



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

TOLUEENI JA ATSEETALDEHÜÜDI  
FOTOKATALÜÜTILINE OKSÜDATSIOON ÕHUS  
PIHUSTUSPÜROLÜÜSIGA SÜNTEESITUD TiO<sub>2</sub>  
ÕHUKESEL KILEL

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА И АЦЕТАЛЬДЕГИДА В  
ВОЗДУХЕ НА ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ TiO<sub>2</sub> СИНТЕЗИРОВАННОЙ СПРЕЙ-  
ПИРОЛИЗОМ

PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE AND ACETALDEHYDE ON TiO<sub>2</sub>  
THIN FILMS SYNTHESIZED BY SPRAY-PYROLYSIS

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Jevgenia Eichmann

Üliõpilaskood: 162947KAKM

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: .....

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

28.05.2019

Juhendaja: .....

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“ ..... ” .....2019

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ nimi ja allkiri /

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Jevgenia Eichmann, 162947KAKM  
**Õppekava, peeriala:** KAKM02/09, Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia  
**Juhendaja(d):** Marina Kritševskaja, vanemlektor, 620 2851

**Lõputöö teema:**

Tolueeni ja atseetaldehüüdi fotokatalüütiline oksüdatsioon õhus pihustuspürolüüsiga sünteesitud  
TiO<sub>2</sub> õhukesel kilel

Photocatalytic oxidation of toluene and acetaldehyde on TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by spray-  
pyrolysis

**Lõputöö põhieesmärgid:**

1. Kirjanduse ülevaade – õhusaaste, fotokatalüütiline oksüdatsioon, TiO<sub>2</sub> õhuke kile, lenduvad orgaanilised ühendid, pihustuspürolüüs
2. Katseline uuring – tolueeni ja atseetaldehüüdi fotokatalüütiline oksüdatsioon TiO<sub>2</sub> õhukesel kilel
3. Katsetulemuste analüüs

**Lõputöö etapid ja ajakava:**

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduse ülevaade	02.- 03.2019
2.	Katseline uuring	04.2019
3.	Katsetulemuste analüüs	04.2019

**Töö keel:** vene keel

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** 28.05.2019a

**Üliõpilane:** Jevgenia Eichmann ..... 15.05.2018a  
/alkiri/

**Juhendaja:** Marina Kritševskaja ..... 15.05.2018a  
/alkiri/

# СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений и обозначений.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Загрязнение воздуха.....	8
1.2 Летучие органические соединения.....	10
1.2.1 Толуол.....	12
1.2.2 Ацетальдегид.....	14
1.3 Методы удаления летучих органических соединений з воздуха.....	16
1.3.1 Окисление.....	17
1.3.2 Биофльтрация.....	17
1.3.3 Абсорбция.....	18
1.3.4 Адсорбция.....	19
1.3.5 Конденсация.....	19
1.4 Фотокаталитическое окисление.....	20
1.4.1 Понятие фотокатализ и фотокатализаторы.....	20
1.4.2 Диоксид титана и принцип работы TiO <sub>2</sub> /УФ системы.....	22
1.4.3 Метод контроля эффективности фотокаталитических устройств.....	25
1.5 Использование каталитических покрытий для очистки воздуха.....	26
1.5.1 Методы получения тонких пленок TiO <sub>2</sub> .....	28
1.5.2 Нанесение тонких пленок методом спрей-пиролиза.....	28
1.6 Фотокаталитическое окисление толуола и ацетальдегида: обзор научных публикаций.....	30
2. ОБОРУДОВАНИЕ И ХОД РАБОТЫ (ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ).....	35
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	39
3.1 Фотокаталитическое разложение ацетальдегида.....	39
3.1.1 Влияние относительной влажности.....	41
3.1.2 Влияние начальной концентрации.....	43
3.1.3 Влияние источника излучения.....	45
3.1.4 Влияние времени пребывания.....	48
3.2 Фотокаталитическое разложение толуола.....	51
3.2.1 Окисление толуола в системе TiO <sub>2</sub> /УФ.....	51

3.2.2 Окисление толуола в системе $\text{TiO}_2/\text{УФ}/\text{O}_3$ .....	52
ВЫВОДЫ .....	55
RESÜMEE.....	57
ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА .....	59

## Список сокращений и обозначений

ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения

ЕК - Европейская комиссия (англ. European Commission, EC)

ИК – инфракрасный

ЛОС – летучие органические соединения

ПО – программное обеспечение

УФ – ультрафиолетовый

ФКО – фотокаталитическое окисление

AGGIH - Американская ассоциация государственных промышленных гигиенистов (англ. American Conference Industrial Hygienists)

$E_g$  – энергия запрещенной зоны

EPA - Агентство по охране окружающей среды США (англ. Environmental Protection Agency)

$h\nu$  – энергия света

NIOSH - Национальный институт охраны труда США (англ. National Institute for Occupational Safety and Health)

OSHA - Управление по охране труда США (англ. Occupational Safety and Health Administration)

$pH$  - водородный показатель

ppm – миллионная доля (англ. part per million)

TE – термопара (англ. thermocouple)

TIC – терморегулятор (англ. temperature controller)

## ВВЕДЕНИЕ

Из-за быстрого увеличения численности населения и стремительного развития индустрии во всем мире возникли многие экологические проблемы. В их числе и загрязнение воздуха. Согласно отчетам Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ, англ. World Health Organization, WHO) за 2014 год, смертельные случаи от низкого качества воздуха в 2012 году составили около 7 миллионов (WHO, 2014). Летучие органические соединения (ЛОС) относятся к загрязнителям воздуха, чье длительное воздействие вызывает серьезные риски для здоровья человека. Поэтому эффективные, безопасные и недорогие технологии для удаления ЛОС из воздуха крайне необходимы (Tsang et al., 2019; Ren et al., 2017).

Наиболее распространенными методами удаления загрязняющих воздух веществ являются адсорбция и фильтрация. Однако эти методы лишь переносят загрязнитель из одной фазы в другую, вследствие чего требуется дополнительная очистка и утилизация. Такие альтернативные и современные технологии как биофильтрация и усовершенствованные процессы окисления быстро и эффективно удаляют ЛОС из воздуха. Среди этих методов фотокаталитическое окисление (ФКО) является недорогим и перспективным методом разложения ЛОС до безвредных конечных продуктов, таких как  $H_2O$  и  $CO_2$  (Sansotera et al., 2019; Ren et al., 2017). Эта технология потенциально может быть применена для очистки воздуха в домах, заводах, офисах, автомобилях и космических кораблях (Zhao and Yang, 2003).

Диоксид титана ( $TiO_2$ ) благодаря своей фотокаталитической активности, нетоксичности, химической стабильности и относительно низкой цене получил широкое применение в качестве фотокатализатора и интенсивно изучается (Sansotera et al., 2019). А  $TiO_2$ /УФ система с использованием тонких пленок, проявляющая механическую стабильность, представляет интерес как имеющая широкую практическую перспективу (Tsang et al., 2019).

