1.3.2 Гептан: свойства, нахождение и преобразования в окружающей среде..... | 18 |
| 1.4 Удаление летучих органических соединений из воздуха..... | 20 |
| 1.4.1 Методы удаления ацетона и гептана из воздуха..... | 20 |
| 1.4.2 Фотокаталитическое окисление ацетона и гептана..... | 22 |
| 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ)..... | 26 |
| 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ..... | 31 |
| 3.1 Механизмы разложения ацетона и гептана..... | 31 |
| 3.2 Влияние времени пребывания в реакторе на процесс фотокаталитического окисления..... | 36 |
| 3.3 Влияние концентрации летучих органических соединений..... | 40 |
| 3.4 Влияние влажности воздуха на процесс фотокаталитического окисления..... | 43 |
| 3.5 Влияние источника излучения на процесс фотокаталитического окисления..... | 47 |
| ВЫВОДЫ..... | 51 |
| RESÜMEE..... | 53 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... | 55 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Я хотела бы выразить глубокую признательность за помощь в подготовке дипломной работы моему научному руководителю – Марине Кричевской. Её педагогический и научный подход, отличное знание предмета вдохновили меня на выполнение данной работы. Тема, предложенная научным руководителем, очень актуальна, что мотивировало меня с интересом изучать данную проблему и иметь возможность создать что-то для улучшения нашего общего будущего. Всё время, от выбора темы до завершения работы она помогала мне рекомендациями, профессиональными советами, оказывала моральную поддержку. Я хотела бы воспользоваться возможностью, чтобы выразить мою сердечную благодарность и глубочайшее уважение.

ВВЕДЕНИЕ

По данным Всемирной Организации Здравоохранения (WHO) в 2016 году около 7 миллионов смертей было вызвано загрязнением воздуха, или один из восьми случаев в мире. Из них 3,8 миллионов смертей или к 7,7 % мировой смертности привело загрязнение воздуха внутри помещений. Подавляющее большинство таких смертей было в странах третьего мира, причиной которых стало использование загрязняющих воздух видов топлива, таких как биомассы (древесина, навоз, сельскохозяйственные отходы), керосина и угля. Приготовление пищи и отопление на открытом огне или в традиционных печах приводит к высокому уровню загрязнения воздуха в домах, порой превышающему в 20 раз принятые нормативные значения [1].

Загрязнение воздуха определяется загрязнением атмосферного воздуха и воздуха внутреннего (внутри помещений) органическими и неорганическими химическими соединениями, такими как: летучие органические соединения (ЛОС), монооксид углерода (CO), азотсодержащие соединения (NO_x), серосодержащие соединения (SO_x), вирусы, бактерии, грибы, твёрдые органические и неорганические загрязнители. Многие из этих соединений образуются при сжигании топлива и вызывают хронические респираторные заболевания, болезни сердца, а также рак. Помимо проблем со здоровьем, загрязнители воздуха несут и экологические проблемы, неблагоприятное влияние на флору и фауну [2].

Существует два подхода для устранения загрязнений в воздухе: предотвращение и удаление. Первое включает в себя использование альтернативных видов топлива, совершенствование производственных процессов и повышение эффективности, а также улучшение санитарии. А основными методами удаления загрязняющих воздух веществ на сегодняшний день являются фильтрация, адсорбция и абсорбция. Но недостатком этих методов является физическое удаление, то есть перевод загрязнителей из одной фазы в другую, а, следовательно, и необходимость в замене используемых материалов, их регенерации или утилизации. Возможность разложения загрязняющих веществ может устранить эти дополнительные требования. Поэтому сегодня существует необходимость в разработке эффективного, безопасного и недорогого метода для разложения максимально широкого спектра загрязнителей воздуха [2].

За последние годы было написано множество публикаций и получены всесторонние знания о свойствах и рабочих механизмах процесса фотокаталитического окисления (ФКО), и именно этот метод является одним из наиболее перспективных методов очистки воздуха [2]. Процесс

фотокаталитического окисления был использован в экспериментальной части данной работы и описывается ниже.

Целью настоящей работы было охарактеризовать фотокаталитическую активность покрытия из диоксида титана, синтезированного ультразвуковым распылительным пиролизом, в ходе газофазного окисления ацетона и гептана при разных условиях. Было изучено влияние времени пребывания загрязнителей, относительной влажности, концентрации загрязняющих веществ и источника излучения света на процесс фотокаталитического окисления ацетона и гептана.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Принцип фотокатализа

Фотокаталитическое окисление (ФКО) или фотокатализ органических загрязнителей является одной из интенсивно изучаемых тем в области технологий окружающей среды.

«Фотокатализ – это изменение скорости химических реакций под действием света в присутствии веществ, именуемых фотокатализаторами, которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях исходных веществ, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий» [3].

Фотокатализ относится к процессам усовершенствованного или глубокого окисления (англ. advanced oxidation processes, AOP). Поскольку в процессе фотокатализа используется солнечный свет или ультрафиолетовое излучение, данная технология является недорогой, экологически чистой и находит применение во всём мире, например, используется во многих развивающихся странах для уничтожения патогенных микроорганизмов и против цветения водорослей в источниках пресной воды [4].

Два наиболее важных применения фотокатализа были найдены в таких областях как расщепление воды под действием солнечной энергии с образованием водорода и очистка воды и воздуха, содержащего низкие концентрации загрязняющих веществ [4].

Катализ делится на гомогенный и гетерогенный в зависимости от фазы, в которой происходит реакция. В гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, например, жидкой. В гетерогенном - катализатор и реагенты находятся в разных фазах, обычно катализатор в твёрдой, а реагенты в жидкой и газообразной фазах [5].

Некоторые преимущества и недостатки процесса гетерогенного фотокатализа приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Преимущества и недостатки фотокатализа [2,6]:

| Преимущества | Недостатки |
|--|--|
| <p>Возможна очистка воды от биологически неразлагаемых соединений, низкая стоимость, отсутствие расходов на обработку отходов, возможность автоматического процесса, простая пробоподготовка, качество и количество воды частично определяют выбор установки для процесса</p> <p>Реакционный процесс, позволяющий проводить разложение загрязнителей воздуха в условиях окружающей среды, имеет потенциал для устранения практически всех типов загрязнителей воздуха, полное разложение загрязнителей воздуха на нетоксичные конечные продукты (CO₂ и H₂O).</p> | <p>Ограниченный срок использования УФ-ламп; при использовании порошка необходима установка для восстановления фотокатализатора, который требуется предварительно удалить из водной фазы</p> <p>В ходе процесса окисления могут образовываться кислоты, а также промежуточные продукты - органические соединения.</p> |

Во время фотокатализа под действием светового излучения образуются супероксид радикал O₂^{•-}, гидроксильный радикал HO[•] и пероксид водорода H₂O₂ путем фотокаталитического восстановления кислорода и окисления воды [7]. Эти радикалы являются сильными окислителями, способными разложить органические соединения на относительно безвредные вещества, CO₂, H₂O и другие неорганические соединения, например, HCl, HNO₃ или H₂SO₄ [6].

1.1.1 Фотокатализатор

В последние годы интерес к фотокатализу был сосредоточен на использовании полупроводниковых материалов в качестве фотокатализаторов для удаления органических и неорганических соединений в окружающей среде из водных или газофазных систем при очистке окружающей среды, обработке питьевой воды, в промышленности и здравоохранении [4]. В основном в качестве фотоактивных материалов выступают полупроводники – оксиды и сульфиды различных металлов, таких как TiO₂, ZnO, Bi₂WO₆, Bi₂OTi₂O, Fe₂O₃, Nb₂O₅, BiTiO₃, SrTiO₃, ZnWO₄, CuS/ZnS, WO₃, Ag₂CO₃, ZnS. Наличие необходимых фотокаталитических свойств данных веществ обусловлено существованием в их молекулах валентной зоны, заполненной электронами, зоны проводимости, без электронов, а также узкой запрещенной зоны, которую могут преодолеть носители зарядов в результате поглощения света полупроводником [6,8,9]. Запрещенная зона предотвращает перенос

электрона из валентной зоны в зону проводимости, когда полупроводниковый материал не получает дополнительной энергии [10]. При фотокатализе свет с энергией фотонов $h\nu$, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника, возбуждает электрон, происходит его перенос из валентной зоны в зону проводимости. На месте электрона образуется пустота, так называемая положительно заряженная «дырка» (h^+) [8], сильный окислитель, а в зоне проводимости отрицательные электроны в возбуждённом состоянии (e^-), которые являются хорошими восстановителями (рисунок 1.1). На поверхности катализатора происходит окислительно-восстановительная реакция, которая называется фотокаталитической реакцией. Фотокаталитическая реакция основывается на поглощении солнечной энергии поверхностью полупроводника и последующим переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости, а далее и на поверхность частицы фотокатализатора, где происходят реакции с водой и кислородом или другими соединениями [6].

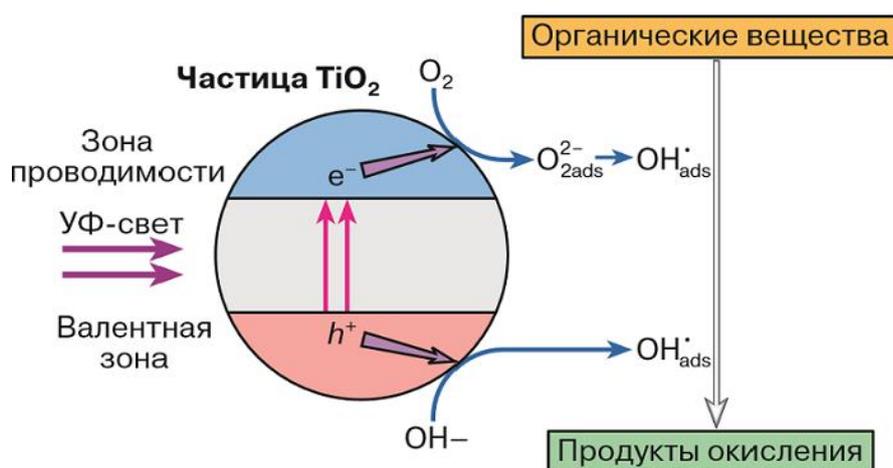


Рисунок 1.1. Схема процесса фотокаталитического окисления [11].

1.1.2 Диоксид титана

Диоксид титана, TiO_2 , является наиболее используемым полупроводниковым катализатором в фотокатализе благодаря своим характеристикам: химически и биологически инертный, очень фотоактивный в своей наноструктурной форме, в природе находится в избытке, относительно дешёвый и простой в обращении материал [12]. МакЛинток и Ритчи из университета Эдинбурга (1964) одними из первых, используя измерения адсорбции в

газовой фазе, изучали процесс ФКО в присутствии диоксида титана и показали распад органических соединений до CO_2 и H_2O [13].

Диоксид титана – белое твердое кристаллическое вещество; материал стабилен, нелетуч, при нормальных условиях нерастворим в кислотах и щелочах, инертен и нетоксичен [14]. TiO_2 полиморфен и встречается в трёх кристаллических формах: анатаз (тетрагональная симметрия), рутил (тетрагональная симметрия) и брукит (орторомбическая симметрия) [8]. TiO_2 имеет очень сильную окислительную способность: 3,2 эВ для анатаза, 3,0 эВ для рутила [6], 3,4 эВ для брукита [8], принимая во внимание приблизительно 3,0 эВ от эталонного потенциала водорода и приблизительно 1,2 эВ от потенциала окисления воды [6].

Наиболее стабильной формой является рутил. Анатаз и брукит – метастабильны и необратимо и экзотермически превращаются в термодинамически стабильный рутил при прокаливании при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ [8,15]. Во всех трёх формах атом титана окружён шестью атомами кислорода, тем самым образуя октаэдры TiO_6 (рисунок 1.2). В анатазе плоскость образуется из общих вершин октаэдров, что приводит к тетрагональной структуре. В рутиле такую же структуру образуют октаэдры, делящие рёбра в плоскостях, а в бруките рёбра и углы делятся так, что дают ромбическую структуру. Все три полиморфа могут быть легко синтезированы в лаборатории [15].

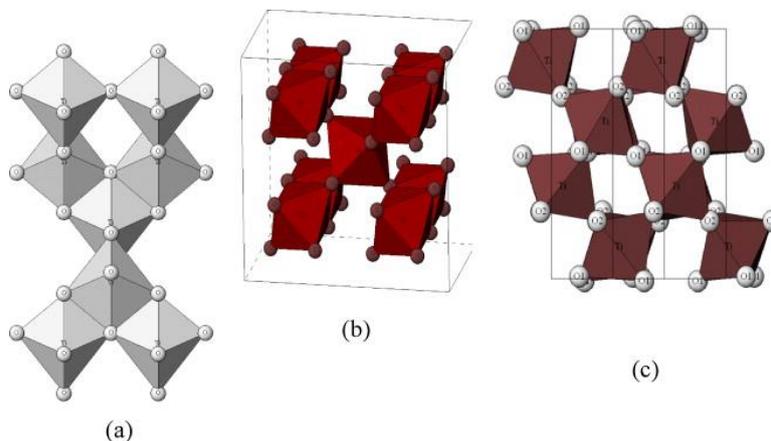


Рисунок 1.2. Кристаллические структуры TiO_2 (a) анатаз, (b) рутил, (c) брукит [15].

Уже в 1964 году японские учёные Като и Машио, изучая различные порошки диоксида титана, обнаружили различную фотокаталитическую активность в отношении окисления углеводов и спиртов. Более активными проявили себя порошки анатаза [13], благодаря высокой подвижности электронно-дырочных пар и плотности гидроксильных групп на

поверхности частиц. В отличие от анатаза, фотокаталитические характеристики рутила TiO_2 не являются многообещающими, рутил TiO_2 продуцирует меньшее количество радикалов $HO\cdot$ по сравнению с кристаллами анатаза, а активность фазы брукита систематически не исследовалась [8].

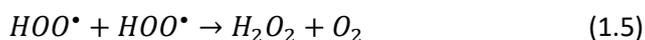
Ширина запрещенной зоны у TiO_2 обычно составляет 3,0 – 3,2 эВ, длина волны для инициирования перехода электронов около 400 нм. Это означает, что при облучении ультрафиолетом с длиной волны менее 400 нм начинается фотореакция и TiO_2 проявляет высокую фотокаталитическую активность только тогда, когда он облучается ультрафиолетовым светом. Реакция фотовозбуждения показана ниже (уравнение 1.1) [6]:



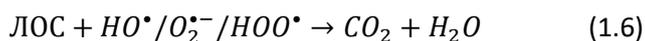
Положительно заряженные дырки окисляют воду на поверхности TiO_2 с образованием гидроксильного радикала $HO\cdot$ (уравнение 1.2) [15].



Электроны в зоне проводимости могут быть захвачены молекулярным кислородом, адсорбированным на TiO_2 , который восстанавливается с образованием аниона супероксидного радикала ($O_2^{\bullet-}$) (уравнение 1.3), который в свою очередь может реагировать с H^+ с образованием гидропероксильного радикала ($HO_2\cdot$) (уравнение 1.4). И дальнейшее восстановление даёт пероксид водорода и кислород (уравнение 1.5) [15].



Впоследствии, образовавшиеся радикалы окисляют органические вещества с минерализацией и образованием CO_2 и H_2O (уравнение 1.6) [15].



Промышленно выпускаемый P25 TiO_2 (Evonik), состоящий из 75 % анатаза и 25 % рутила, является широко используемым коммерческим катализатором [16].

В настоящее время ряд строительных материалов включая силикат, цемент, стекло, строительный раствор, камень, был исследован в качестве подложки для покрытия из TiO_2 .

Эти исследования охватывают ещё одну важную область применения фотокаталитической технологии - фотохимически активные строительные материалы нового поколения со способностью к самоочищению, а также разложению загрязнителей воздуха [10].

1.2 Методы синтеза покрытий

Каталитические покрытия диоксида титана сегодня широко изучаются благодаря их химическим, электрическим и оптическим свойствам. Покрытие TiO_2 в фазе анатаза вызывает фотокаталитическое разложение органических веществ под действием ультрафиолетового излучения и используется в области охраны окружающей среды. Покрытие в рутиловой фазе, как материал с хорошей совместимостью с кровью, может использоваться в медицине в качестве искусственных клапанов сердца. Также покрытия TiO_2 являются важными оптическими плёнками благодаря их высокому коэффициенту отражения и прозрачности в широком спектральном диапазоне [17].