Цель данной работы - оценить фотокаталитическую активность тонких пленок  $TiO_2$  на боросиликатном стекле, синтезированных методом спрей-пиролиза, при разложении паров толуола и ацетальдегида. Также исследовалось влияние на ФКО различных параметров процесса, таких как время пребывания, относительная влажность, начальная концентрация загрязняющих веществ и источник излучения.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Загрязнение воздуха

Загрязнение воздуха является одной из главных экологических проблем в настоящее время, которая характеризуется изменениями естественных характеристик воздуха посредством воздействия каких-либо физических, химических или биологических факторов. По данным ВОЗ основными источниками загрязнения воздуха являются домашние печи, автомобили, промышленные предприятия и лесные пожары. Большинство из перечисленных источников являются антропогенными (WHO, 2018). Любые загрязнения воздуха в атмосфере Земли или внутри помещений имеют негативное влияние на окружающую среду и являются вредными для живых организмов.

Токсичные выбросы в атмосферу приводят к изменению климата, подкислению океана, образованию кислотных дождей и мелких твердых частиц (PM<sub>2,5</sub>), являются источниками неприятного запаха, влияют на нормальную жизнедеятельность живых организмов и экосистем в целом. Помимо перечисленного, загрязнение воздуха может повредить здания и памятники культуры (Tsang et al., 2019; EPA, 2017).

Загрязненный воздух воздействует на неврологическое и когнитивное развитие детей, может вызвать у людей различные виды аллергии, также стать значительным фактором риска респираторных, сердечно-сосудистых заболеваний, инсульта и рака легких, которые приводят к преждевременной смерти (WHO, 2018). Особенно уязвимы с точки зрения общей смертности к воздействию окружающего воздуха дети до пяти лет, так как дышат чаще по сравнению со взрослыми, поглощая больше токсичных веществ. По данным ВОЗ в 2016 году умерло 600 000 детей от острых инфекций верхних дыхательных путей, которые были вызваны токсичностью воздуха (WHO, 2018).

Наиболее распространенными загрязнителями воздуха являются оксиды углерода, диоксид серы, оксиды азота, ЛОС, свинец, твердые частицы, аммиак и озон (EPA, 2016). Максимально допустимые концентрации по данным Агентства по охране окружающей среды США (англ. Environmental Protection Agency, EPA) и Европейской комиссии (ЕК, англ. European Commission, EC), а также риски для окружающей среды и здоровья человека некоторых видов загрязнителей даны в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 Загрязнители воздуха: максимально допустимые концентрации, влияние на окружающую среду и здоровье человека (EPA, 2016; ЕС, 2018)

Загрязнитель воздуха	Максимально допустимая концентрация в атмосфере	Риски для окружающей среды	Риски для здоровья человека
Оксид углерода (CO)	EPA: 35 ppт (1 час); 9 ppт (8 часов) ЕС: 10 мкг·м <sup>-3</sup> (8 часов)	Образование смога	Усугубляет симптомы сердечных заболеваний, может вызвать проблемы со зрением, влияет на физические и умственные способности человека
Оксиды азота (NO <sub>x</sub> )	EPA: 0,1 ppт (1 час); 0,053 ppт (1 год) ЕС: 200 мкг·м <sup>-3</sup> (1 час); 40 мкг·м <sup>-3</sup> (1 год)	Повреждение листвы, образование смога	Воспаление и раздражение дыхательных путей
Диоксид серы (SO <sub>2</sub> )	EPA: 0,075 ppт (1 час); 0,5 ppт (3 часа) ЕС: 350 мкг·м <sup>-3</sup> (1 час); 125 мкг·м <sup>-3</sup> (24 часа)	Источник тумана, образование кислотных дождей, которые изменяют pH воды, повреждают листву, здания и памятники	Затруднение дыхания, особенно у людей с астмой и заболеваниями сердца
Озон (O <sub>3</sub> )	EPA: 0,070 ppт (8 часов) ЕС: 120 мкг·м <sup>-3</sup> (8 часов)	Препятствует дышать некоторым растениям	Воспаление и раздражение дыхательных путей
Твердые частицы	EPA: 150 мкг·м <sup>-3</sup> (24 часа для твердых частиц < 10 мкм); 35 мкг·м <sup>-3</sup> (24 часа для твердых частиц < 2,5 мкм) ЕС: 40 мкг·м <sup>-3</sup> (1 год для твердых частиц < 10 мкм); 25 мкг·м <sup>-3</sup> (1 год для твердых частиц < 2,5 мкм)	Источник тумана, образование кислотных дождей	Раздражение дыхательных путей, обострение астмы
Свинец (Pb)	EPA: 1,5 мкг·м <sup>-3</sup> (в среднем за квартал) ЕС: 0,5 мкг·м <sup>-3</sup> (1 год)	Снижение плодovitости и возникновение неврологических проблем у позвоночных	Может нарушать когнитивные способности у детей, способствовать появлению сердечно-сосудистых заболеваний у взрослых
Летучие органические соединения (ЛОС)	Зависит от конкретного вещества	Образование смога при определенных условиях	Затруднение дыхания, раздражение глаз, носа, горла, возникновение головных болей

По данным ВОЗ в 2016 году 91 % мирового населения проживало в районах, где уровень загрязнения превышал рекомендованные значения по качеству воздуха (WHO, 2018), что подтверждает серьезность и опасность возникшей экологической проблемы.

## 1.2 Летучие органические соединения

Летучие органические соединения (ЛОС) это группа химических веществ, которые присутствуют как внутри помещений, так и в атмосфере Земли. Некоторые из этих соединений имеют запах, однако по большей части ЛОС не имеют запаха (Canada Health, 2017). При комнатных условиях являются газообразными или легколетучими жидкими веществами. Согласно ЕРА и научным исследованиям, ЛОС представляют собой такие органические соединения, которые легко испаряются в помещении при нормальных условиях: имеют давление насыщенного пара не менее 0,01 кПа при температуре 20 °С (СММ, 2018). Этими загрязнителями воздуха являются любые соединения углерода (за исключением моно- и диоксида углерода, угольной кислоты, метана, карбидов металлов и карбоната аммония), которые представляют интерес отчасти оттого, что участвуют в фотохимических реакциях атмосферы с образованием озона, который является основным компонентом смога (ЕРА, 2017).

Так как под понятие ЛОС попадает большое количество химических соединений, то и классифицировать их можно по разным категориям: по строению, по типу химической связи, по функциональной группе или по конкретному элементу в составе вещества (IAQ, 2018).

Основной классификацией ЛОС является летучесть. Вещества можно разделить на три категории (ЕРА, 2017):

- очень летучие органические соединения (англ. very volatile organic compounds, VVOC): летучи при температурах от < 0 °С до 50-100 °С, к ним относятся пропан, бутан, метилхлорид;
- летучие органические соединения (англ. VOC): становятся летучими при температурах от 50-100 °С до 240-260 °С, к ним относятся толуол, формальдегид, ацетон, этанол, изопропанол, гексеналь;
- полуметучие органические соединения (англ. semi-volatile organic compounds, SVOC): становятся летучими при температурах от 240-260 °С до 380-400 °С, к ним относятся пестициды, антипирены.

Особое внимание уделяется содержанию ЛОС в воздухе внутри помещений, так как они могут отрицательно влиять на здоровье людей. В повседневной жизни используется множество химикатов, содержащих ЛОС, таких как ацетон, бензол, этиленгликоль, толуол, ацетальдегид, гептан, метиленхлорид и другие.

Исследования EPA установили, что общая концентрация ЛОС внутри помещений в 2-5 раз выше, чем в атмосфере Земли. А при некоторых видах деятельности их уровень в помещении может превышать атмосферный даже в 1000 раз (EPA, 2017). Чем выше летучесть органического соединения, тем выше вероятность того, что оно выделится в атмосферу. Легколетучие соединения испаряются сразу, наименее летучие же вещества составляют наименьший процент от всех ЛОС (EPA, 2017). Поэтому ученые и организации, которые занимаются контролем качества воздуха в помещении, предоставляют данные ЛОС по общей концентрации веществ, присутствующих в воздухе одновременно (IAQ, 2018).

Исследования по качеству воздуха внутри помещений (англ. Indoor air quality, IAQ) показывают, что существует более 12 000 ЛОС, которые могут негативно влиять на здоровье человека (СММ, 2018). Их воздействие зависит от конкретного загрязнителя. ЛОС выделяются из различных источников, включая транспорт, химические предприятия, нефтеперерабатывающие заводы, строительные и хозяйственные товары, а также природные источники (преимущественно деревья) (EPA, 2017).

Внутри помещений источниками испарения ЛОС являются (Canada Health, 2017):

- сигаретный дым,
- строительные материалы (краска, клей, лак, различные растворители),
- бытовая химия (освежитель воздуха, чистящие средства),
- косметика и средства гигиены,
- также ЛОС могут испаряться из ковров, ткани на мебели, фанеры, дерева и древесно-стружечных плит (ДСП).

Риски для здоровья от вдыхаемых паров зависят от того, как много ЛОС в окружающем воздухе, а также от частоты и продолжительности воздействия (MDH, 2018). Кратковременное воздействие с высокими концентрациями ЛОС может вызвать затрудненное дыхание, раздражение глаз, носа, горла, головные боли. Если говорить о низких концентрациях при кратковременном воздействии, то исследования показывают, что риски для здоровья минимальны и большинство людей не страдают от присутствия ЛОС в воздухе. При длительном воздействии высоких концентраций ЛОС у человека может развиваться раковая опухоль, поражение печени, почек и центральной нервной системы. Обычно такое воздействие встречается у работников промышленных предприятий, внутри

же помещений, где концентрация ЛОС маленькая, такого негативного влияния не наблюдается. Стоит отметить, что наиболее восприимчивы к негативным последствиям, которые могут быть вызваны ЛОС, как и в случае общей загрязненности атмосферы - астматики, дети, старики и люди с повышенной чувствительностью к химикатам (Canada Health, 2017).

Эти соединения обычно удаляются медленно из окружающего воздуха и имеют свойства там накапливаться (Kumar et al., 2011). Так как выделение ЛОС в атмосферу влияет на изменение климата, развитие растений, здоровье людей и животных, то следует ограничивать и контролировать испарение данных соединений (Khan and Ghoshal, 2000).

Существует несколько способов по уменьшению воздействия ЛОС на человека. Во-первых, установить контроль над их источниками. Самым эффективным будет уменьшить количество или совсем избавиться от предметов и материалов, которые могут испарять данные соединения. Следует исключить химические средства, которыми уже не пользуются, так как из некоторых могут выделяться ЛОС даже в случае закрытой упаковки. Во-вторых, увеличить количества свежего воздуха в помещении, особенно при уборке и ремонте. В-третьих, избегать курения в помещении (MDH, 2018).

В целях защиты здоровья человека, в странах Евросоюза (ЕС) существуют стандарты максимально допустимого выделения ЛОС из различных строительных и отделочных материалов в воздух внутри помещений. Так, например, во Франции, Германии и Бельгии максимальный общий уровень ЛОС составляет  $1000 \text{ мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ , а общий уровень полувolatile ЛОС должен быть  $\leq 100 \text{ мкг}\cdot\text{м}^{-3}$  (eco-INSTITUT, 2019).

В следующих главах представлена информация о двух представителях ЛОС - толуоле и ацетальдегиде, которые были использованы в качестве модельных загрязнителей в экспериментальной работе.

### **1.2.1 Толуол**

Толуол представляет собой бесцветную летучую жидкость с резким запахом (NIOSH, 2018); хорошо растворяется в этаноле, бензоле, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе,

сероуглероде и ледяной уксусной кислоте (PubChem, 2019). Тoluол и его пары легко воспламеняются от любых источников возгорания (OSHA, 2018). Некоторые свойства толуола представлены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 Основные физические свойства толуола (PubChem, 2019)

Свойство	Значение
Химическая формула	$C_7H_8$
Молярная масса	$92,141 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$
Плотность	$0,867 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$
Растворимость в воде	$526 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (25 °C)
Температура плавления	-94,9 °C
Температура кипения	110,6 °C
Температура горения	4 °C

Пары толуола могут вызвать у человека раздражение глаз и носа, головную боль, усталость, помутнение сознания, головокружение, сонливость, заторможенность, тошноту, а также поразить нервную систему, печень и почки (EPA, 2012). Последствия могут быть как временными, так и необратимыми. Степень влияния на рабочего зависит от концентрации вдыхаемых паров толуола и от продолжительности выполняемой работы (NIOSH, 2018). Наибольшее беспокойство у организаций по защите здоровья человека вызывает воздействие толуола на центральную нервную систему. По статистике хроническое поражение центральной нервной системы происходит при вдыхании высоких концентраций толуола. При низких и умеренных воздействиях наблюдается обратимое нарушение нервной системы (EPA, 2012). Поражение почек и печени может наблюдаться при попадании вещества внутрь организма человека (OSHA, 2018).

Также в исследованиях на животных было выявлено, что толуол может вызвать замедленное развитие и врожденные аномалии у людей. Результатами исследований оказались задержка развития плода, аномалия скелета, низкая масса тела и нейротоксичность при развитии (WHO, 2000).

Исследования EPA показывают, что наиболее высокие концентрации толуола в помещении возникают при использовании бытовой химии, строительных материалов и наличии табачного дыма (EPA, 2012). Тoluол применяется во многих отраслях промышленности. Его

добавляют в бензин для повышения октанового числа, активно используют в качестве растворителя в красках, синтетических ароматизаторах, в клеях, чистящих средствах, а также при производстве бензола (NIOSH, 2018). Также толуол используют при производстве полимеров, фармацевтической продукции, лаков для ногтей, красителей и при синтезировании органических соединений (EPA, 2012). Поэтому людям, работающим с этими материалами, нужно соблюдать правила безопасности, прописанные в инструкции (NIOSH, 2018).

В атмосферном воздухе главным источником выделения паров толуола являются автомобили и самолеты. Также испарение данного вещества может происходить при утилизации товаров, содержащих толуол (EPA, 2012). По данным ВОЗ средняя концентрация в сельской местности составляет  $5 \text{ мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ , в то время как в городе уровень может варьироваться от 5 до  $50 \text{ мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ . Вблизи промышленных заводов и предприятий уровень толуола может превышать указанные выше концентрации (WHO, 2000).