Методы, которые используются для получения фотокатализаторов, можно разделить на три основные категории: газофазные, жидкофазные и другие методы [2].

В последние десятилетия для получения тонких плёнок TiO_2 использовались такие методы, как осаждение химических соединений из паровой фазы, пламенный гидролиз, золь-гель метод, микроэмульсия, распылительный пиролиз, термическое испарение, различные напыления, ионно-лучевое распыление, лазерное осаждение [2, 17, 18]. В данной работе для изготовления фотокаталитических покрытий TiO_2 использовался метод ультразвукового распылительного пиролиза.

Распылительный пиролиз – это широко используемый метод для получения высококачественных покрытий наноматериалов простым и дешёвым способом. Данной технологией можно синтезировать плотные, пористые и порошковые покрытия. Процесс состоит из распыления раствора прекурсора (общее название солей металлов в растворе, в золе или в суспензии) с помощью нейтрального газа, транспортировки образующихся паров, конденсации капель и их термического распада на нагретой подложке. Образование плёнки получается путем наложения и перекрытия капель солей металла на поверхности подложки и их превращения в оксиды при её нагревании. Реагенты выбираются так, чтобы

нежелательные побочные продукты были летучими при температуре пиролиза. В качестве прекурсоров в основном используют хлориды металлов и соли нитратов, благодаря их высокой растворимости. Параметрами, которые влияют на конечную структуру и свойства покрытия, являются растворитель, тип соли и её концентрация, добавки в растворе прекурсора, размер капель, температура подложки, скорость распыления и охлаждения [19, 20]. Установка для распылительного пиролиза представленная на рисунке 1.3, состоит из реакционной камеры, пневматического распылителя жидкостей, нагревателя подложки и регулятора температуры. В качестве подложки используют стекло, кварц, нержавеющую сталь, цеолиты и т.д [21].

Для измерения расхода раствора прекурсора и воздуха используются расходомеры жидкости и газа. В этой технике часто используются вертикальные и наклонные распылительные устройства с неподвижной или линейно движущейся распылительной насадкой. Для достижения равномерного распыления используются движущаяся насадка или подложка, или обе одновременно. А для получения различных размеров капель существуют, например, ультразвуковые, электростатические и микропроцессорные насадки [20]. Распылительный пиролиз имеет ряд преимуществ перед другими методами: низкая стоимость, простое оборудование, лёгкость легирования, регулировка размера и скорости распыляемых капель, контроль химического состава получаемых веществ, а также их кристаллической фазы, плотности и толщины, возможность изготовления различных по составу покрытий и использования процесса в массовом производстве, воспроизводимость [22].

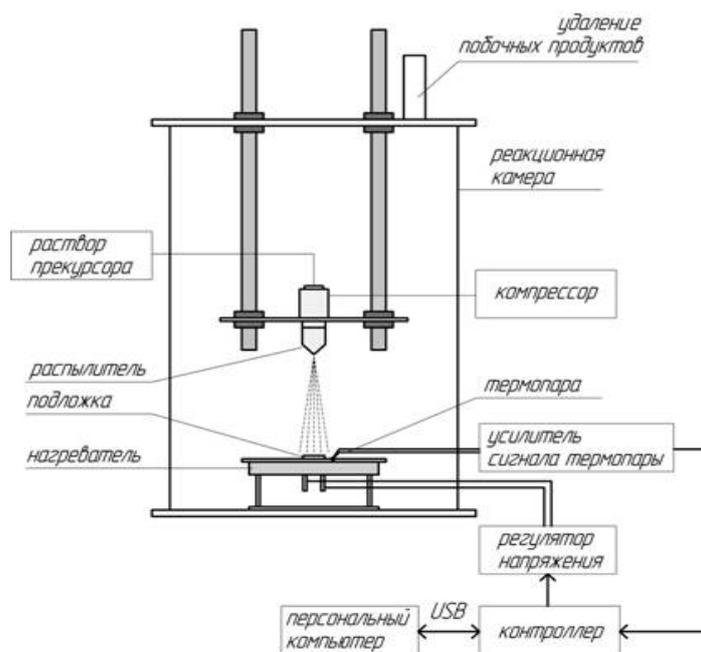


Рисунок 1.3. Схема установки для распылительного пиролиза [21].

1.3 Летучие органические соединения как загрязнители

воздуха

Ежегодно в мире производится более 300 новых материалов в силу разнообразия промышленных структур и быстро развивающихся высоких технологий. Названия химических веществ, находящихся в обращении, исчисляются сотнями тысяч, а загрязнители меняются не только количественно, но и качественно, меняя свои структуры, приводя к образованию новых соединений [6].

ЛОС являются углеродосодержащими химическими веществами с температурами кипения между комнатной температурой и 260 °С. Они легко испаряются при комнатной температуре и признаны одними из основных источников глобального загрязнения воздуха [23, 24]. Развивающиеся города и промышленный сектор способствуют увеличению роста выбросов ЛОС в окружающую среду, что приводит к образованию смогов, парникового эффекта, изменению озонового слоя и климата [23]. Присутствие ЛОС в воздухе приводит к развитию различных заболеваний и патологий у людей и неблагоприятным воздействиям на живую природу.

ЛОС классифицируются по их летучести на: легко летучие (область температуры кипения от 0 до 100 °С), летучие (область температуры кипения от 50-100 до 240-260 °С) и трудно летучие соединения (область температуры кипения от 240-260 до 380-400 °С) [25].

Источниками выбросов могут быть различные виды деятельности человека. Промышленные предприятия и нефтеперерабатывающие заводы, производство автомобилей, пищевых продуктов, мебели, текстиля и т.д. А также существуют источники ЛОС внутри помещений. Это предметы домашнего обихода, кулинария и табачный дым, изоляционные и декоративные отделочные материалы, системы теплообменников, дровяные печи и т.д. [23, 24].

По данным Агентства по охране окружающей среды (англ. Environmental Protection Agency, EPA) загрязнение воздуха внутри помещений является одним из пяти основных экологических рисков для здоровья человека. Концентрация загрязняющих веществ в помещении может быть от двух до пяти раз выше, чем на открытом воздухе. Низкое качество воздуха и длительное воздействие загрязнителей значительно влияет на здоровье, производительность и комфорт людей [26].

К ЛОС относятся галогенированные углеводороды, спирты, альдегиды, ароматические соединения, алканы, кетоны, олефины, простые и сложные эфиры, парафины и серосодержащие соединения [23].

Ввиду растущего беспокойства о качестве воздуха внутри помещений, были разработаны различные технологии для очищения его от загрязнителей: адсорбция, озонирование, нетепловая плазма, ФКО [27].

В 2010 году Всемирная Организация Здравоохранения опубликовала рекомендованные предельные нормы для наиболее распространённых загрязнителей воздуха; концентрации веществ, которые не превышают это нормы не должны оказывать негативного воздействия на здоровье человека. Так общее количество ЛОС не должно превышать границу в 400 мкг м^{-3} . Такое ограничение установило постановление Министерства социальных дел и здравоохранения Финляндии, которое вступило в силу в 2015 году [28]. В Эстонии закон об охране атмосферного воздуха регулирует количества ЛОС постановлением № 75 министра окружающей среды от 27.12.2016 года, средняя часовая допустимая концентрация таких соединений в воздухе составляет 5000 мкгС м^{-3} , а средняя 24-х часовая допустимая концентрация – 2000 мкгС м^{-3} [29].

В данной работе в качестве модельных загрязнителей воздуха были выбраны ацетон и гептан, которые входят в список ЛОС для тестирования воздухоочистителей наряду с толуолом, ацетальдегидом и формальдегидом [30, 31].

1.3.1 Ацетон: свойства, нахождение и преобразования в окружающей среде

Ацетон, или 2-пропанон, или диметилкетон относится к легко летучим органическим соединениям с температурой кипения $56,5 \text{ }^\circ\text{C}$ [28]. Это бесцветная жидкость с характерным острым запахом и сладким вкусом имеет формулу CH_3COCH_3 . Легко воспламеняется, испаряется и растворяется в воде [32, 33]. Давления пара $24,2 \text{ кПа}$ при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [34].

Ацетон наиболее известен как основной ингредиент в жидкости для снятия лака. Находит широкое применения в косметологии, в фармакологии, в текстильной и нефтяной промышленности. В основном используется как растворитель, хорошо удаляет масла, смолы,

клей с твёрдых и мягких поверхностей, обезжиривает и очищает металлические конструкции, сдерживает разливы нефти, растворяя и удаляя её с поверхности воды, морских растений и животных, используется в качестве присадки к бензину [35].

Источниками ацетона в природе являются: вулканические газы, лесные пожары, растения и деревья, а также ацетон является продуктом распада жиров в организме при метаболизме животных и человека [33].

Ацетон, содержащийся в организме, вырабатывается в печени после использования накопленных жиров и липидов в качестве источника энергии. В результате его высокой летучести и растворимости в воде выводится из организма при дыхании, через кожу и с уриной. Нарушения метаболизма, например, при сахарном диабете, приводят к избыточному образованию и выделению ацетона из организма [34]. Ацетон эффективно используется в качестве строительных блоков для синтеза глюкозы, аминокислот и других более сложных биохимических веществ. Относительно низкую токсичность после внешнего воздействия умеренных количеств паров или жидкого ацетона, можно объяснить благодаря способности человеческого организма производить и утилизировать ацетон естественным путём [36].

В атмосферу ацетон попадает в виде газа двумя способами: посредством природных и/или антропогенных процессов. 97 % использованного в промышленности ацетона попадает в воздух. Около половины ацетона разлагается под действием солнечного света и других химических веществ в течении 22 дней. Некоторое количество вместе с дождём и снегом переходит в воду и почву, откуда он быстро улетучивается обратно в воздух. Ацетон не связывается с почвой и не аккумулируется в живых организмах. В почве и в воде микроорганизмы легко его разлагают. В грунтовые воды попадает со свалок, разливов и с дождевой водой [37].

Люди начинают ощущать запах ацетона в воздухе при концентрации от 100-140 ppm, но некоторые могут ощущать его и при более низкой концентрации. Большинство людей могут почувствовать присутствие ацетона в воде при концентрации 20 ppm [37].

Ацетон считается мало токсичным. Он раздражает слизистую носа, горла, глаз, а также лёгкие уже на уровне 100 ppm в воздухе, и с повышением концентрации всё больше людей подвергаются его негативному воздействию. При концентрации в воздухе 12 000 ppm и выше возникает головная боль, головокружение, нарушение баланса и состояние опьянения, тошнота и рвота в зависимости от времени воздействия (от 2 минут до 4 часов). При 4 часовом контакте данная концентрация ведёт к потере сознания. Попадание ацетона на кожу

приводит к повреждению кожных покровов, при глотании - повреждение слизистой оболочки ротовой полости и горла [37].

В Эстонии количество ацетона в атмосфере регулирует закон об охране атмосферного воздуха, вступивший в силу в 2017 году. Так средняя часовая допустимая концентрация ацетона в воздухе составляет 1050 мкг м^{-3} , а средняя 24-х часовая допустимая концентрация – 350 мкг м^{-3} [29]. Законом об охране здоровья и безопасности труда, вступивший в силу в 1999 году, регулируется допустимая концентрация ацетона в рабочей зоне: при 8-часовой рабочей смене – 1210 мг м^{-3} или 500 ppm [38].

1.3.2 Гептан: свойства, нахождение и преобразования в окружающей среде

Гептан или н-гептан – это ЛОС класса алканов с температурой кипения $98,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Это бесцветная жидкость с резким характерным запахом бензина имеет формулу $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$, где семь атомов углерода построены в прямую цепочку. Гептан менее плотный чем вода и нерастворим в ней, а пары тяжелее воздуха, поэтому находятся ближе к земле. Бурно реагирует с сильными окислителями, создавая опасность пожара или взрыва. Агрессивен в отношении многих пластиков. Давление пара 5 кПа при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [39, 40]. Гептан имеет 9 структурных изомеров, или 11 учитывая оптические изомеры, с таким же числом атомов [41].

Гептан встречается в природе в составе нефти и природного газа. Получают его в результате фракционной перегонки. Используется как стандарт октанового числа для бензиновых двигателей в силу своей низкой детонации. Октановое число гептана принято брать за 0. Благодаря своим химическим свойствам гептан широко применяется в промышленности, фармакологии, медицине. Используется как неполярный растворитель, растворяет масла и жиры, как анестезирующее средство, лабораторный реагент и для органического синтеза [42].

Производство и использование гептана приводит к его выбросам в атмосферу через различные источники. Учитывая его высокое давление пара, гептан существует в атмосфере в виде газа. Газообразный гептан будет разлагаться в воздухе в результате реакции с

фотохимически образующимися гидроксильными радикалами; период полураспада для такой реакции оценивается в 2,2 дня. Так как гептан не содержит хромофоров, которые поглощаются на длинах волн > 290 нм, он не подвергается прямому фотолизу под воздействием солнечного света. Попадая в почву гептан обладает умеренной подвижностью, испаряется с поверхности в зависимости от давления паров, в воде адсорбируется взвешенными твёрдыми частицами и аккумулируется в водных организмах. Наибольшее воздействие гептана на людей оказывает вдыхание паров, которые выделяются из бензина и других нефтепродуктов, а также приём загрязнённой пищи и питьевой воды, хотя содержание гептана здесь считают незначительными [42].

В соответствии с классификацией и маркировкой (АТР01), утвержденной Европейским союзом, гептан относится к опасным химикатам [43]. Он может быть смертельным при проглатывании и попадании в дыхательные пути, очень токсичен для водных организмов с долгосрочными последствиями. Является легко воспламеняющейся жидкостью, а пары взрывоопасны. При вдыхании паров вызывает кашель, головокружение, тошноту, слабость и сонливость. При попадании на кожу возникает раздражение и отёк, при глотании - повреждение слизистой оболочки ротовой полости, горла, пищеварительного тракта, приступы головной боли, тошноты и рвоты. Также гептан может оказывать влияние на центральную нервную систему [39, 43]. Смертельная концентрация гептана для человека составляет 16 000 ppm [42].

При работе с гептаном необходимо соблюдать правила техники безопасности: не использовать открытый огонь и искры, не допускать накопления электростатических зарядов, использовать взрывозащищённое оборудование и освещение, пользоваться не искрящими рабочими инструментами. Не допускать попадания гептана в окружающую среду, не смывать в канализацию. Собирать остатки и отходы в герметичные контейнеры, хранить и утилизировать в соответствии с местными правилами. Рабочий должен носить соответствующую защитную рабочую одежду, защитные очки, маску и перчатки. Не есть, не пить и не курить во время работы с гептаном [39].

Количество производимого и импортируемого гептана в Европе превышает объём в 1000 тонн в год [43]. В Эстонии Законом об охране здоровья и безопасности труда регулируется допустимая концентрация гептана в рабочей зоне: при 8-часовой рабочей смене – 2085 мг м^{-3} или 500 ppm [38].

1.4 Удаление летучих органических соединений из воздуха

ЛОС, широко используемые как органические растворители, являются токсичными веществами, влияя на изменение климата, оказывая вредное воздействие на рост и развитие растений, здоровье человека и животных, являясь канцерогенными соединениями [44]. Поэтому контроль, ограничения и удаление этих веществ из газообразных выбросов производств и воздуха принципиально необходимы, во избежание попадания их в окружающую среду.

Методы для разложения ЛОС подразделяются на две широкие группы: окисления и сепарации с потенциальной возможностью повторного использования. Метод окисления состоит в том, чтобы разрушить молекулы органических растворителей до безвредных веществ, таких как CO_2 и H_2O . Это термическое и каталитическое окисление, биофильтрация в аэробных условиях. Методы термического и каталитического разложения зачастую являются достаточно дорогостоящими и потребляют много энергии. Методы сепарации, используемые для восстановления органических растворителей из воздуха, это конденсация, адсорбция, абсорбция, мембранная фильтрация. Эти методы позволяют после обработки использовать органические соединения, а преимуществами являются извлечение органического растворителя и экологическая безопасность [45].

1.4.1 Методы удаления ацетона и гептана из воздуха

Хотя ацетон и является веществом с малой токсичностью, всё же желательно удалять его пары, чтобы повысить качество воздуха в помещении. Адсорбция ЛОС – это один из наиболее распространённых методов, который используется для очищения воздуха от загрязнений.