Так как толуол является токсичным летучим соединением, то у различных организаций существуют рекомендации по максимальному уровню воздействия данного вещества на человека. Так, например, Национальный институт охраны труда США (англ. National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) рекомендует максимальную допустимую концентрацию в воздухе 100 ppm (10 часов воздействия) и 150 ppm (1 час), а Управление по охране труда США (англ. Occupational Safety and Health Administration, OSHA) 200 ppm (8 часов) и 150 ppm (1 час). Американская ассоциация государственных промышленных гигиенистов (англ. American Conference Industrial Hygienists, ACGIH) рекомендует на рабочем месте максимальную концентрацию 20 ppm (OSHA, 2018). А в Эстонии установлены предельные нормы воздействия толуола на человека в рабочей среде 50 ppm (8 часов) и 100 ppm (кратковременное воздействие) (Riigi Teataja, 2018).

### **1.2.2 Ацетальдегид**

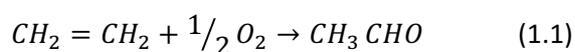
Ацетальдегид является бесцветной легковоспламеняющейся летучей жидкостью, которая используется в производстве уксусной кислоты, парфюмерии и различных ароматизаторах (PubChem, 2019). Преимущественно ацетальдегид используют в качестве промежуточного продукта для синтеза других органических соединений, а также в качестве консерванта для

фруктов и рыбы и как растворитель в производстве бумаги, резины и кожи (EPA, 2000). Некоторые свойства ацетальдегида представлены в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 Основные физические свойства ацетальдегида (PubChem, 2019)

Свойство	Значение
Химическая формула	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
Молярная масса	44,053 г·моль <sup>-1</sup>
Плотность	0,783 г·см <sup>-3</sup>
Растворимость в воде	во всех пропорциях
Температура плавления	-123 °C
Температура кипения	20,2 °C
Температура горения	-38 °C

Во всем мире ацетальдегид производят главным образом путем окисления этилена. В качестве катализатора используют хлорид палладия и хлорид меди. Химическая реакция показана в Уравнении 1.1 (Sharma and Jaiswal, 2013).



Но некоторые предприятия производят его все еще из этанола и ацетилен. Статистика показывает, что спрос на ацетальдегид падает из-за уменьшения использования его для производства уксусной кислоты ввиду более дешевых и эффективных процессов получения (Sharma and Jaiswal, 2013).

Ацетальдегид присутствует в окружающей среде повсеместно и оказывает негативное влияние на здоровье человека, поскольку может вызывать раздражение глаз, кожи и дыхательных путей, а также ацетальдегид считается возможным канцерогеном (Yamashita, 2010).

В организме человека образуется как продукт обмена веществ и при окислении этанола, также является продуктом обмена веществ и у высших растений. Образуется при неполном сгорании древесины в печах и каминах, обжарке кофе, курении и выбросе выхлопных газов (EPA, 2000). В природе ацетальдегид встречается в спелых яблоках, винограде, клубнике, малине и цитрусовых фруктах, в листьях табака и дуба. Был обнаружен также в некоторых

эфирных маслах. Ацетальдегид выделяется из алкогольных напитков при их взаимодействии с воздухом (Sharma and Jaiswal, 2013). Отсюда следует, что многие люди подвергаются воздействию ацетальдегида при вдыхании окружающего воздуха.

Как упоминалось ранее при краткосрочном воздействии ацетальдегид может раздражать глаза, кожу и дыхательные пути. При высоких концентрациях может возникнуть кашель, эритема, отек легких и дыхательных путей. Исследования на животных показали, что при длительном воздействии возникают симптомы схожие с алкоголизмом, а именно слегка увеличиваются почки, появляется небольшая амнезия и заторможенность (EPA, 2000).

Как и у толуола, у ацетальдегида существуют свои предельно допустимые концентрации. Рекомендованный длительный (8 часов) максимальный уровень от OSHA и ACGIH составляет 25 ppm, а краткосрочный максимум не должен в среднем превышать 200 ppm за 8-часовой рабочий день (OSHA, 2018). В Эстонии предельная концентрация ацетальдегида на рабочем месте при кратковременном воздействии составляет 50 ppm (Riigi Teataja, 2018).

### **1.3 Методы удаления летучих органических соединений из воздуха**

Выбросы ЛОС в атмосферу можно контролировать двумя способами: изменениями в процессе и оборудовании, а также дополнительными методами очистки воздуха. Первый способ считается наиболее эффективным, но в то же время он имеет и много ограничений, так как обычно сложно внести изменения в существующий процесс и/или оборудование. Дополнительные методы контроля над испарениями ЛОС в атмосферу подразделяются в свою очередь на их разложение и извлечение. К первой группе относятся такие процессы как окисление и биофильтрация, ко второй же абсорбция, адсорбция, конденсация и мембранная сепарация (Khan and Ghoshal, 2000). Все перечисленные методы находят свое применение в зависимости от источника, типа и концентрации ЛОС (Kumar et al., 2011).

### **1.3.1 Окисление**

В этом разделе рассматривается термическое и каталитическое окисление ЛОС. Под термическим окислением подразумевается процесс, который сопровождается нагревом до высоких температур. Таким способом можно удалить из воздуха от 95 до 99 % ЛОС с концентрацией от 100 до 2000 ppm и метод подходит практически ко всем соединениям (Khan and Ghoshal, 2000). Для полного сгорания веществ нужно достичь температуру от 760 до 870 °С максимально в течение 1 секунды (Berenjian et al., 2012). Для эффективного разложения ЛОС с низкими концентрациями потребуются более высокие температуры и более длительное время удерживания газа в термическом окислителе (Khan and Ghoshal, 2000). Для проведения процесса окисления добавляется вспомогательное топливо, особенно при более низких концентрациях органических соединений в потоке газа (Berenjian et al., 2012).

Каталитическое окисление схоже с термическим, только для ускорения процесса добавляется в оборудование слой катализатора, благодаря которому рабочая температура снижается в сравнении с термическим способом до 320-540 °С. Чтобы активизировать каталитический процесс нужно поток газа предварительно нагреть до температуры реакции. В качестве катализатора используют металлы или их оксиды (Berenjian et al., 2012). Такой способ окисления хорошо подходит для удаления из потока газа ЛОС с низкими концентрациями и эффективность метода достигает от 90 до 95 % (Khan and Ghoshal, 2000).

Более широкое применение находит все же термическое окисление, так как метод является более дешевым по сравнению с каталитическим. К тому же металлы катализатора могут быть чувствительны к тому или иному ЛОС, что нужно учитывать при разработке процесса (Khan and Ghoshal, 2000). Но при выборе термического окислительного процесса нужно всегда учитывать концентрации ЛОС и скорость потока газа (СММ, 2019).