На сегодняшнее время активированный уголь является одним из наиболее используемых для удаления загрязнителей твердых адсорбентов, благодаря его доступности, высокой адсорбционной и структурной особенностям, включая большую площадь поверхности и наличие небольших пор, похожих по размерам на удаляемые молекулы. Так Элсейд и другие [46] изучили и сравнили эффективность различных активированных углей и цеолитов для адсорбции ацетона из воздушного потока. Исследования проводились при низкой концентрации и комнатной температуре с концентрацией ацетона на входе 50 ppmv. Расход

воздуха доводили до 30 л мин⁻¹ при относительной влажности 50 %. Эксперименты показали, что наиболее стандартный активированный уголь оказался лучшим и доступным активированным углем для удаления ацетона по сравнению с другими коммерческими активированными углями. Цеолиты не показали значительной способности адсорбировать ацетон в условиях эксперимента. Пропитанные мочевиной образцы активированных углей показали увеличение емкости ацетона. Это объясняется наличием азотных групп, которые были введены в поверхность слоёв. А также поры, менее 10 Å, оказывают наиболее сильное влияние на способность адсорбентов к адсорбции ацетона [46].

Однако этот метод адсорбируя ацетон из газовой фазы переводит его в твёрдую, тем самым требуя последующей обработки полученных отходов из активированного угля. Здесь необходимо либо его сжигание, а это ведёт опять к выбросам в атмосферу, либо регенерация с образованием жидких отходов, требующих дополнительной очистки.

Другой метод, который позволяет разлагать ацетон на CO₂ и H₂O, это биофильтрация. Этот метод даёт возможность удалить ЛОС с использованием определённых культур микроорганизмов, не продуцируя вторичные загрязнения. Подходящие для разложения ЛОС из воздуха бактерии: *Alcaligenes*, *Acinetobacter*, *Burkholderia*, *Pseudomonas*, *Xanthobacter* и *Nurhomicrobium* [47]. Необходимое количество микроорганизмов в биофилтре должно составлять между 10⁸ и 10¹⁰ КОЕ г⁻¹. Учёные разных стран, изучавшие использование бактерий при разложении загрязнителей, показали, что таким способом можно очистить окружающий воздух на 80-100 %. Условием для успешной работы данного метода является обеспечение благоприятных условий для роста микроорганизмов, это поддержание необходимой влажности и температуры. Необходимая влажность 40-70 %. А температура воздуха должна равномерно распределяться в биофилтре и это можно достичь с помощью воздуховодов. Также не маловажными факторами являются pH среды, поскольку от кислотности среды зависят механизмы транспорта, реакции и скорости роста клеток микроорганизмов, разрушение одних веществ и синтез других, и для биологической очистки воздуха используют среды в диапазоне pH от 6 до 8, и время контакта, которое достигается толщиной фильтра [47]. Поэтому несмотря на все достоинства биофильтрации, а это малые капитальные и эксплуатационные затраты и экологическая безопасность, метод является очень чувствительным к условиям окружающей среды и тем самым не стабильным.

Альтернативой традиционным методам обработки потоков загрязнённого воздуха может стать нетепловая (низкотемпературная) плазма, особенно для низких концентраций углеводородов [48]. Это неравновесная плазма, в которой свободные электроны, а также

высоковозбужденные реакционноспособные атомы, ионы и молекулы создаются в основном из компонентов воздуха, ускоряются электрическим полем, приобретая температуры в диапазоне 10 000–250 000 К (1–25 эВ), и которые не находятся в тепловом равновесии с другими частицами, тем самым, не нагревая сам газ, температура которого остаётся равной комнатной температуре [49]. Метод может использоваться при комнатной температуре, при атмосферном давлении и без дополнительного плазменного газа [50].

Джо и другие в 2016 году исследовали удаление углеводородов и монооксида углерода в гибридной реакторной системе из нетепловой плазмы и катализатора [51]. В роли ЛОС выбрали н-гептан. Результаты эксперимента показали, что эффективность удаления н-гептана методом только нетепловой плазмы составила более 90 %. Реактивные частицы, образующиеся в плазме, разлагают н-гептан на различные фрагменты, включая пентил, бутил, пропил, этил и метил. Поскольку эти углеводородные фрагменты химически очень нестабильны, они подвержены окислению (в конечном счете с образованием CO_2) в присутствии окислителей, таких как O_2 , атомарный кислород и озон. Недостатком метода является скорость процесса, фактически, разложение соединений в газовой фазе через плазму происходит очень медленно, и образование таких побочных продуктов, как озон и диоксид азота, неизбежно в воздушно-плазменном разряде. А озон и диоксид азота также являются загрязнителями воздуха, которые должны быть удалены [51]. Поэтому этот метод исследуют в комбинации с другими методами, например, каталитическим окислением, используя различные катализаторы, в том числе и диоксид титана.

1.4.2 Фотокаталитическое окисление ацетона и гептана

После того как Фуджишима и Хонда сообщили в 1972 году в журнале Nature о фотоиндуцированном разложении воды на электродах TiO_2 [52], много усилий разных учёных было посвящено исследованиям металлооксидных полупроводниковых катализаторов для природоохранных технологий, таких как очистка воздуха и воды. TiO_2 , активный и химически стабильный, является отличным фотокатализатором, который может удалять широкий спектр органических загрязнителей, но ширина запрещенной зоны ограничивает его использование в видимом свете. Поэтому, чтобы использовать источник солнечного света в реакции фотодеградаци, многие учёные активно занимаются синтезом фотокатализаторов активных в видимом свете.

В 2010 году китайские учёные синтезировали активный фотокатализатор при видимом свете, композит VEuO_x синтезированный из водных растворов $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и NH_4VO_3 . Фотокаталитическую эффективность катализатора оценивали в реакции фотоокисления ацетона в ультрафиолетовом и видимом свете [53]. Композит VEuO_x можно охарактеризовать как катализатор EuVO_4 , легированный V_2O_5 . EuVO_4 это редкоземельный ванадат с термокаталитическими и фотолюминесцентными свойствами, является основной фазой в фотокатализаторе. А полупроводник V_2O_5 был выбран в качестве сокатализатора, так сообщалось, что небольшое количество V_2O_5 значительно улучшает фотокаталитическую эффективность ванадатного фотокатализатора [53]. В качестве референтного катализатора использовали P25 (Evonik TiO_2). Результаты проведённого исследования показали, что в ультрафиолетовом свете P25 обладает высокой активностью в отношении разложения ацетона (конверсия ацетона составила 99 %), но при видимом освещении P25 как и V_2O_5 проявляет низкую активность. Среди композитных катализаторов VEuO_x наибольшая конверсия ацетона была получена на катализаторе $\text{V}_{1.5}\text{EuO}_x$ (98 % как в ультрафиолете, так и в видимом свете); остальные исследуемые составы композита VEuO_x были также активны как и P25 в ультрафиолетовом свете, а при видимом освещении показали гораздо более высокую фотоактивность, чем P25, EuVO_4 или V_2O_5 [53]. Учёные сделали вывод, что композитный фотокатализатор перспективен для очистки воздуха благодаря хорошей активности и стабильности. При добавлении небольшого количества Pt снижаются количества таких промежуточных продуктов ацетона как CO и гидроксиацетон и повышается конверсия ацетона до CO_2 [53].

Учёные из Китая Ли и другие в 2018 году опубликовали результаты своего эксперимента на основе трёхкомпонентного катализатора $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4/\text{графен}$ [54]. Их исследование заключалось в создании фотоактивного при видимом свете катализатора активированного графеном (двумерная форма углерода) для окисления газообразных загрязнителей. В роли одного из загрязняющих веществ использовали ацетон [54]. Фотокаталитическая активность Zn_2SnO_4 недостаточно высока для его практического применения из-за его широкой запрещенной зоны (около 3,4 эВ; полупроводниковый материал может быть возбужден только ультрафиолетовым светом) и из-за высокой скорости рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. С помощью гидротермальной реакции учёные ввели в структуру катализатора разное количество графена (1-5 %). Графен может эффективно переносить электроны из зоны проводимости Zn_2SnO_4 , замедляя рекомбинацию носителей и, следовательно, увеличивая фотоактивность в видимом свете. Результаты эксперимента показали, что образец фотокатализатора с 3 % содержанием графена показал активность при

видимом свете, в течении 140 минут концентрация ацетона (300 ppm) постепенно снижалась, а количество выделяющегося CO₂ достигает 80 ppm [54].

В начале 2019 года были опубликованы результаты эксперимента учёных из Тайвани, которые изучали фотокаталитическую активность воздушного фильтра с покрытием из TiO₂ легированного лантаном (La). Фотокатализатор изучали при разложении ацетона на уровне ppb в области видимого света [55]. Легирование может позволить расширить диапазон поглощения света и уменьшить рекомбинацию электронно-дырочных пар [55, 56]. В качестве подложки для фотокатализатора использовали керамический воздушный фильтр. Методом золь-геля было синтезировано покрытие La/TiO₂; разложение ацетона оценивалось в видимом свете ($\lambda > 380$ нм) на образцах покрытий воздушного фильтра P25 и x-La/TiO₂ с массовой долей La³⁺ 0-1 % [55]. Легированные образцы x-La/TiO₂ улучшили фотокаталитическую эффективность катализатора по сравнению с чистым диоксидом титана, лучшим себя показал воздушный фильтр с 0,5 % La/TiO₂ с эффективностью удаления ацетона до 38 %. Именно этот образец учёные выбрали, чтобы исследовать влияние относительной влажности (0-100 %) на эффективность воздушного фильтра. Максимальная эффективность удаления ацетона составила 47 % при влажности 10 %. Также этот образец показал стабильность удаления ацетона в течение более 3 часов без какой-либо значительной дезактивации [55].

В 2004 году учёные из китайского Колледжа Окружающей Среды и Ресурсов университета Цзилинь сравнили гетерогенное ФКО гептана в присутствии катализаторов: чистый TiO₂, смесь диоксидов титана и кремния и TiO₂/SO₄²⁻, при комнатной температуре в реакторе периодического действия под ультрафиолетовым излучением [57]. В этом исследовании учёные решили повысить активность диоксида титана, смешав его с диоксидом кремния для увеличения площади поверхности, термостабильности и кислотности поверхности и, следовательно, фотокаталитической активности, а в последствии сравнить полученный фотокатализатор с чистым TiO₂ и сульфатированным TiO₂. Результаты показали, что присутствие Si и SO₄²⁻ может стабилизировать значения площади поверхности катализатора, прокаленного при высокой температуре. Площадь поверхности смешанного катализатора диоксида титана и диоксида кремния увеличивается с увеличением содержания кремния, в свою очередь повышая фотокаталитическую активность в случае фотоокисления гептана [57]. В этом исследовании помимо гептана был использован и толуол, который продемонстрировал отличные от гептана данные окисления. Учёные сделали вывод, что

большая площадь поверхности не всегда эффективна в процессе ФКО, и ее влияние на процесс сильно зависит от природы окисляемого реагента [57].

Синтез новых легированных материалов на основе диоксида титана или других полупроводниковых материалов несомненно является популярным направлением для изучения. Однако активность базовых нелегированных тонких плёнок диоксида титана, синтезированных распылительным пиролизом, мало изучена, в литературе не было найдено исследований на эту тему.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ)

Исследование характеристик фотокаталитической активности тонких плёнок TiO_2 проводилось в газовом фотокаталитическом реакторе.

Экспериментальная установка состояла из пяти последовательно соединённых секций реактора, из двух регуляторов расхода газа для измерения расхода разбавителя и загрязненного газа, увлажнителя газа и инфракрасного спектрометра-анализатора INTERSPEC 200-X FTIR с газовой кюветой, ход луча которой составляет 8 метров (Specac), объёмом 1,3 литра. ФКО загрязнителей происходило в реакторе, объём каждой секции реактора составляет 130 мл; одна из секций оборудована термопарой для контроля температуры. Схема последовательных реакторов представлена на рисунке 2.1. Фотокатализатор TiO_2 поместили внутри каждого реактора в виде тонкой плёнки на стеклянной пластине. Площадь активной поверхности катализатора составляла 120 см^2 для одной секции реактора, что составило 600 см^2 для пяти секций.

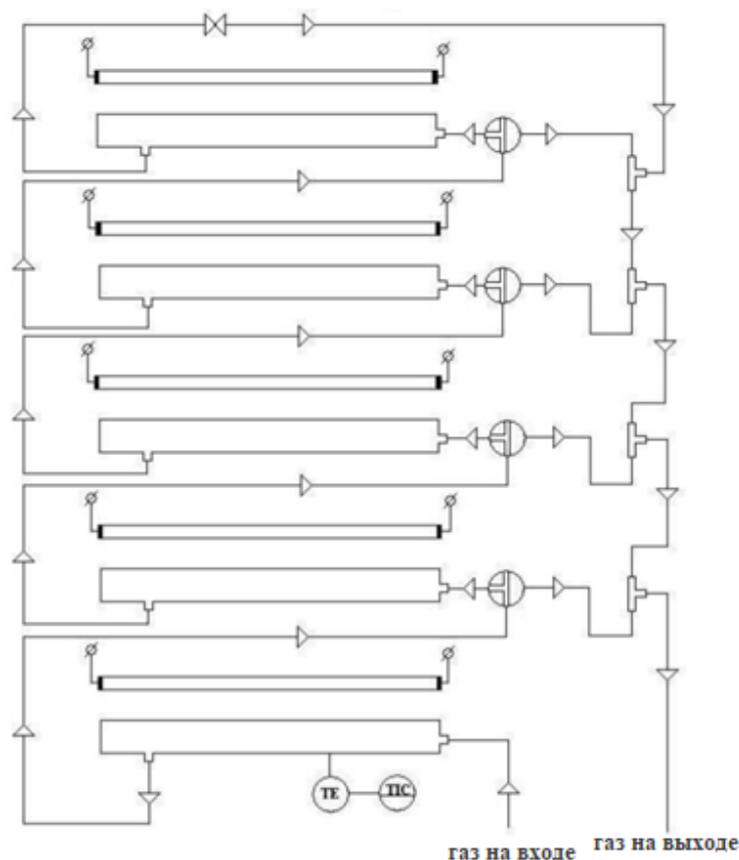


Рисунок 2.1. Схема газового фотокаталитического реактора (TE - термопара, TIC - регулятор температуры)

Фотокатализатор в виде тонких плёнок TiO_2 был приготовлен студентом докторантуры Таллиннского технического университета Ибрагимом Дюндаром.

Тонкие плёнки TiO_2 были нанесены на подложки из боросиликатного стекла (7,5 см × 4 см × 1 мм) с использованием метода ультразвукового распылительного пиролиза. Распылительный раствор состоял из изопророксида титана(IV) ($0,2 \text{ моль л}^{-1}$) и ацетилацетона в молярном соотношении 1: 4 в этаноле. В качестве газа-носителя использовали сжатый воздух с расходом 8 л мин^{-1} , а скорость распыления довели до $2,5 \text{ мл мин}^{-1}$. Расстояние между ультразвуковым распылителем и подложкой было установлено на 7 см, где подложки были размещены на горячей плите. Количество циклов распыления было установлено до шести. Площадь распылителя была 100 см^2 . Температуру горячей плиты довели до $350 \text{ }^\circ\text{C}$ для плёнки, распыленной на боросиликатное стекло. Образцы отжигали при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа на воздухе в печи фирмы Nabertherm L5 / 11 / 06D.

В экспериментальной установке ФКО использовались потоки воздуха $0,5$ или 1 л мин^{-1} , что давало время пребывания загрязняющих веществ $15,6$ или $7,8$ секунды на одну секцию реактора соответственно. В качестве источника света использовались ультрафиолетовые лампы Philips Actinic BL 15 Вт, излучение $3,5 \text{ мВт см}^{-2}$ с отражателем (интенсивность излучения проинтегрирована в диапазоне $180\text{--}400 \text{ нм}$, с максимальным излучением при 365 нм , отношением UV-B/UV-A $<0,2 \%$) и лампы видимого света Philips TL -D 15 Вт, излучение $3,3 \text{ мВт см}^{-2}$ с отражателем (интенсивность излучения проинтегрирована в диапазоне $180 - 700 \text{ нм}$, отношение UV/UV-VIS $<5 \%$). Лампы были расположены над каждым реактором. Схема общей экспериментальной установки показана на рисунке 2.2.