### **1.3.2 Биофильтрация**

Удаление ЛОС из воздуха с помощью биологической очистки привлекает внимание из-за относительно невысоких эксплуатационных затрат, возможности удаления ЛОС с низкими концентрациями и образованием простых соединений ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ). Биофильтрация хорошо подходит для низкомолекулярных и хорошо растворимых органических соединений,

имеющих простую структуру. К ним относятся спирты, альдегиды, кетоны и некоторые простые ароматические соединения. Процесс состоит в том, что загрязняющие вещества абсорбируются из газовой фазы в жидкую, где они окисляются и превращаются в биомассу в результате деятельности живых организмов в аэробных условиях (Kumar et al., 2011).

Биофильтр состоит обычно из неподвижного слоя, на котором находятся иммобилизованные микроорганизмы, образующие биопленку (Berenjian et al., 2012). В качестве наполнителя реактора можно использовать компост, почву, торф и другие твердые материалы. Во время биофильтрации должна поддерживаться благоприятная среда для размножения микроорганизмов: оптимальная влажность и соответствующее значение  $pH$  (Khan and Ghoshal, 2000).

### **1.3.3 Абсорбция**

Метод основан на удалении ЛОС из загрязненного воздуха путем поглощения определенных компонентов газового потока жидкостями (Poddar, 1995). Любые растворимые органические соединения будут переходить в жидкую фазу, в результате чего воздух очищается. Процесс происходит в абсорбционной колонне, которая может удалить от 95 до 98 % ЛОС. Концентрация веществ варьируется в пределах от 500 до 5000 ppm (Khan and Ghoshal, 2000). Эффективность метода во многом зависит от выбранного растворителя и конструкции установки (Poddar, 1995).

Для извлечения ЛОС используют поверхностные или распыливающие абсорберы. В первом случае контакт фаз создается за счет фиксированной поверхности. Такие аппараты хорошо подходят для малорастворимых веществ, так как время пребывания жидкости и газа составляет примерно 10 секунд. В распыливающих абсорберах поверхность межфазового контакта образуется за счет распыления жидкости на мелкие капли. Время пребывания составляет от 1 до 10 секунд (Khan and Ghoshal, 2000).

### **1.3.4 Адсорбция**

Адсорбция - это процесс поглощения ЛОС из воздуха поверхностями твердых тел. Наиболее часто используемым веществом является углерод из-за его высокой пористости (ЕРА, 1992). Адсорбцию подразделяют на физическую и химическую. Если газ адсорбируется на поверхности твердого материала посредством Ван-дер-Ваальсовых сил, то речь идет о физической адсорбции, если газ связан с адсорбентом химически, то это хемосорбция (ЕРА, 1992).

Адсорбция с помощью активированного угля наиболее широко применяется для извлечения ЛОС из газовых потоков (ЕРА, 1992). Загрязненный воздух проходит через слой активированного угля, где ЛОС адсорбируются на поверхности углерода. Когда поры углерода полностью насыщены молекулами органических веществ, адсорбент можно регенерировать с помощью пара и использовать повторно. Смесь пара и ЛОС затем конденсируют путем охлаждения и разделяют. Активированный уголь можно использовать повторно, если это экономически выгодно (Khan and Ghoshal, 2000). Метод является более экономичным по сравнению с процессом сжигания и хорошо подходит для ЛОС с низкими концентрациями (ЕРА, 1992). Эффективность извлечения может достигать 99 % и более в зависимости от химических свойств ЛОС. Например, такие органические соединения как метан, этан, пропан и другие плохо удаляются таким способом из-за того, что слабо адсорбируются на поверхности активированного угля (Poddar, 1995).

### **1.3.5 Конденсация**

Конденсация представляет собой переход веществ из газового состояния в жидкое, которое может достигаться двумя способами: за счет понижения температуры или увеличения давления газового потока. Эффективным для удаления ЛОС считают процесс охлаждения (ЕРА, 1992). Метод наиболее подходит для ЛОС с высокими концентрациями и температурой кипения выше 38 °С. Для достижения эффективности извлечения от 90 до 95 % нужно охладить поток от -38 до -93 °С. Такая низкая температура обычно достигается ступенчатым охлаждением, при котором используется несколько охлаждающих жидкостей. Образовавшаяся во время конденсации жидкость содержит зачастую смесь органических веществ и соответственно нуждается в дополнительной обработке (Poddar, 1995).

Все описанные выше технологии очистки воздуха имеют свои преимущества и недостатки. Например, термическое окисление (сжигание) зачастую экономически невыгодно для низких концентраций ЛОС в воздухе, биофильтрация имеет много ограничений относительно загрязнителей и условий проведения процесса, методы извлекающие загрязнители из воздуха требуют дальнейшей обработки или утилизации полученных соединений. Таким образом, разработки новых технологий вполне обоснованы и одной из них является фотокаталитическое окисление (ФКО) ЛОС в воздухе.

## **1.4 Фотокаталитическое окисление**

### **1.4.1 Понятие фотокатализ и фотокатализаторы**

Процесс фотокатализа представляет собой ускорение химической реакции под действием катализатора и света. Во время этого процесса происходит воздействие видимых или ультрафиолетовых лучей на катализатор, в результате чего в ходе окислительно-восстановительных процессов образуются активные частицы, преимущественно гидроксильные радикалы ( $\cdot\text{OH}$ ) (Saravanan et al., 2017; Castellote and Bengtsson, 2011). Эти гидроксильные радикалы атакуют любые органические соединения, окисляя и минерализуя токсичные вещества до углекислого газа и воды (Herrmann, 1999).

На эффективность ФКО во многом влияют свойства катализатора, а именно его кристаллическая структура, форма, площадь поверхности и размер частиц. Также скорость фотореакции зависит от интенсивности света. В настоящее время метод применяется для различных целей: разложение органических соединений в сточных водах, производство водорода, очистка воздуха и антибактериальная обработка. Большими преимуществами данного процесса являются высокая эффективность в определенных областях применения и низкие экономические затраты (Saravanan et al., 2017).

ФКО обладает рядом преимуществ (Tsang et al., 2019; Saravanan et al., 2017; Petrovic et al., 2011 ; Herrmann, 1999):

- Метод является хорошей заменой энергоемким способам очистки, благодаря возможности использовать возобновляемую солнечную энергию.

- Конечные продукты ФКО являются безвредными.
- Во время фотокаталитического процесса происходит полная минерализация различных токсичных соединений.
- Минимальное количество вторичных отходов.
- Метод можно сочетать с другими видами очистки.
- Также процесс можно применять при комнатной температуре и давлении.
- Гетерогенный ФКО применяют в различных средах: газовой фазе, органической жидкой фазе и водных растворах.

Метод фотокатализа подразделяют на две категории: гомогенный и гетерогенный процесс. В первом случае чаще всего используют в качестве катализатора комплексы переходных металлов (железо, медь, хром и другие), в гетерогенном же процессе используют полупроводники в виде оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc.) или сульфидов металлов ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc.) (Saravanan et al., 2017; Herrmann, 1999). Хороший полупроводниковый фотокатализатор должен обладать следующими свойствами: фотоактивный, способный поглощать видимый и/или ближний ультрафиолетовый свет, биологически и химически инертный, фотостабильный, недорогой и нетоксичный (Saravanan et al., 2017).