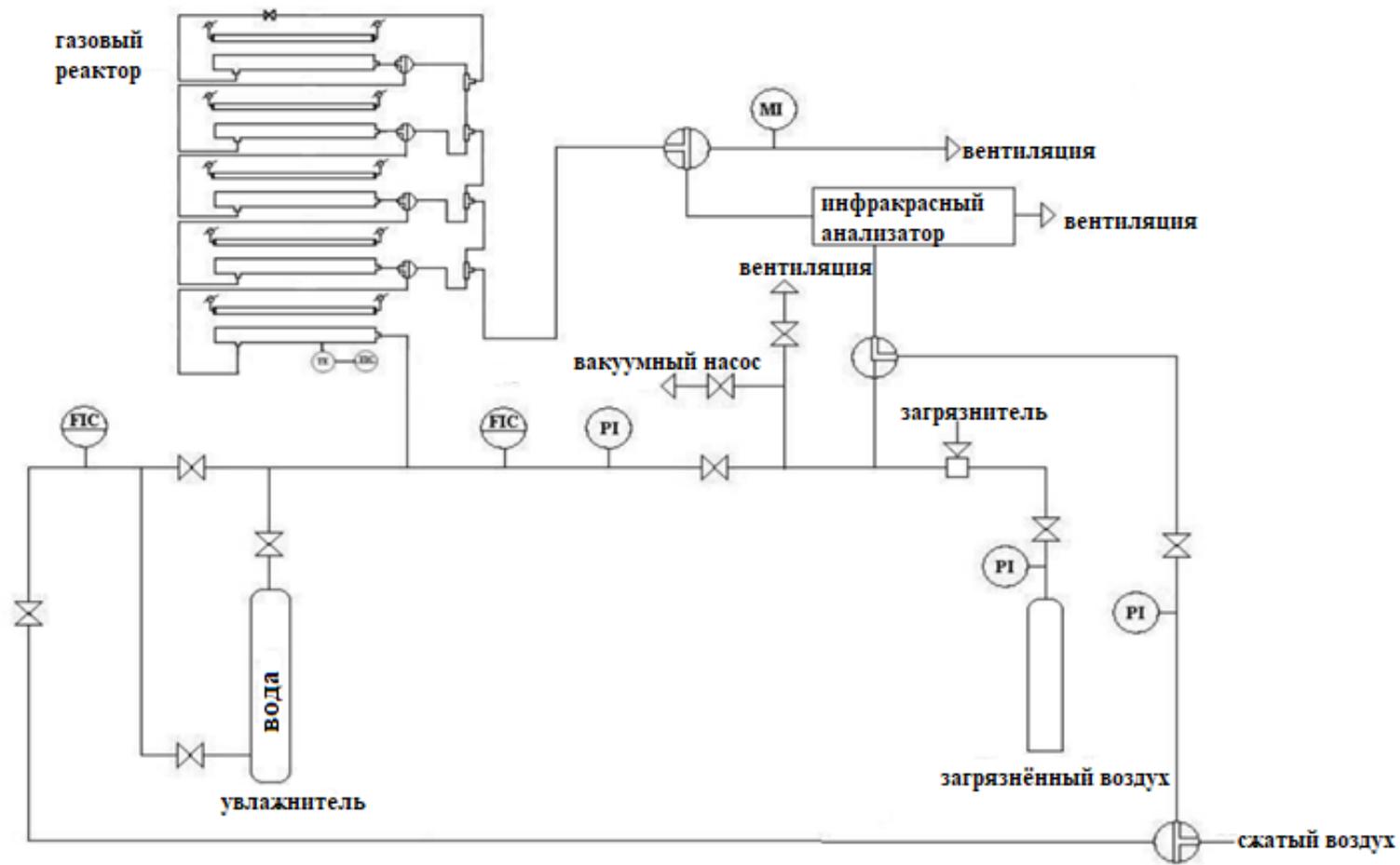


Рисунок 2.2. Схема общей экспериментальной установки (FIC - регуляторы расхода газа, PI - манометры, MI - измеритель влажности газа)

Проба загрязнённого ацетоном или гептаном воздуха была приготовлена в 50 литровом баллоне. Для этого предварительно рассчитанное количество загрязнителя было введено с помощью 50 мкл шприца через отверстие для впрыска в условиях вакуума. Количество загрязняющего вещества (V) было рассчитано по уравнению 2.1:

$$V = \frac{\frac{P+14,7}{14,7} \cdot V_{\text{баллон}}}{R \cdot T} \cdot M \cdot C \cdot \frac{0,000001}{\rho \cdot 0,001}, \quad (2.1)$$

P – давление в баллоне, 44 psig,

$V_{\text{баллон}}$ – объём баллона, 50 л,

R – газовая постоянная, 0,08206 л атм моль⁻¹ К⁻¹,

T – температура, 293,15 К,

M – молекулярная масса, у ацетона 58,08 г моль⁻¹, у гептана 100,21 г моль⁻¹,

C – желаемая концентрация, ppm,

ρ – плотность, у ацетона 0,784 г мл⁻¹, у гептана 0,6794 г мл⁻¹.

После 20 минут испарения загрязняющего вещества баллон был заполнен сжатым воздухом до 3 бар и оставлен на 1,5 часа для выравнивания концентрации. В проведённых экспериментах менялись условия: скорость потока воздуха, концентрация загрязнителя, влажность, смешивая поток загрязнённого сухого воздуха с увлажнённым чистым воздухом, источники излучения света. Перед началом каждого эксперимента был получен референтный спектр используемого чистого воздуха с помощью инфракрасного спектрометра.

В начале и в конце каждого эксперимента был снят инфракрасный спектр начальной концентрации загрязняющего вещества в потоке воздуха идущего мимо реактора (через линию байпаса) для того, чтобы убедиться, что содержание загрязнителя в баллоне не меняется со временем и является постоянным.

Каждые 10 минут был зарегистрирован инфракрасный спектр пробы в системе реакторов, по 2 спектра в одной позиции не менее 20 минут. Каждая последующая секция реактора открывалась поочерёдно, тем самым увеличивая активную площадь поверхности фотокатализатора. Общее время проведения эксперимента составило около 120 минут.

Ацетон и гептан были измерены в диапазонах инфракрасного спектра от 1245 до 1172 см^{-1} и от 3010 до 2825 см^{-1} соответственно.

Промежуточным продуктом при газофазном ФКО гептана была выявлена муравьиная кислота, которая также измерялась инфракрасным анализатором в диапазоне спектра от 1107 до 1103 см^{-1} .

Инфракрасные спектры воздуха были зарегистрированы с использованием программного обеспечения Interspec 3.40 Pro и обработаны с помощью программного обеспечения Essential FTIR.

Также были проведены контрольные эксперименты для изучения адсорбции и фотохимического разложения ацетона и гептана. Была получена нулевая адсорбция ацетона и гептана на тонкоплёночном катализаторе TiO_2 в условиях темноты. При отсутствии катализатора фотохимического разложения ацетона и гептана в ультрафиолетовом свете не наблюдалось. В обоих контрольных экспериментах исходная концентрация загрязнителей оставалась неизменной (разницы концентраций на входе в реактор и выходе из реактора не наблюдали) в течение 30 минут, когда загрязнённая проба воздуха проходила через пять секций реактора.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе было проведено несколько серий экспериментов для определения активности тонких плёнок из TiO_2 в разных условиях, которые обозначены в таблице 3.1, в процессе ФКО ацетона и гептана. Каждый эксперимент в серии включал в себя изучение процесса при последовательном подключении 5 секций газофазного реактора отдельно с ацетоном или гептаном. Чтобы оценить влияние условий эксперимента на процесс ФКО были рассчитаны конверсии ацетона и гептана, а также содержание промежуточного продукта гептана – муравьиной кислоты.

Таблица 3.1. Условия и параметры проведённых экспериментов с ацетоном и гептаном

| Серия экспериментов | Концентрация реагента, ppm | Относительная влажность, % | Источник излучения | Скорость потока воздуха, л мин ⁻¹ | Время пребывания в секции реактора, с |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 5 и 10 | 6 | UV-A | 0,5 | 7,8 и 15,6 |
| 2 | 10 | 6 и 40 | UV-A | 0,5 | 15,6 |
| 3 | 5 | 6 | UV-A и VIS | 0,5 | 15,6 |

Конверсия ацетона и гептана была рассчитана по разнице между концентрациями на входе в реактор и на выходе из него (уравнение 3.1):

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{C_{\text{вход}} - C_{\text{выход}}}{C_{\text{вход}}} \cdot 100 \% \quad (3.1)$$

3.1 Механизмы разложения ацетона и гептана

Ацетон широко используется для анализа эффективности различных газофазных фотокаталитических систем из-за ограниченного количества промежуточных продуктов и лёгкости минерализации. Реакционный путь ацетона проходит через образование

ацетальдегида в качестве промежуточного продукта, окисление которого в свою очередь может привести к уксусной кислоте и/или формальдегиду [58, 59]. Возможные пути окисления ацетона показаны ниже (рисунок 3.1) [58]:

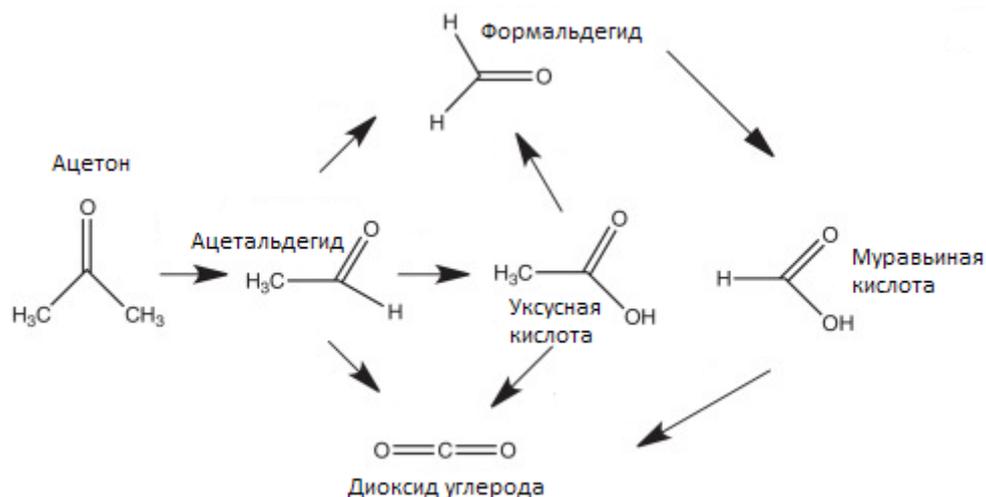
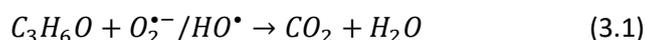


Рисунок 3.1. Возможные пути окисления ацетона

В данной работе в процессе ФКО ацетона в газовой фазе в качестве продуктов окисления были обнаружены только углекислый газ и вода, образование промежуточных продуктов было ниже предела обнаружения, можно предположить, что эти вещества распадались с большей скоростью, чем окислялся ацетон. На рисунке 3.2 представлены инфракрасные спектры загрязнённого ацетоном воздуха, стандарта ацетона, воды и диоксида углерода. Как видно пик карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ у ацетона перекрывают на спектре пики воды ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$), поэтому для определения конверсии ацетона сравнивали интегрированный пик $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$ ($\sim 1200 \text{ см}^{-1}$) полученный в экспериментальных опытах с площадью пика $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$ стандарта ацетона. Уравнение реакции 3.1 схематично показывает фотоокисление ацетона [54]:



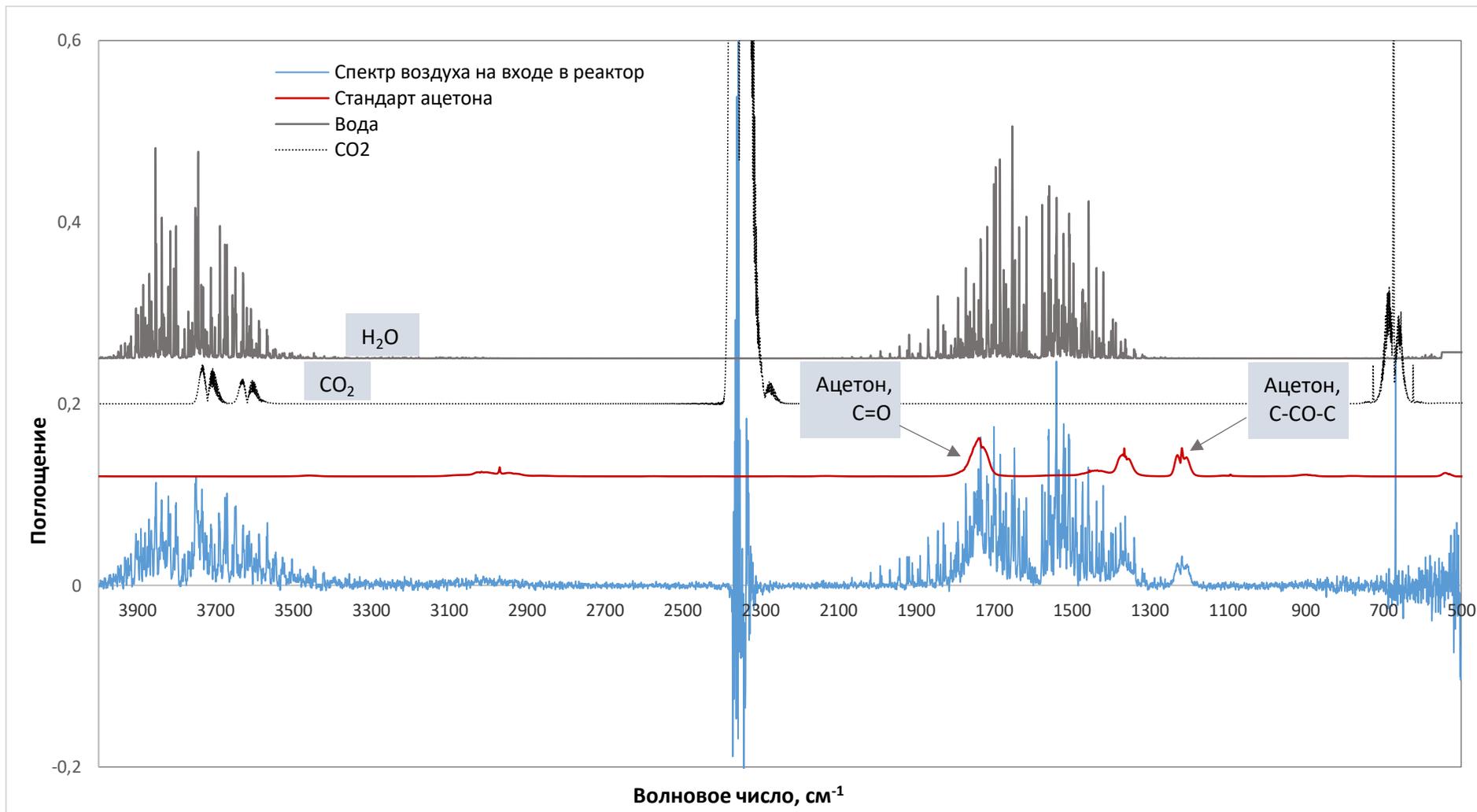
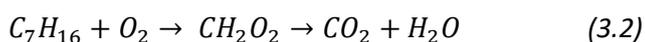


Рисунок 3.2. Пример инфракрасного спектра загрязнённого воздуха на входе в реактор и стандартов воды, диоксида углерода, и ацетона из библиотеки спектров FDM (Fiveash Data Management)

В своей работе учёные Шан и другие представили результаты газофазного ФКО гептана на TiO_2 под ультрафиолетовым излучением при температуре окружающей среды в реакторе периодического действия [60]. Полное окисление гептана произошло в газовой смеси гептана и кислорода с почти стехиометрическим образованием CO_2 и H_2O . Были обнаружены промежуточные продукты: пропаналь, бутаналь, 3-гептанон, 4-гептанон и монооксид углерода, которые в свою очередь фотоокисляются до конечных продуктов CO_2 и H_2O . Содержание бутанала и 4-гептанона было незначительным [60]. Также ссылаясь на ранние исследования фотоокисление алканов подразумевает промежуточное образование спиртов и олефинов, которые затем частично окисляются в кетоны и альдегиды [61]. Образующиеся альдегиды и кетоны могут окисляться до кислот взаимодействуя с HO^\bullet и другими кислородсодержащими радикалами [60].

В настоящей работе в процессе фотоокисления гептана, помимо CO_2 и H_2O , в газовой фазе был обнаружен промежуточный продукт – муравьиная кислота. На рисунке 3.3 приведён пример инфракрасного спектра частично окисленного гептана в воздухе, выходящем из реактора, с образовавшейся муравьиной кислотой. Также как и в случае ацетона, пик карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ у муравьиной кислоты перекрывают на спектре пики воды ($\sim 1800 \text{ см}^{-1}$); для определения её содержания сравнивали пик $\text{C}-\text{O}$ ($\sim 1100 \text{ см}^{-1}$) полученный в экспериментальных опытах с площадью пика $\text{C}-\text{O}$ стандарта муравьиной кислоты. Конверсию гептана рассчитывали, сравнивая экспериментальную площадь пика $\text{C}-\text{H}$ связи ($\sim 2950 \text{ см}^{-1}$) с площадью этого же пика в стандарте. Уравнение реакции 3.2 схематично показывает окисление гептана [60].



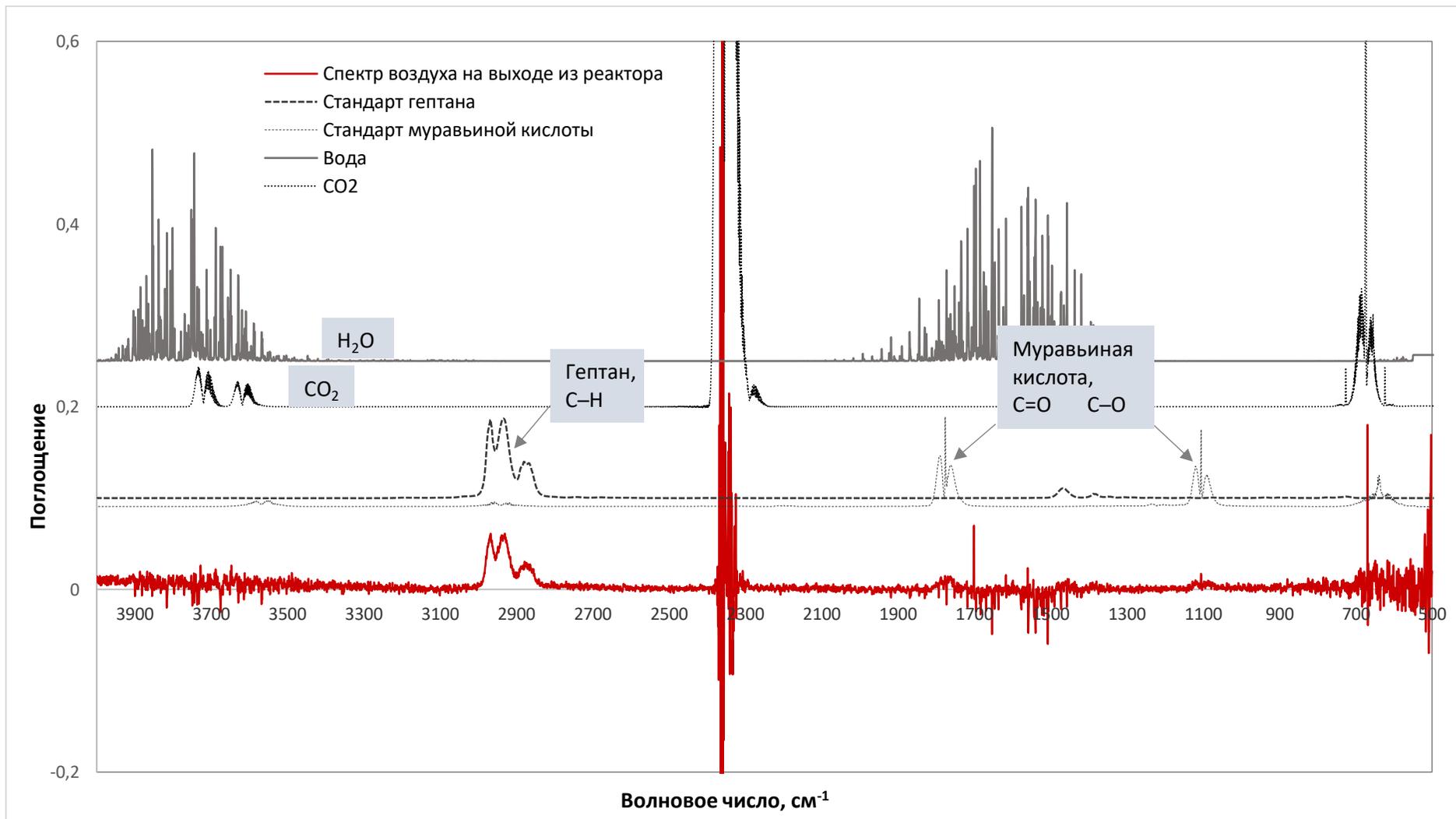


Рисунок 3.3. Пример инфракрасного спектра воздуха, содержащего частично окисленный гептан, на выходе из реактора и стандартов воды, диоксида углерода, гептана и муравьиной кислоты из библиотеки спектров FDM (Fiveash Data Management)

3.2 Влияние времени пребывания в реакторе на процесс фотокаталитического окисления

Массовый перенос загрязняющих веществ из газовой фазы на поверхность фотокатализатора влечет за собой несколько процессов и зависит от условий прохождения воздушного потока через реактор, типа загрязнителя и свойств фотокатализатора. Учитывая фиксированную поверхность фотокатализатора, в целом исследования утверждают, что скорость воздушного потока оказывает двойное антагонистическое влияние на фотокаталитические реакции: 1) с увеличением скорости воздушного потока время пребывания молекул ЛОС внутри реактора уменьшается, что приводит к снижению количества адсорбированного загрязняющего вещества и более низкой конверсии, 2) более высокая скорость воздушного потока способствует массопереносу молекул органического загрязнителя и радикалов между воздухом и поверхностью фотокатализатора, что приводит к более высокой скорости реакции ФКО [27].

Для изучения зависимости разложения ацетона и гептана от их времени пребывания в реакторе был сделан сравнительный анализ нескольких экспериментов (строка 1 в таблице 3.1). Первоначально результаты экспериментов фотоокисления органических соединений были проанализированы при концентрации ацетона и гептана в 10 ppm и скорости потока воздуха $0,5 \text{ л мин}^{-1}$ с результатами той же концентрации, но скоростью 1 л мин^{-1} , что сократило время пребывания загрязнителей в реакторе в 2 раза.

На рисунке 3.4 показана зависимость конверсии ацетона от времени его пребывания в реакторе. Конверсия ацетона в пяти секциях реактора составила 93 % со временем пребывания 15,6 с в одной секции реактора или 78 с в пяти секциях, поэтому можно с уверенностью сказать, что площади поверхности фотокатализатора 600 см^2 достаточно, чтобы удалить более 90 % ацетона из воздуха в течение 78 с. Уже после третьей секции реактора (примерно 47 с) ацетон разложился почти на 50 %. Однако после увеличения скорости потока загрязнённого воздуха в 2 раза, что повлекло с собой и уменьшение времени пребывания до 7,8 с на одну секцию, можно наблюдать уменьшение эффективности окисления ацетона почти в 2,5 раза, оно составило лишь 38 % на площади в 600 см^2 (39 с). Конструкция используемого реактора позволяет провести также сравнение конверсии загрязнителя при одинаковых временах пребывания в реакторе, но при этом разных режимах движения воздуха, которые можно характеризовать удельным временем пребывания на единицу фотокаталитической поверхности. Время пребывания 15,6 с в секции реактора даёт

удельное время пребывания $15,6 : 120 = 0,13 \text{ с см}^{-2}$, $7,8 \text{ с}$ соответственно $0,065 \text{ с см}^{-2}$. При условиях $7,8 \text{ с}$ в секции ($0,065 \text{ с см}^{-2}$) в первой и во второй секции реактора практически не происходит окисления ацетона. Однако, за $31,2 \text{ с}$ конверсия ацетона составила около 30 % (4 секции реактора, 480 см^2), в то время как за те же $31,2 \text{ с}$ в более ламинарном режиме ($0,13 \text{ с см}^{-2}$, 2 секции реактора, 240 см^2) конверсия ацетона чуть ниже - около 25 %. То есть можно предположить, что в случае ацетона, интенсификация массообмена на большей фотокаталитической поверхности может незначительно повышать конверсию загрязнителя при времени пребывания более 30 с.

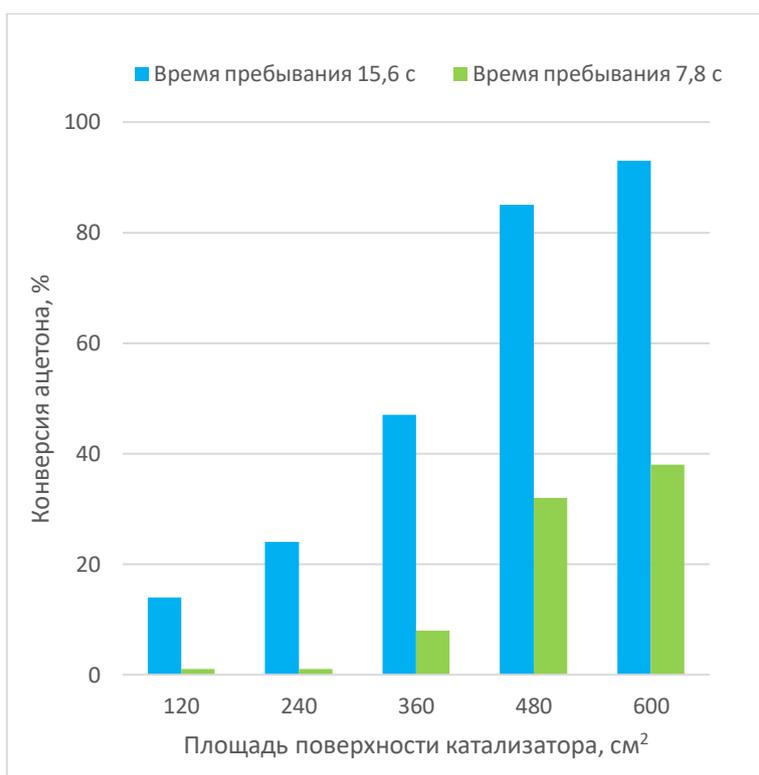


Рисунок 3.4. Влияние времени пребывания на процесс ФКО ацетона (начальная концентрация 10 ppm, относительная влажность 6 %, источник излучения UV-A)

На рисунке 3.5 приведены результаты влияния времени пребывания на конверсию гептана. Конверсия гептана составила 46 % в пяти секциях реактора с общим временем пребывания 78 с. Площади поверхности катализатора 600 см^2 и 78 с недостаточно для полного окисления данного загрязнителя на изучаемой тонкой плёнке диоксида титана. Уменьшение времени пребывания в реакторе уменьшает конверсию гептана в ходе процесса ФКО в 1,8 раза. Конверсия гептана составила 25 % в пяти секциях реактора с общим временем пребывания 39 с. Как и у ацетона в первой и во второй секции реактора гептан практически не окисляется. При сравнении конверсий гептана при одинаковом времени пребывания в $31,2 \text{ с}$, также

наблюдаем, что несмотря на одинаковое время пребывания увеличение площади катализатора и интенсификация массообменных процессов приводит к повышению конверсии гептана от примерно 10 до 20 %.

Так же во время процесса ФКО гептана в газовой фазе был обнаружен промежуточный продукт окисления – муравьиная кислота. Зависимость образовавшегося количества муравьиной кислоты от времени пребывания приведена на рисунке 3.6. При времени пребывания 15,6 с в одной секции реактора наблюдаем классическую кривую образования и последующего разложения промежуточного продукта, проходящую через максимум. Видно, что максимальная концентрация продукта окисления гептана 0,7 ppm достигается в третьей секции реактора с временем пребывания 46,8 с, в четвёртой и пятой секции концентрация уменьшается. А с уменьшением времени пребывания гептана в реакторе происходит накопление его побочного продукта – муравьиной кислоты (рисунок 3.6).

Данные результаты могут послужить основой для дальнейших исследований удаления гептана из воздуха, например, увеличение площади поверхности катализатора или увеличение времени пребывания в реакторе данного типа может привести к более высоким значениям конверсии гептана и разложению промежуточного продукта.

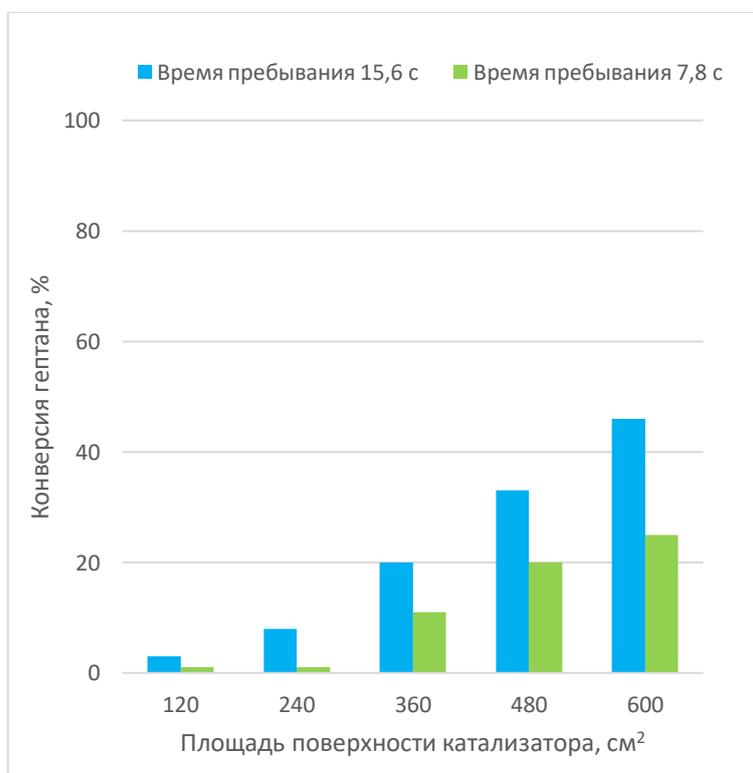


Рисунок 3.5. Влияние времени пребывания на процесс ФКО гептана (начальная концентрация 10 ppm, относительная влажность 6 %, источник излучения UV-A)

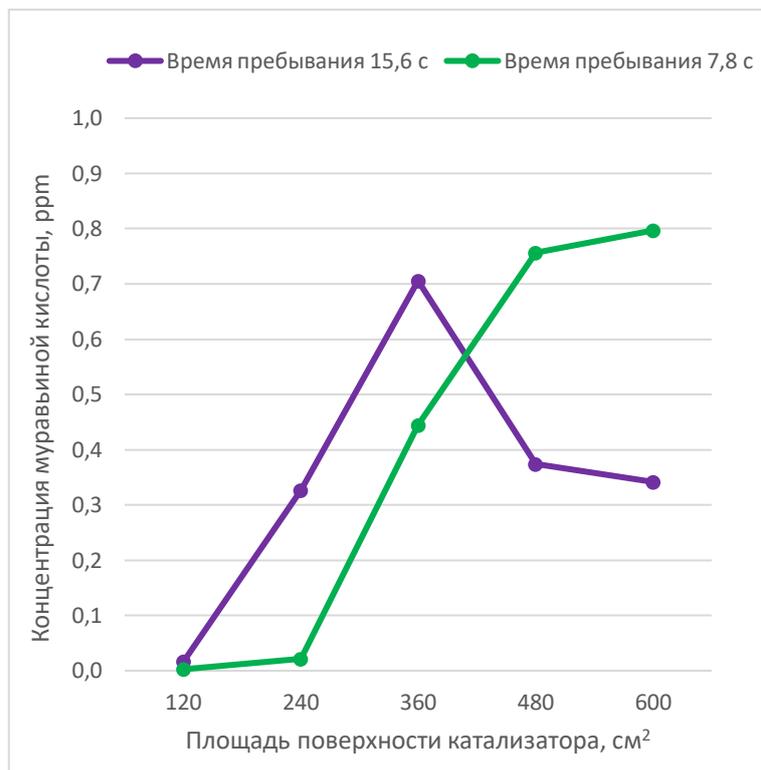


Рисунок 3.6. Влияние времени пребывания на содержание промежуточного продукта ФКО гептана муравьиной кислоты (начальная концентрация 10 ppm, относительная влажность 6 %, источник излучения UV-A)

С одной стороны, увеличение скорости воздушного потока уменьшает время контакта между молекулами ЛОС и активными веществами, такими как гидроксильные радикалы и супероксидный анион, и, следовательно, снижает общую эффективность удаления загрязнителей в конкретном реакторе. Время пребывания также может влиять на количество побочных продуктов, образующихся во время реакций ФКО. С другой стороны, при одинаковом времени пребывания, но разных режимах пропускания воздуха через реактор, более турбулентное движение воздуха, может способствовать более глубокой конверсии органических загрязнителей благодаря интенсификации массообмена активных частиц и органических молекул. Степень влияния скорости воздушного потока на скорость реакции ФКО и эффективность удаления загрязнителей может значительно варьироваться в зависимости от концентрации загрязнителей, интенсивности света, фотокатализатора, носителя [27].