Полупроводники, используемые при ФКО, имеют энергию запрещенной зоны  $E_g$  в диапазоне от 1,1 до 3,8 эВ (Рисунок 1.1). По данным различных исследований самыми эффективными фотокаталитическими материалами являются такие оксиды металлов как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ , чья ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляет около 3,2 эВ (Saravanan et al., 2017). Узкая запрещенная зона означает, что энергия фотона, необходимая для активации фотокатализатора, относительно низкая (Ren et al., 2017). Сульфиды металлов же являются нестабильными и токсичными (Saravanan et al., 2017). По этой причине в настоящее время используют в качестве фотокатализатора полупроводники на основе оксидов металлов ( $\text{MO}_x$ ) (Tsang et al., 2019).

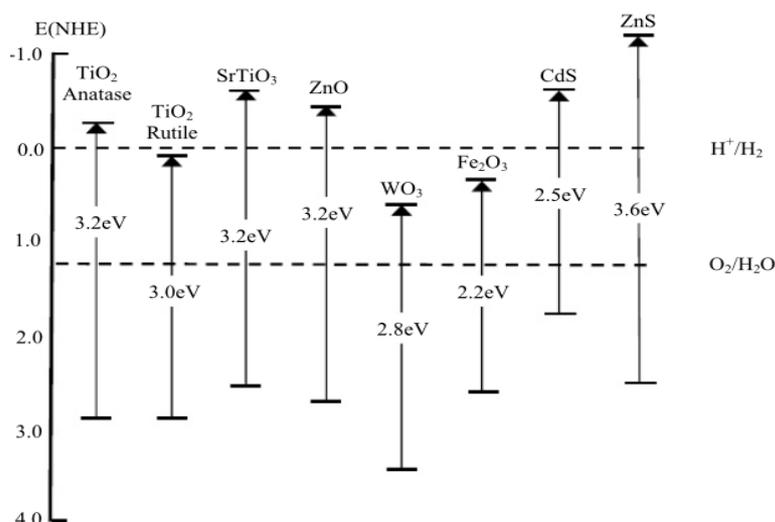


Рисунок 1.1 Уровни энергии запрещенной зоны обычно используемых фотокатализаторов (Saravanan et al., 2017)

Стоит отметить, что полупроводники на основе TiO<sub>2</sub> и ZnO становятся активными под воздействием мягкого ультрафиолетового излучения, что делает их пригодными для использования солнечной энергии, в спектре которой есть ультрафиолет диапазона УФ-А (Saravanan et al., 2017).

#### 1.4.2 Диоксид титана и принцип работы TiO<sub>2</sub>/УФ системы

Для фотокаталитического разложения токсичных органических примесей в воздухе и сточных водах часто применяются фотокатализаторы на основе TiO<sub>2</sub> (Linsebigler et al., 1995). Большими преимуществами TiO<sub>2</sub> по сравнению с другими оксидами металлов являются его высокая химическая стабильность к кислотным и щелочным соединениям, высокая квантовая эффективность и окислительный потенциал, отсутствие токсичности и относительно низкая цена (Saravanan et al., 2017; Castellote and Bengtsson, 2011). TiO<sub>2</sub> можно применять для разложения органических и неорганических веществ даже при их очень низких концентрациях, в диапазоне от 0,01 до 10 ppm (Castellote and Bengtsson, 2011).

TiO<sub>2</sub> представляет интерес как в виде макро- и микропористой структуры, так и в качестве наночастиц (Tsang et al., 2019). Учеными было обнаружено, что использование наноструктурированного TiO<sub>2</sub> приводит к более существенному увеличению его фотокаталитической активности. За счет размеров наночастиц повышается удельная

площадь поверхности, что в свою очередь увеличивает количество реакционноспособных участков для разложения загрязняющих веществ (Allen et al., 2009). Кроме того, наночастицы хорошо подходят для создания пленочных покрытий  $\text{TiO}_2$  (Tsang et al., 2019).

Диоксид титана существует в трех основных кристаллических структурах: анатаз, рутил и брукит, которые получены синтетическим путем. При этом анатаз является наиболее фотокаталитически активной формой. Это обуславливается тем, что в структуре рутил рекомбинация возникших под действием УФ пар электрон-дырка происходит быстрее и, таким образом, количество, находящихся на поверхности активных частиц, меньше (Allen et al., 2009). Но только рутил является термодинамически стабильным при высоких температурах (Kumar et al., 2016).  $\text{TiO}_2$  имеет широкую запрещенную зону  $E_g$ . У структуры анатаз она составляет 3,2 эВ, а у рутила – 3,0 эВ (Linsebigler et al., 1995). Стоит также отметить, что диоксид титана проявляет фотокаталитическую активность только при воздействии ультрафиолетового света, длина волны которого меньше 400 нм (Allen et al., 2009).

Механизм работы системы  $\text{TiO}_2$ /УФ проиллюстрирован на Рисунке 1.2.

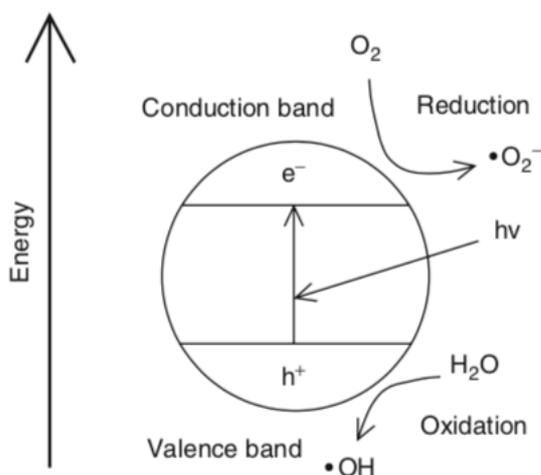
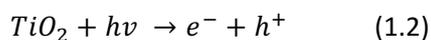


Рисунок 1.2 Схематический принцип ФКО (Castellote and Bengtsson, 2011)

При воздействии ультрафиолета ( $< 400$  нм) на поверхность полупроводника, частицы  $\text{TiO}_2$  поглощают кванты света, которые доставляют энергию равную или превышающую энергию запрещенной зоны полупроводника  $E_g$  (Herrmann, 1999). Эта энергия активирует полупроводник и делает его электропроводным. Ширина запрещенной зоны составляет разницу между максимально допустимым уровнем энергии для электрона в валентной зоне и минимально допустимым в зоне проводимости. Благодаря доставленной фотоном

достаточной энергии электроны перемещаются в зону проводимости. Образовавшиеся же дырки остаются в валентной зоне полупроводника (Linsebigler et al., 1995). В результате образуется свободный электрон ( $e^-$ ) и положительно заряженная дырка ( $h^+$ ) (Уравнение 1.2) (Castellote and Bengtsson, 2011).



Эти подвижные носители зарядов двигаются в частице полупроводника, часть из них рекомбинирует, а часть двигается к поверхности катализатора и захватываются ею (Linsebigler et al., 1995). Рекомбинация возникших частиц в анатазной форме  $TiO_2$  происходит относительно медленно, что повышает его фотокаталитическую активность (Castellote and Bengtsson, 2011).

И электроны, и дырки принимают активное участие в последовательных окислительно-восстановительных реакциях с любыми веществами, которые адсорбируются на поверхности фотокатализатора (Saravanan et al., 2017). Инициированная возникшим свободным электроном дырка может окислять донорную молекулу (D) (Уравнение 1.3) (Castellote and Bengtsson, 2011).



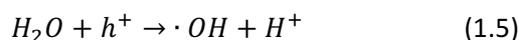
А электрон, находящийся в зоне проводимости, восстанавливает акцепторную молекулу (A) (Уравнение 1.4) (Castellote and Bengtsson, 2011).



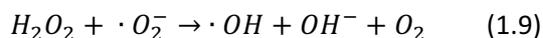
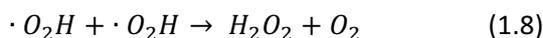
По законам термодинамики потенциальный уровень акцепторной частицы должен быть более положительным, чем потенциал зоны проводимости. А у донорной молекулы он должен быть более отрицательным, чем потенциал валентной зоны полупроводника (Linsebigler et al., 1995).

Положительно заряженные дырки окисляют молекулы воды, которые находятся на поверхности фотокатализатора, в результате чего возникают гидроксильные радикалы ( $\cdot OH$ ) (Уравнение 1.5) (Castellote and Bengtsson, 2011). Благодаря своим окислительным

способностям, радикалы расщепляют загрязняющие вещества до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (Saravanan et al., 2017).



Электроны, находящиеся в зоне проводимости, могут реагировать в свою очередь с молекулами кислорода, содержащегося в воздухе, с образованием супероксидного анион-радикала ( $\cdot O_2^-$ ) (Уравнение 1.6), который тоже способен разлагать органические соединения на простые вещества (Castellote and Bengtsson, 2011). Этот супероксидный анион реагирует с промежуточными веществами, которые возникают в результате окислительных реакций, образуя гидропероксильный радикал (Уравнение 1.7). Молекулы этого радикала превращаются в пероксид водорода (Уравнение 1.8), из которого в свою очередь образуется  $\cdot OH$ -радикалы (Уравнение 1.9) (Saravanan et al., 2017).



### 1.4.3 Метод контроля эффективности фотокаталитических устройств

Для определения эффективности очистки воздуха фотокаталитическими очистителями существует международный стандарт ISO 22197. Метод основан на том, на сколько качественно очиститель удаляет из воздуха такие загрязнители как оксид азота (ISO 22197-1:2007), ацетальдегид (ISO 22197-2:2011) и толуол (ISO 22197-3:2011). Применим к устройствам, содержащим фотокатализатор или каталитические покрытия, которые сделаны из оксидов металлов, с постоянным воздействием ультрафиолетового излучения на загрязнитель за определенный промежуток времени (ISO, 2016).

Во всех трех методах используются газообразные загрязнители, которые смешиваются с воздухом и проходят ламинарным потоком через фотокаталитический реактор. Относительная влажность составляет 50 % при 25 °C, а концентрация вещества остается постоянной. Загрязнитель подвергается воздействию ультрафиолетового излучения.

Используемый реактор должен быть изготовлен из материала, который будет инертным по отношению к загрязнителю и УФ (Mills et al., 2012).

Во Франции для контроля фотокаталитических очистителей воздуха, которые удаляют ЛОС внутри помещений, разработан стандарт XP-B44-013. Эффективность определяют по стандартной смеси, состоящей из четырех загрязняющих компонентов: ацетон, ацетальдегид, гептан и толуол. С помощью этого метода определяют появление побочных продуктов и образование  $\text{CO}_2$ . В первом случае вводят смесь с концентрацией 0,25 ppm и во втором 1 ppm (Costarramone et al., 2016).

## **1.5 Использование каталитических покрытий для очистки воздуха**

Как показывают исследования, процесс ФКО подходит для эффективной очистки воздуха внутри помещений, в особенности для удаления ЛОС. Из-за низких концентраций загрязняющих веществ в воздухе фотокатализатор может работать непрерывно без изменения активности его поверхности. К тому же при добавлении металлических наночастиц этот процесс можно использовать и для дезинфекции (Paz, 2010).

Чаще всего очистка воздуха внутри помещений осуществляется с помощью фотокаталитического реактора, который состоит из воздуходувки или воздушного насоса, фильтра твердых частиц или электрофильтра, источника ультрафиолетового излучения и фотокатализатора. Реже используются для очистки воздуха фотокаталитические поверхности в виде окрашенных стен, потолков и полов или окон с прозрачными покрытиями (Paz, 2010). Такой подход можно считать «зеленым», если будут разработаны катализаторы, эффективно работающие при видимом свете (Zhong et al., 2017).

Для очистки воздуха снаружи, фотокатализатор  $\text{TiO}_2$  можно использовать с такими строительными материалами как цемент, брусчатка, стекло, поливинилхлорид (ПВХ) и наружная плитка. Такими модифицированными материалами можно покрывать здания или дороги. Исследования показали, что таким способом можно существенно снизить концентрацию  $\text{NO}_x$  в воздухе (Chen and Poon, 2009). Стоит отметить, что долговечность и

стабильность  $\text{TiO}_2$  покрытий на строительных материалах остается еще открытым вопросом (Zhong et al., 2017). Основным же применением фотокатализатора  $\text{TiO}_2$  для наружного воздуха считается самоочищение и дезинфекция поверхностей (Paz, 2010).

В целом,  $\text{TiO}_2$  в ФКО применяют двумя основными способами: в виде высокодисперсных мелких частиц на пористой подложке или суспендированных; в виде тонких пленок (Sonawane et al., 2002). Varshney et al. подразделяют катализаторы на мобильные (порошки наночастиц, нанопроволоки, нанотрубки и наностержни в суспензии или аэрозолях) и иммобилизованные (покрытия, тонкие пленки) (Varshney et al., 2016).

Большим преимуществом порошка отмечают его высокую фотокаталитическую активность благодаря его большой площади поверхности (Varshney et al., 2016). Но исследования показывают, что фотокатализатор  $\text{TiO}_2$  в порошкообразной форме имеет ряд недостатков, среди которых трудность освещения и недостаточное перемешивание во время реакции, а также необходимость выделения катализатора из реакционной среды и проблемы с безопасным применением наночастиц (Sansotera et al., 2019). Отделение таких мелких частиц усложняет процесс очистки и существенно увеличивает ее стоимость. При применении обычного порошкового катализатора  $\text{TiO}_2$  в очистке воздуха и сточных вод загрязняется окружающая среда, а также могут возникнуть проблемы с дыханием из-за попадания наночастиц в воздух (Aziz and Sopyan, 2009).

Для решения этих проблем в технологии ФКО применяют тонкие пленки, которые получают путем иммобилизации  $\text{TiO}_2$  на различные подложки, например стекло, поверхности из нержавеющей стали или из стали, углеродные волокна и другие. Полученные пленки являются зачастую пористыми (Varshney et al., 2016). В отличие от порошка тонкие пленки могут предотвращать рассеяние света и увеличивать его пропускание, тем самым повышая эффективность самой реакции. Однако фотокатализаторы в форме пленки имеют ограничения по площади поверхности и более низкую фотокаталитическую активность (Aziz and Sopyan, 2009).