3.3 Влияние концентрации летучих органических соединений

Данная работа была продолжена серией, где исследовали влияние исходной концентрации на протекание процесса ФКО ацетона и гептана также при разных временах пребывания (15,6 и 7,8 с на одну секцию реактора), чтобы дополнить результаты, полученные в предыдущей экспериментальной серии.

Влияние более высокой концентрации ЛОС на реакции ФКО можно анализировать с разных сторон: 1) увеличивается количество молекул ЛОС, которые могут адсорбироваться и окисляться на поверхности фотокатализатора, что может повышать скорость реакции; 2) отношение реакционноспособных частиц плюс активные центры к молекулам загрязняющих веществ уменьшается, и, следовательно, большее количество ЛОС может покинуть реактор без разрушения; 3) большое количество побочных продуктов, образующихся в ходе реакций ФКО, может уменьшить минерализацию и / или занять часть активных центров, препятствуя прогрессу окисления [27].

На рисунке 3.7 показано влияние концентрации ацетона на его конверсию при разных режимах воздушного потока. Для полной 100 % конверсии 5 ppm ацетона было достаточно площади поверхности катализатора 480 см^2 и времени пребывания 62,4 с (рисунок 3.7, слева). С увеличением концентрации до 10 ppm конверсия ацетона на той же площади сократилась на 15 % и составила 85 %, однако количественно это составляет 8,5 ppm. То есть повышение концентрации снижает расчётную конверсию ацетона, но количество окисленного вещества в ppm при этом возрастает.

С уменьшением времени пребывания, максимальная конверсия ацетона с исходной концентрацией 5 ppm составила 54 % или около 3 ppm (600 см^2 , 39 с). Ацетон с концентрацией в 10 ppm на той же площади достиг конверсии лишь 38 %, что составляет примерно 4 ppm окисленного вещества (рисунок 3.7, справа).

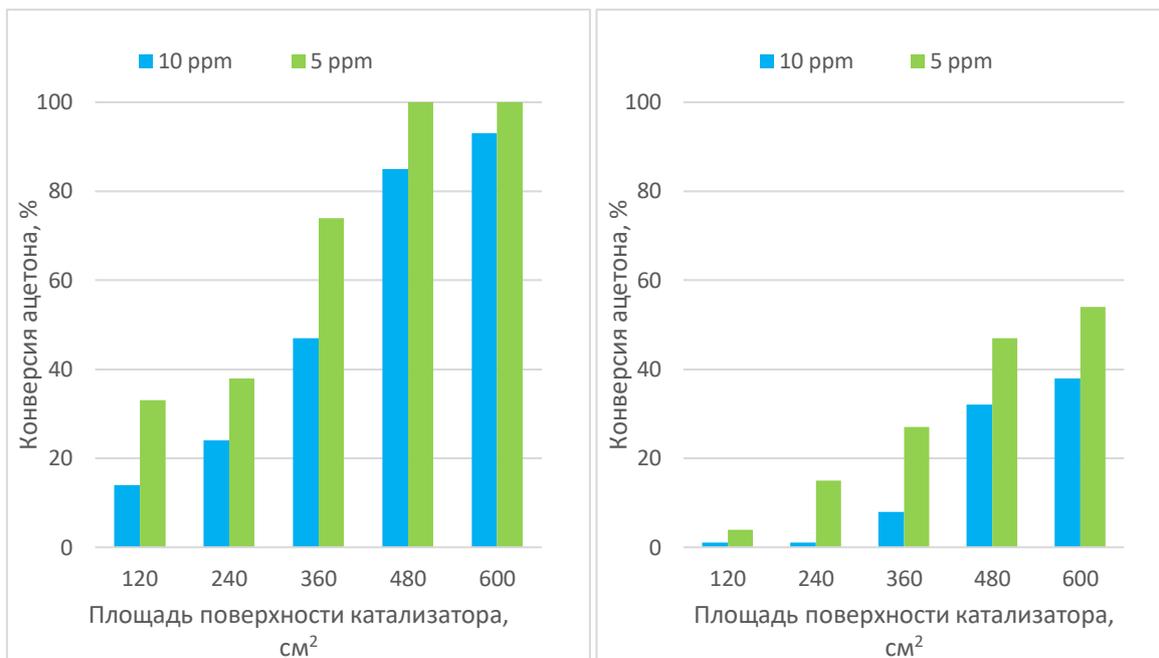


Рисунок 3.7. Влияние концентрации на процесс ФКО ацетона: слева - время пребывания в секции 15,6 с, справа - 7,8 с (относительная влажность 6 %, источник излучения UV-A)

В случае окисления гептана с концентрацией 5 ppm максимальная конверсия составила 65 % (са. 3,3 ppm) на площади поверхности катализатора 600 см² со временем пребывания 78 с. С увеличением концентрации до 10 ppm, конверсия снизилась на 19 % и составила 46 %, то есть окислилось примерно 4,5 ppm гептана (рисунок 3.8, слева). При уменьшении времени пребывания с увеличением концентрации конверсия гептана снизилась в два раза на той же поверхности, конверсия составила 50 % с исходной концентрацией 5 ppm (2,5 ppm разложилось), а с концентрацией 10 ppm 25 %, что в абсолютных единицах даёт те же 2,5 ppm окисленного гептана.

Можно обобщить, что конверсии окисляемого ЛОС снижаются с уменьшением времени пребывания в реакторе и с увеличением входящей концентрации. Однако, следует заметить, что с увеличением концентрации при более долгом времени пребывания увеличиваются количества окисленного вещества (несмотря на снижение конверсии), в то время как более короткое время пребывания ведёт к нивелированию этого явления и разложению примерно одинакового количества вещества вне зависимости от исходной концентрации.

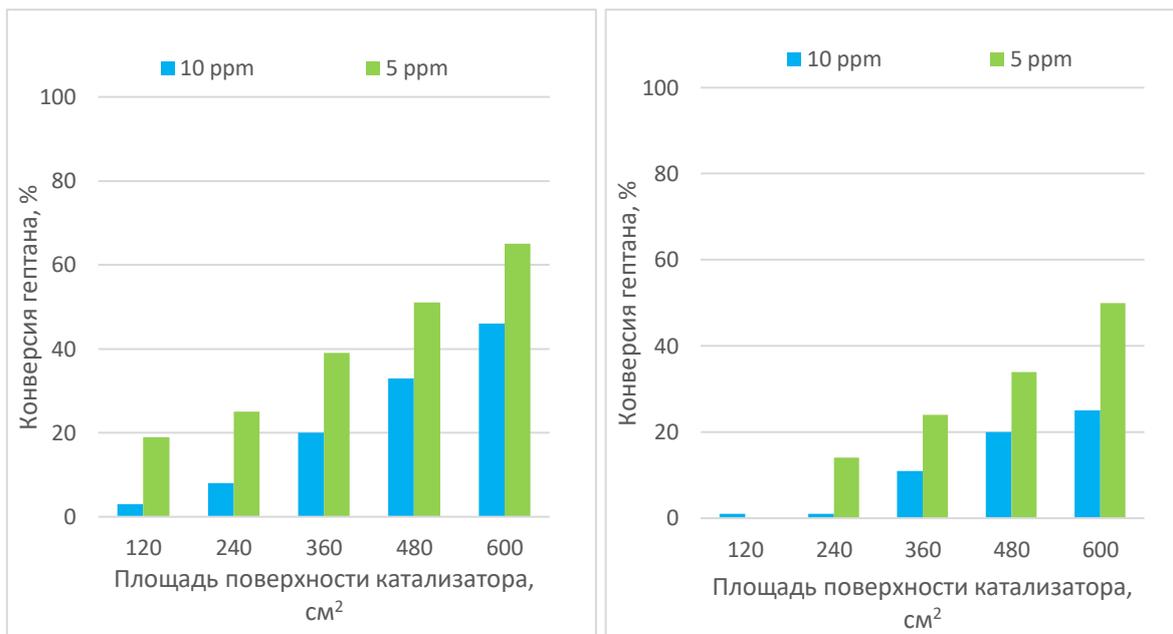


Рисунок 3.8. Влияние концентрации на процесс ФКО гептана: слева - время пребывания в секции 15,6 с, справа - 7,8 с (относительная влажность 6 %, источник излучения UV-A)

На рисунке 3.9 можно наблюдать, что если при большем времени пребывания в реакторе при обеих концентрациях (10 и 5 ppm) происходит образование и последующее разложение муравьиной кислоты, то с его уменьшением муравьиная кислота накапливается. Исходная концентрация гептана слегка изменяет тенденцию накопления продукта в связи с изменениями в равновесных концентрациях адсорбированных и десорбированных соединений, но при этом не оказывает влияния на характер продуктов.

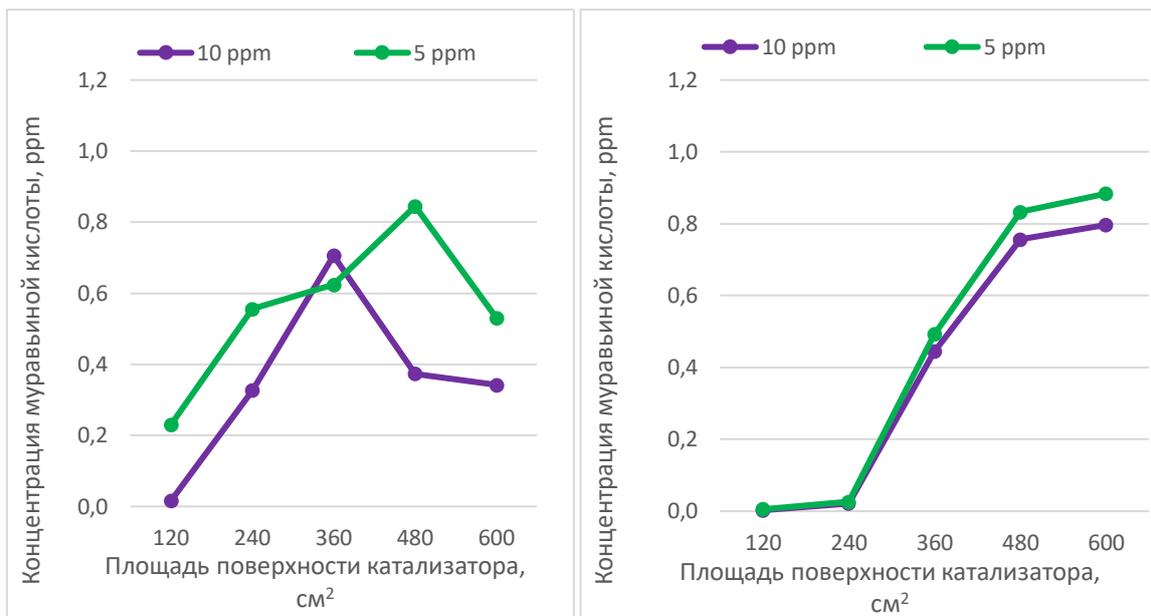


Рисунок 3.9. Влияние концентрации гептана на образование муравьиной кислоты: слева - время пребывания в секции 15,6 с, справа - время пребывания 7,8 с (относительная влажность 6 %, источник излучения UV-A)

3.4 Влияние влажности воздуха на процесс фотокаталитического окисления

В реальных условиях адсорбции и минерализации ЛОС на поверхности TiO_2 влажность постоянно присутствует в воздухе и может влиять на механизмы адсорбции и процессы окисления. Образование радикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$ или HO^{\cdot} зависит от относительной влажности, поскольку она определяет наличие молекул воды, которые необходимы для образования этих радикалов [55].

Несмотря на обилие литературы о влиянии влажности на процесс ФКО, до сих пор нет общего взгляда учёных, как же влияет относительная влажность на эффективность удаления ЛОС. Многие исследования показали, что в зависимости от условий эксперимента (типа и концентрации ЛОС, диапазона относительной влажности, типа и адсорбционной способности катализатора), может быть двойной эффект, положительный или отрицательный [27, 62]:

- молекула адсорбированной воды окисляется до гидроксильных радикалов, что способствует прохождению реакций ФКО; относительная влажность поддерживает скорость окисления, пополняя поверхностные гидроксильные группы; поверхностные гидроксильные группы могут захватывать дырки и препятствовать рекомбинации e^- и h^+ .
- молекулы воды, адсорбированные на поверхности TiO_2 посредством водородных связей с гидроксильными группами, образуют многослойную пленку, которая препятствует контакту загрязняющих веществ с поверхностью TiO_2 или химически активными веществами в пограничном слое; молекулы воды конкурируют с ЛОС за адсорбцию на активных центрах TiO_2 ; при очень высокой относительной влажности пары воды могут снизить интенсивность света на поверхности фотокатализатора, блокируя ультрафиолетовое излучение.

Помимо эффективности удаления ЛОС и скорости реакции ФКО, относительная влажность также может играть важную роль в процессе минерализации, типе промежуточных продуктов и их количестве [27].

Для изучения влияния относительной влажности на процесс ФКО ацетона и гептана были сделаны серии экспериментов с относительной влажностью 6 и 40 % (строка 2 в таблице 3.1) с начальной концентрацией загрязнителей 10 ppm, временем пребывания 15,6 с в одной секции реактора и источником излучения UV-A. Результаты приведены на рисунке 3.10 для ацетона и на рисунке 3.11 для гептана.

По результатам экспериментов видно, что влажность воздуха значительно влияет на разложение ацетона и гептана в воздухе. Если при 6 % относительной влажности конверсия ацетона при полном прохождении реактора с площадью 600 cm^2 составила 93 %, то с влажностью 40 % конверсия ацетона составила в три раза меньше, лишь 30 % (рисунок 3.10). Та же картина наблюдается и с окислением гептана. Максимальная конверсия гептана составила 46 % в пяти секциях реактора с временем пребывания 78 с и начальной концентрацией 10 ppm при относительной влажности 6 %. При таких же условиях с относительной влажностью 40 % конверсия гептана составила лишь 18 % (рисунок 3.11). То есть при окислении ацетона и гептана на тонких плёнках диоксида титана мы наблюдаем превалирование негативного эффекта присутствия повышенного количества водяного пара в воздухе.

Повышенная влажность воздуха оказывает также влияние и на присутствие промежуточных продуктов в газовой фазе (рисунок 3.12). Если в более сухом воздухе в ходе окисления гептана муравьиная кислота десорбируется с поверхности катализатора, то можем предположить, что причиной отсутствия этого промежуточного продукта в случае влажного воздуха является адсорбция продукта на гидратированной поверхности катализатора.

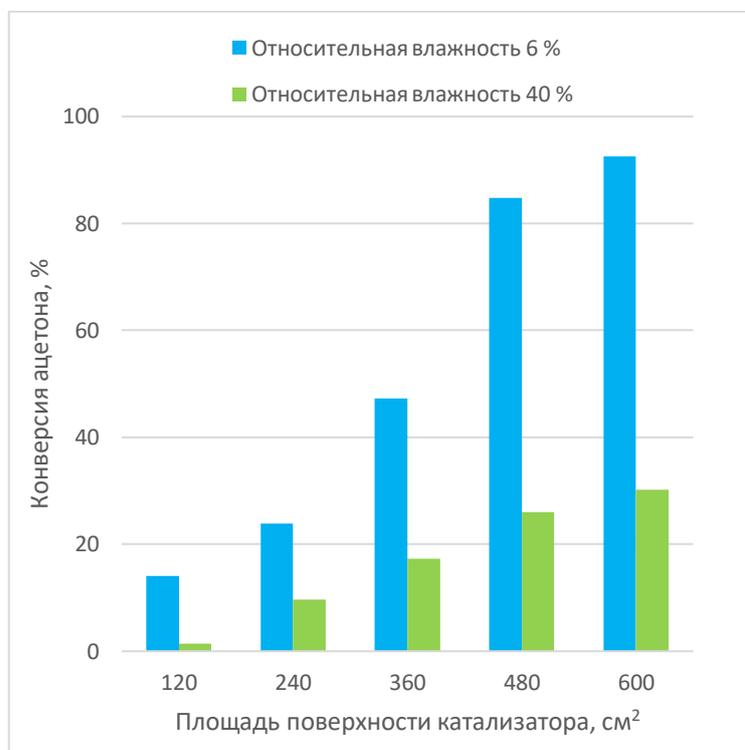


Рисунок 3.10. Влияние относительной влажности на процесс ФКО ацетона (начальная концентрация 10 ppm, время пребывания 15,6 с, источник излучения UV-A)

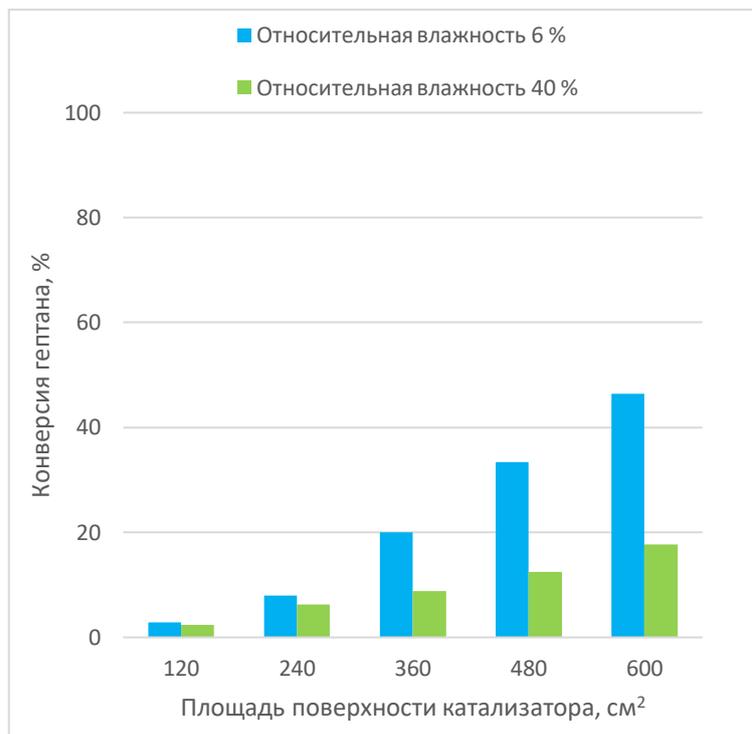


Рисунок 3.11. Влияние относительной влажности на процесс ФКО гептана (начальная концентрация 10 ppm, время пребывания 15,6 с, источник излучения UV-A)

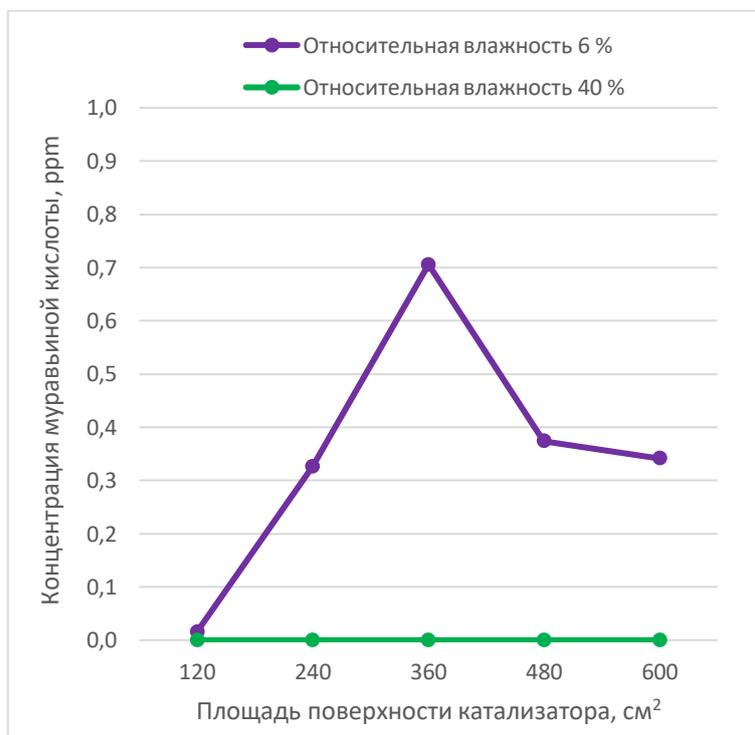


Рисунок 3.12. Влияние относительной влажности воздуха на содержание промежуточного продукта ФКО гептана в газовой фазе

3.5 Влияние источника излучения на процесс

фотокаталитического окисления

Свет является одним из основных параметров, оказывающих влияние на весь процесс фотокатализа; длина волны и интенсивность излучения могут влиять на скорость реакции и эффективность удаления ЛОС. При одинаковом распределении энергии фотонов, то есть при постоянной длине волны света, увеличение интенсивности приводит к генерации большего количества фотонов и, следовательно, $e^- h^+$ пар. В целом, увеличение интенсивности света на поверхности фотокатализатора или использование источника света с меньшей длиной волны увеличивает скорость фотокаталитической реакции. Однако, в зависимости от времени пребывания, типа и концентрации ЛОС, образование побочных продуктов может быть уменьшено или увеличено с изменениями в интенсивности света [27].

Ранее в данной работе описывались свойства фотокатализатора TiO_2 , где упоминалось, что у TiO_2 широкая запрещённая зона, из-за которой фотокаталитическая активность катализатора проявляется лишь при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны менее 400 нм. Это очень ограничивает его использование, поэтому учёные пытаются найти способ, чтобы увеличить зону действия TiO_2 , например, легированием благородными, редкоземельными металлами или неметаллами. Особенности синтеза тонких плёнок из прекурсоров, содержащих углерод, зачастую приводят к тому, что в составе плёнки остаются неметаллы или иногда металлы, попадающие в структуру при синтезе или из материала подложки в ходе диффузии. Поэтому тонкие плёнки могут обладать определённой активностью в видимом свете. В этом исследовании были проведены эксперименты как под действием ультрафиолетового так и видимого света (строка 3 в таблице 3.1).

Результаты экспериментов, проведённых при разных источниках излучения света, приведены на рисунках 3.13 и 3.14. Интенсивность излучения обеих ламп (UV-A и VIS) варьировалась от 3,3 до 3,5 мВт см⁻², концентрации ацетона и гептана в обоих испытаниях составляли 5 ppm, время пребывания в одной секции реактора составило 15,6 с, относительная влажность 6 %.

Как и следовало ожидать, покрытие из TiO_2 было эффективно в процессе окисления ацетона при облучении ультрафиолетом и полностью разложило данное органическое соединение на CO_2 и H_2O уже в четвёртой секции реактора с площадью поверхности катализатора 480 см² и временем пребывания 62,4 с (рисунок 3.13). Тонкие плёнки оказались активны в видимом свете, хотя активность фотокатализатора была в несколько раз ниже. В четвёртой секции

реактора (площадь поверхности 480 см²) конверсия ацетона составила 27 %, почти в 4 раза меньше чем в ультрафиолете.

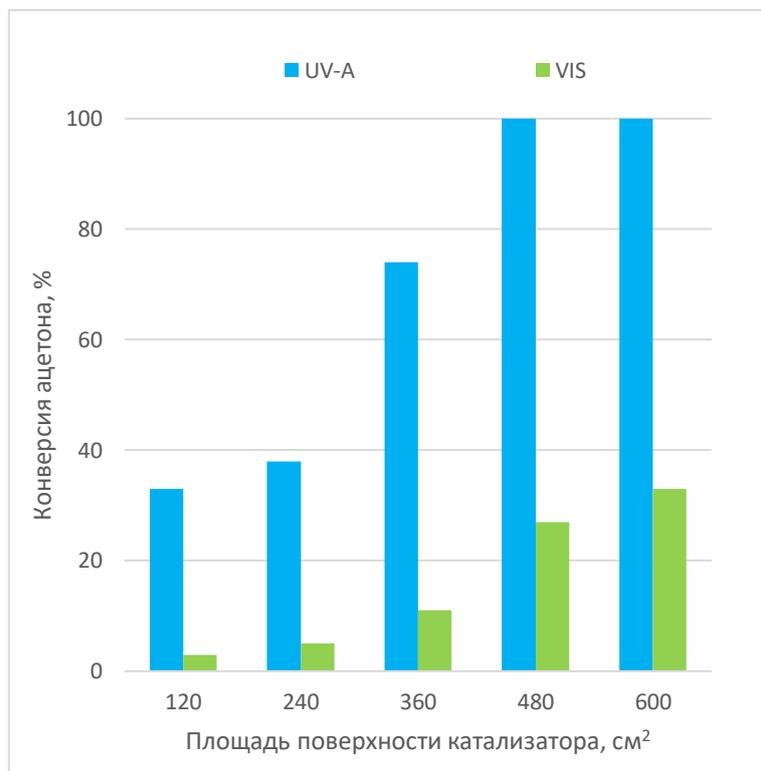


Рисунок 3.13. Конверсия ацетона под воздействием UV-A и VIS излучения (концентрация 5 ppm, влажность 6 %, время пребывания 15,6 с)

Разложение гептана с начальной концентрацией 5 ppm при ультрафиолетовом облучении достигло максимальной конверсии 65 % с площадью поверхности катализатора 600 см² и временем пребывания 78 с (рисунок 3.14). При видимом свете при таких же условиях конверсия гептана составила лишь 16 %; при более коротких временах пребывания (15,6 и 31,2 с) активность катализатора в видимом свете не удалось обнаружить, конверсия была низкой, в пределах ошибки определения. То есть для окисления такого соединения как гептан под видимым светом на тонкой плёнке, синтезированной распылительным пиролизом, требуются большие площади фотокатализатора и достаточно длинное время контакта молекул загрязнителя с поверхностью плёнки или пребывания в её непосредственной близости.

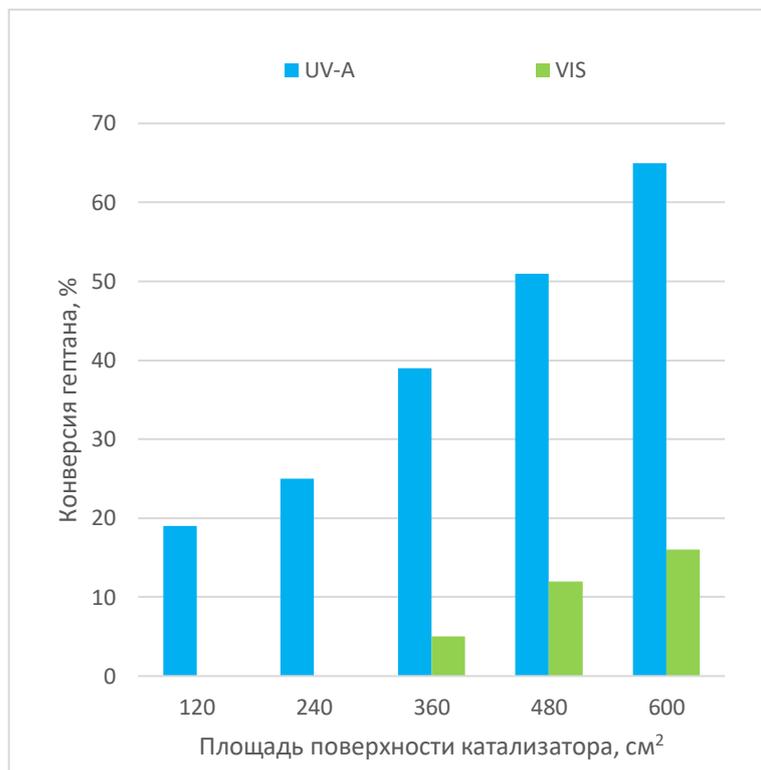


Рисунок 3.14. Конверсия гептана под воздействием UV-A и VIS излучения (концентрация 5 ppm, влажность 6 %, время пребывания 15,6 с)

На рисунке 3.15 можно проследить образование муравьиной кислоты, продукта ФКО гептана. Здесь можно увидеть, что при видимом свете концентрация муравьиной кислоты увеличивается со временем пребывания гептана в реакторе (от 15,6 до 78 с или от 120 до 600 см²). Небольшие количества промежуточного продукта образуются уже при временах пребывания 15,6 и 31,2 с, где конверсию гептана рассчитать не удалось, но тем не менее образование продукта говорит о протекании процесса окисления даже при коротких временах пребывания. То есть можем предположить, что для разложения промежуточного продукта под действием видимого света, также потребуются намного большие площади и времена пребывания, поскольку фотокаталитический процесс протекает гораздо медленнее, однако активность покрытия под видимым светом не вызывает сомнений.

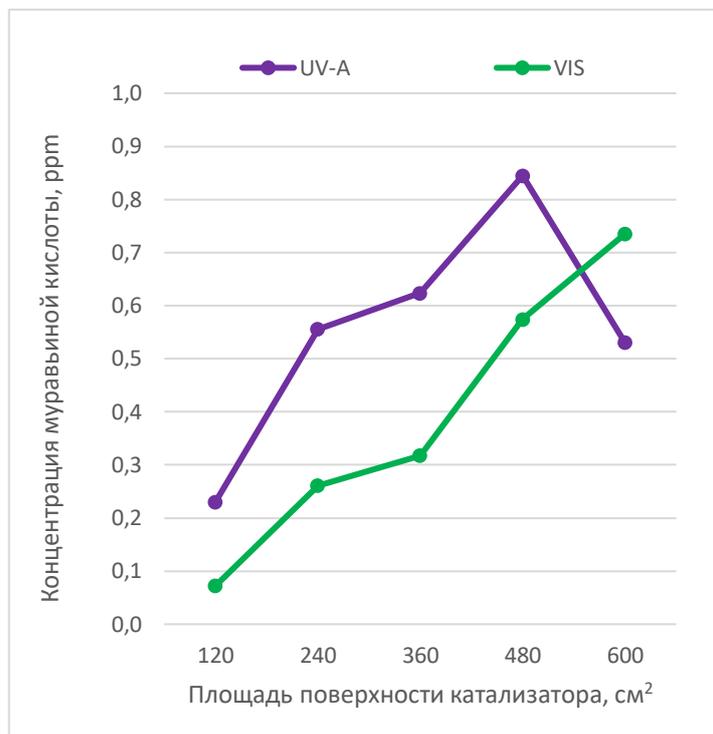


Рисунок 3.15. Образование побочного продукта гептана муравьиной кислоты (концентрация гептана 5 ppm, влажность 6 %, время пребывания 15,6 с)

ВЫВОДЫ

В данной работе было проведено исследование фотокаталитической активности фотокатализатора диоксида титана, синтезированного на подложке из боросиликатного стекла методом ультразвукового распылительного пиролиза, в газофазном пятисекционном реакторе. Изучали зависимость фотокаталитического окисления (ФКО) ацетона и гептана от времени пребывания в реакторе, начальной концентрации реагентов, относительной влажности и источника излучения света. Площадь поверхности фотокатализатора варьировалась от 120 до 600 см². Содержание загрязнителей в воздухе анализировалось с помощью инфракрасного спектрофотометра, а также было выявлено содержание промежуточного продукта ФКО гептана муравьиной кислоты.

Фотокаталитическая активность катализатора в виде тонкой плёнки из TiO₂ была достаточно высокой в процессе ФКО ацетона. Полное окисление ацетона с начальной концентрации 5 ppm до CO₂ и H₂O без образования газофазных промежуточных продуктов было получено при удельном времени пребывания 0,13 с см⁻², на площади поверхности катализатора 480 см², при облучении ультрафиолетом и относительной влажности 6 %. При повышении начальной концентрации ацетона до 10 ppm на этой же поверхности катализатора и при таких же условиях окислялось 8,5 ppm ацетона, что превышает первый результат почти в более чем в 1,5 раза; с увеличением площади TiO₂ до максимальной (600 см²) конверсия была 93 % или 9,3 ppm, что указывает на хорошие окислительные свойства изучаемой тонкой плёнки TiO₂.

В процессе ФКО гептана конверсия загрязнителя была ниже чем у ацетона. Максимальное значение окисления гептана составило 65 % или 3 ppm от начальной концентрации в 5 ppm на площади поверхности катализатора 600 см² с удельным временем пребывания 0,13 с см⁻², при облучении ультрафиолетом и относительной влажности 6 %. А при повышении концентрации до 10 ppm конверсия составила 46 % или окислилось примерно 4,5 ppm гептана при таких же условиях. Так же при процессе ФКО гептана образуется промежуточный продукт, муравьиная кислота, и при обеих исходных концентрациях гептана (10 и 5 ppm) происходит её образование и последующее разложение.

Основываясь на результатах проведённых экспериментов можно сделать обобщение:

- 1) Влияние времени пребывания на процесс ФКО ацетона и гептана является существенным. Конверсия веществ была более высокой при длительном времени пребывания в реакторе. Было замечено, что при одинаковом времени пребывания

увеличение площади поверхности фотокатализатора также способствует повышению конверсии загрязнителей.

- 2) Конверсии окисляемых ацетона и гептана снижаются с уменьшением времени пребывания в реакторе и с увеличением входящей концентрации. Однако с увеличением концентрации при более долгом времени пребывания увеличиваются количества окисленного вещества. А при более коротком времени пребывания увеличение исходной концентрации не ведёт к значительному увеличению количества окисленного загрязнителя.
- 3) Повышение относительной влажности от 6 до 40 % оказало негативное влияние на процесс окисления ацетона и гептана. Можно предположить, что на тонких плёнках TiO_2 молекулы воды конкурируют с молекулами загрязнителей за адсорбцию на активных центрах или гидратируют поверхность катализатора, препятствуя контакту загрязняющих веществ с радикалами.
- 4) Покрытия из TiO_2 были активны под действием видимого света в процессах ФКО ацетона и гептана, хотя конверсия веществ была в несколько раз меньше. Для более эффективного окисления загрязняющих веществ могут потребоваться большие площади фотокатализатора и достаточно долгое время контакта молекул загрязнителя с поверхностью плёнки.

RESÜMEE

Tänapäeval umbes 8 % ülemaailmse surma põhjustest on seotud siseruumide õhusaastega. Õhu saastavate kütuste kasutamine ja lahtisel tulel või traditsioonilistes ahjudes toiduvalmistamine ning kütmine põhjustab õhusaaste kontsentratsiooni kõrget taset kodudes, ületades mõnikord kümme korda vastu võetud piirväärtusi. Lenduvate orgaaniliste ühendite õhusaaste on keskkonnaprobleem, mis põhjustab inimestel kopsude, südame ja vähi haigusi ning avaldab kahjuliku mõju taimestikule ja loomastikule. Olemasolevate lenduvate orgaaniliste ühendite eemaldamisel õhust filtreerimise, adsorptsiooni ja absorptsiooni meetodite abil on mitmeid puudusi, seepärast fotokatalüütilise oksüdatsiooni kui tõhusa ja ohutu meetodi väljaarendamine on õhu saasteainete lagunemiseks hädavajalik.

Käesoleva uuringu eesmärgiks oli iseloomustada ultrahelipihustuspürolüüsiga sünteesitud titaandioksiidi õhukese kile fotokatalüütilist aktiivsust atsetooni ja heptaani gaasifaasi oksüdeerimisel erinevatel tingimustel. Oli uuritud viibimisaja, õhuniiskuse, saasteainete algkontsentratsiooni ja valgusallika (UV-A ja nähtav valgus) mõju atsetooni ning heptaani fotokatalüütilise oksüdeerimise protsessile.

Fotokatalüsaatori pindala oli vahemikus 120 kuni 600 cm². Saasteainete sisaldus õhus oli analüüsitud infrapunase spektrofotomeetriga ja samaaegselt oli tuvastatud heptaani fotokatalüütilise oksüdatsiooni protsessi vaheprodukti sipelghappe sisaldus.

Käesoleva uuringu põhjal saab teha järgmised järeldused:

- 1) Viibimisaja mõju atsetooni ja heptaani fotokatalüütilisele oksüdatsioonile on märkimisväärne. Pika viibimisajaga reaktoris oli aine konversioon kõrgem. Oli märgatud, et sama viibimisajaga, kuid suurema fotokatalüsaatori pindalaga, saavutati kõrgem lenduvate orgaaniliste ühendite konversioon.
- 2) Atsetooni ja heptaani fotokatalüütilised konversioonid vähenevad reaktoris viibimisaja lühenemisel ja saasteainete algkontsentratsiooni suurenemisel. Saasteaine algkontsentratsiooni suurenemisel pikema viibimisajaga reaktoris, kasvab oksüdeeritud aine kogus vaatamata konversiooni vähenemisele. Esialgse kontsentratsiooni suurenemisel lühema viibimisajaga reaktoris aga ei kaasne oksüdeeritud saasteaine koguse olulist kasvu.
- 3) Suhtelise õhuniiskuse tõstmine 6%-lt 40%-le avaldas negatiivset mõju atsetooni ning heptaani oksüdatsiooniprotsessile. Üheks oletatavaks põhjuseks, võib olla see, et õhukestel

TiO₂ kiledel tekib konkurents veemolekulide ning atsetooni ja heptaani molekulide vahel adsorptsiooni pärast. Teiseks oletatavaks põhjuseks, võib olla see, et moodustub katalüsaatori pinnal vesikiht, mis takistab saasteainete kokkupuudet radikaalidega.

- 4) TiO₂ õhukesed katted olid aktiivsed nähtava valguse toimel atsetooni ja heptaani fotokatalüütilises oksüdatsioonis, kuigi ainete konversioon oli mitu korda madalam. Lenduvate orgaaniliste ühendite tõhusamaks oksüdeerimiseks on vajalik suur fotokatalüsaatori pindala ja saasteaine molekulide suhteliselt pikk viibimisaeg kilepinnal.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. World Health Organization (WHO), Household air pollution, 2018 – https://www.who.int/gho/phe/indoor_air_pollution/en/ (25.11.2018).
2. Ren, H., Koshy, P., Chen, W.-F., Qi, S., Sorrell, C.C. Photocatalytic materials and technologies for air purification – *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325, p. 340-366.
3. Пармон, В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии, 1991, стр. 7-17.
4. Ibhaddon, A.O., Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. – *Catalysts*, 2013, 3, p. 189–218.
5. Lumen Learning, Catalysis – <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/catalysis/> (28.11.2018).
6. Lee, S-Y., Park, S-J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications – *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19 (6), p. 1761-1769.
7. Pawar, R., Lee, C.S. Heterogeneous Photocatalysts Based on Organic/Inorganic Semiconductor – *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*, 2015, p. 43-96.
8. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S.C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments – *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, 25, p. 1-29.
9. Gomathi Devi, L., Kavitha, R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity – *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140-141, p. 559-587.
10. Zhong, L., Haghghat, F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies – Abilities and limitations – *Building and Environment*, 2015, 91, p. 191-203.
11. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха, 2015 – <http://airlifes.ru/articles/322962> (02.12.2018).
12. Žvab, U., Štangaar, U.L., Marušič, M.B. Methodologies for the analysis of antimicrobial effects of immobilized photocatalytic materials – *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98 (5), p. 1925-1936.
13. Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena – *Surface Science Reports*, 2008, 63 (12), p. 515-582.
14. Новые химические технологии, Аналитический портал химической промышленности, 2006 – http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=667 (25.01.2019)
15. Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications – *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 125, p. 331-349.

16. Shayegan, Z., Haghighat, F., Lee, C.-S. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review – *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334, p. 2408-2439.
17. Mechiakh, R., Sedrine, N.B., Chtourou, R., Bensaha, R. Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating – *Applied Surface Science*, 2010, 257 (3), p. 670-676.
18. Takeda, S., Suzuki, S., Odaka, H., Hosono, H. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering – *Thin Solid Films*, 2001, 392 (2), p. 338-344.
19. Laurenti, M., Cauda, V. Porous Zinc Oxide Thin Films: Synthesis Approaches and Applications – *Coatings*, 2018, 8, 67.
20. Patil, P.S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique – *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 59 (3), p. 185-198.
21. Молодой ученый, Кондрашин, В. И., Ракша, С. В., Шикин, М. Ю. Разработка лабораторного оборудования для получения и исследования материалов микро- и нанoeлектроники, 2014, №6 (65), с. 169-173 — [https://moluch.ru/archive/65/10493/\(01.03.2019\)](https://moluch.ru/archive/65/10493/(01.03.2019)).
22. Kozhukharov, S., Tchaoushev, S. Spray pyrolysis equipment for various applications – *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2013, 48 (1), p. 111-118.
23. Kamal, M.S., Razzak, S.A., Hossain, M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)-A review – *Atmospheric Environment*, 2016, 140, p. 117-134.
24. Huang, H., Xu, Y., Fenga, Q., Leung, D.Y.C. Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review – *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5, p. 2649-2669.
25. Kro'ł, S., Zabiegała, B., Namies'nik, J. Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gas analyzers – *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29 (9), p.1092-1100.
26. Shayegan, Z., Haghighat, F., Lee, C.-S. Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds for indoor environment applications: Three different scaled setups – *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357, p. 533-546.
27. Mamaghani, A.H., Haghighat, F., Lee, C.-S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art – *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203, p. 247-269.
28. Keskkonnatervise uuringute keskus, Pindus, M., Siseõhu saasteainete piirnormid erinevates Euroopa maades, 2015 – <https://www.etag.ee/wp-content/uploads/2015/12/KTUK-sise%C3%B5hu-saasteainete-piirnormid-Euroopa-maades.pdf> (15.03.2019).
29. Atmosfääriõhu kaitse seadus, Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, teavitamis- ja häiretasemed ning kriitilised tasemed, 2017 – https://www.riigiteataja.ee/aktiis/1060/3201/9012/KKM_m8_lisa1.pdf# (15.03.2019).

30. REHVA, Federation of European Heating, Ventilation and Air Conditioning Associations. Degallaix, M.-C. Certified performances for air cleaners, 2017 – <https://www.rehva.eu/publications-and-resources/rehva-journal/2017/012017/certified-performances-for-air-cleaners.html> (17.03.2019).
31. Eurovent Certita Certification, 2017 – http://www.eurovent-certification.com/en/Certification_Programmes/Programme_Descriptions.php?lg=en&rub=03&srub=01&select_prog=ACL (17.03.2019).
32. Bradberry, S. Acetone – *Medicine*, 2016, 44 (3), p. 127.
33. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Acetone, 2011 – <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=1> (19.03.2019).
34. EPA (United States Environmental Protection Agency), Flowers, L., Broder, M.W., Forsyth, C. Toxicological review of acetone, 2003 – https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0128tr.pdf (19.03.2019).
35. Bell Chem, Six industrial uses for acetone, 2018 – <http://www.bellchem.com/news/six-industrial-uses-for-acetone> (19.03.2019).
36. EPA (United States Environmental Protection Agency), Memorandum, subject: Reassessment of One Exemption from the Requirement of a Tolerance for Acetone, 2005 – https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/acetone6-13-05_0.pdf (20.03.2019).
37. U.S. Department of health and human services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Hansen, H., Wilbur, S.B. Toxicological profile for acetone, 1994 – <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp21.pdf> (20.03.2019).
38. Töötervishoiu ja tööohutuse seadus, Töökeskkonna keemiliste ohutegurite piirnormid, 2001 – https://www.riigiteataja.ee/aktiis/1060/3201/8011/16m_lisa.pdf# (21.03.2019).
39. IPCS INCHEM (International Programme on Chemical Safety), n-Heptane, 2015 – <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0657.htm> (22.03.2019).
40. CAMEO Chemicals, Database of Hazardous Materials, n-Heptane – <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/831> (22.03.2019).
41. U.S. National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information, PubChem, Heptane, 2019 – <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/heptane#section=Top> (26.03.2019).
42. U.S. National Library of Medicine, TOXNET – Toxicology data network, n-Heptane, 2014 – <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+142-82-5> (26.03.2019).
43. ECHA (European Chemicals Agency), Heptane, 2019 – <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.005.058> (26.03.2019).
44. Khan, F.I., Ghoshal, A.Kr. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air – *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, 13 (6), p. 527–545.

45. Lee, M.-G., Lee, S.-W., Lee, S.-H. Comparison of vapor adsorption characteristics of acetone and toluene based on polarity in activated carbon fixed-bed reactor – *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2006, 23 (5), p. 773-778.
46. Elsayed, Y., Joriman, J., Zastera, D., Dallas, A.J. Filters for acetone removal from air stream at ppm and ppb – *Conference: Carbon, At Sheraton Hotel and Towers, Seattle, Washington*, 2007.
47. Baltrėnas, P., Zagorskis, A., Misevičius, A. Research into acetone removal from air by biofiltration using a biofilter with straight structure plates – *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 2015, 29 (2), p. 404-413.
48. Barakat, C., Gravejat, P., Guaitella, O., Thevenet, F., Rousseau, A. Oxidation of isopropanol and acetone adsorbed on TiO₂ under plasma generated ozone flow: Gas phase and adsorbed species monitoring – *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147, p. 302-313.
49. Durme, J.V., Dewulf, J., Christophe Leys, C., Langenhove, H.V. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review – *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 78 (3-4), p. 324-33.
50. Schmid, S., Jecklin, M.C., Zenobi, R. Degradation of volatile organic compounds in a non-thermal plasma air purifier – *Chemosphere*, 2010, 79 (2), p. 124-130.
51. Jo, J.-O., Trinh, H.Q., Kim, S.H., Mok, Y.S. Simultaneous removal of hydrocarbon and CO using a nonthermal plasma-catalytic hybrid reactor system – *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299, p. 93-103.
52. Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode – *Nature*, 1972, 238 (5358), p. 37-38.
53. He, Y., Wu, Y., Sheng, T., Wu, X. Photodegradation of acetone by visible light-responsive V₂O₅/EuVO₄ composite – *Catalysis Today*, 2010, 158 (3-4), p. 209-214.
54. Li, Y., Wu, X., Ho, W., Lv, K., Li, Q., Li, M., Lee, S.C. Graphene-induced formation of visible-light-responsive SnO₂-Zn₂SnO₄ Z-scheme photocatalyst with surface vacancy for the enhanced photoreactivity towards NO and acetone oxidation – *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336, p. 200-210.
55. Ho, C.-C., Kang, F., Chang, G.-M., You, S.-J., Ya-Fen Wang, Y.-F. Application of recycled lanthanum-doped TiO₂ immobilized on commercial air filter for visible-light photocatalytic degradation of acetone and NO – *Applied Surface Science*, 2019, 465, p. 31-40.
56. Yao, S., Jia, X., Jiao, L., Zhu, C., Shi, Z. La-doped TiO₂ hollow fibers and their photocatalytic activity under UV and visible light – *Indian Journal of Chemistry*, 2012, 51A (08), p. 1049-1056.
57. Xie, C., Xu, Z., Yang, Q., NaLi, N., Zhao, D., Wang, D., Du, Y. Comparative studies of heterogeneous photocatalytic oxidation of heptane and toluene on pure titania, titania-silica mixed oxides and sulfated titania – *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 217 (1-2), p. 193-201.

58. Bianchi, C.L., Gatto, S., Pirola, C., Naldoni, A., Di Michele, A., G.Cerrato, G., Crocellà, V., Capucci, V. Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂ – *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146, p. 123-130.
59. Hernández-Alonso, M.D., Tejedor-Tejedor, I., Coronado, J.M., Anderson, M.A., Soria, J. Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation of acetone in air over TiO₂–ZrO₂ thin films – *Catalysis Today*, 2009, 143 (3-4), p. 364-373.
60. Shang, J., Du, Y., Xu, Z. Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂ – *Chemosphere*, 2002, 46 (1), p. 93-99.
61. Djeghri, N., Teichner, S.J. Heterogeneous photocatalysis: The photooxidation of 2-methylbutane – *Journal of Catalysis*, 1980, 62 (1), p. 99-106.
62. Ângelo, J., Magalhães, P., Andrade, L., Madeira, L.M., Mendes, A. Optimization of the NO photooxidation and the role of relative humidity – *Environmental Pollution*, 2018, 240, p. 541-548.