Благодаря своим превосходным оптическим и электрическим свойствам, а также химической стабильности тонкие пленки  $\text{TiO}_2$  интенсивно исследуются и применяются для различных целей, включая оптические покрытия, фотокатализаторы, сенсibilизированные красителем солнечные батареи, диэлектрики, самоочищающиеся материалы. Высокопрозрачные пленки часто используются в качестве антиотражающих покрытий, чтобы увеличить пропускание

видимого спектра света в тепловых зеркалах (англ. heat mirrors) (Kumar et al., 2016). В большинстве случаев предпочитают использовать  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза (Avci et al., 2009).

### **1.5.1 Методы получения тонких пленок $\text{TiO}_2$**

Для осаждения тонких пленок оксидов металлов используют различные химические (плазменно-химическое осаждение из газовой фазы, спрей-пиролиз и др.) и физические (термическое испарение, ионное распыление и др.) методы, которые тщательно исследуются учеными для того, чтобы найти наиболее эффективный и экономически выгодный процесс (Sabnis et al., 2013). Обобщая, можно сказать, что основными методами синтеза тонких пленок являются ионно-лучевое распыление, термическое испарение, химическое осаждение из газовой фазы, золь-гель метод, вакуумное напыление, спрей-пиролиз и другие (Карпанин и др., 2011). Кристаллическая структура и доступная площадь поверхности пленок зависит и от выбранного метода нанесения, и от условия проведения осаждения (Varshney et al., 2016). По литературным данным для того, чтобы получить пленки  $\text{TiO}_2$  с наилучшими оптическими свойствами, применяют термическое испарение. А наиболее часто используемым методом осаждения является золь-гель процесс, который имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. К ним относится наличие жидких прекурсоров, с помощью которых можно тщательно контролировать пористость, химический состав и текстуру тонких пленок, а также относительно низкая цена и простота применения (Kumar et al., 2016; Varshney et al., 2016).

В данном исследовании использовались тонкие пленки  $\text{TiO}_2$ , полученные методом спрей-пиролиза, который также обладает несомненными преимуществами и более подробно рассматривается в следующей главе.

### **1.5.2 Нанесение тонких пленок методом спрей-пиролиза**

Метод спрей-пиролиза отличается своей простотой, низкими эксплуатационными затратами, простым способом легирования веществ; он очень удобен для формирования однородной поверхности непористых тонких пленок нужной толщины (Карпанин и др., 2011). Спрей-пиролиз может применяться для нанесения тонких пленок благородных металлов,

халькогенидов, оксидов металлов и сверхпроводников (Sabnis et al., 2013). Также процесс не требует высококачественных субстратов или химикатов. А техника нанесения считается универсальной для различных типов покрытий: как для порошка, так и для пленок (Falcony et al., 2018).

Спрей-пиролиз относится к химическому осаждению покрытий. Метод разделяют на три основные стадии: распыление раствора прекурсора; транспортировка полученного аэрозоля; разложение прекурсора на подогретой подложке (Perednis and Gauckler, 2005). Каждый из этапов регулируют и оптимизируют в соответствии с требуемыми конечными физическими и химическими свойствами покрытий (Falcony et al., 2018).

В целом, нанесение тонких пленок этим методом представляет собой распыление раствора, который содержит соли металла, на нагретую подложку-субстрат (Соловьев, 2013). Раствор в виде мелких капель попадает на субстрат и подвергается термическому разложению (Sabnis et al., 2013). Пленка обычно состоит из солей металлов, которые превращаются в оксиды на нагретой подложке (Соловьев, 2013).

Было обнаружено, что на структуру и качество осажденных пленок влияют температура и свойства распыляемого раствора (Perednis and Gauckler, 2005). Так, например, повышение температуры увеличивает их толщину и размеры кристаллитов (отдельных частиц) (Соловьев, 2013). Также ученые установили, что структуру тонких пленок можно значительно модифицировать при использовании добавок в распыляемый раствор. Например, добавление в раствор уксусной кислоты меняет имеющую неупорядоченные трещины структуру нанесенной пленки  $TiO_2$  на сетчатую (Perednis and Gauckler, 2005). Соответственно, путем изменения вышеупомянутых параметров можно оптимизировать технологический процесс.

Типичная установка для спрей-пиролиза, изображенная на Рисунке 1.3, состоит из распылителя раствора для получения аэрозоля, нагревательного элемента для субстрата и регулятора температуры (Perednis and Gauckler, 2005). Для получения аэрозоля исходного раствора используют методы воздушного, ультразвукового или электростатического распыления (Соловьев, 2013).

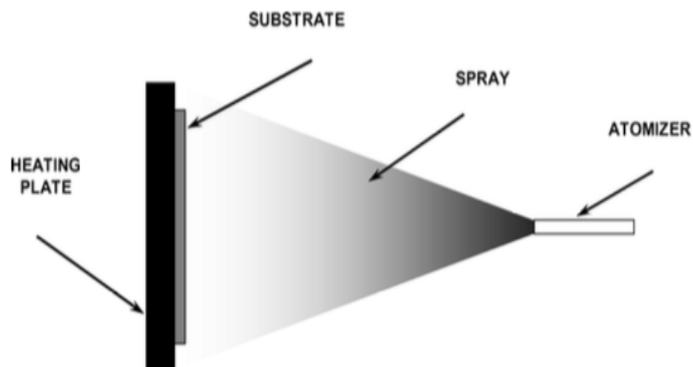


Рисунок 1.3 Схематическое изображение оборудования для спрей-пиролиза (Perednis and Gauckler, 2005)

## 1.6 Фотокаталитическое окисление толуола и ацетальдегида: обзор научных публикаций

В настоящее время качество воздуха является серьезной проблемой, в том числе и из-за растущего содержания ЛОС, которые неблагоприятно влияют на здоровье человека (Binas et al., 2019). Так как ФКО считается эффективным методом удаления ЛОС из воздуха, то учеными проведено немало исследований на эту тему. Эта глава представляет краткий обзор некоторых статей по разложению толуола и ацетальдегида методом ФКО в газовой среде (Таблицы 1.4 и 1.5).

В случае разложения и толуола, и ацетальдегида ученые предпочитают использовать катализаторы на основе  $\text{TiO}_2$ . Для улучшения фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$  и разложения ЛОС как в ультрафиолетовом, так и в видимом свете учеными разработано несколько методов модификации: комбинирование с металлами, неметаллами, другими полупроводниками и углеродными материалами (Ebrahimi and Fatemi, 2017).

Таблица 1.4 Фотокаталитическая активность различных катализаторов в разложении толуола

Катализатор	Источник света	Эффективность	Ссылка
0,1 % Mn/TiO <sub>2</sub>	Видимый	34 %	(Binas et al., 2019)
CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	УФ	96 %	(Koli and Kim., 2019)
TiNbON, пленки на основе TiO <sub>2</sub>	Видимый	58 %	(Zhong et al., 2017)
MA*/TiO <sub>2</sub>	УФ	100 %	(Lyu et al., 2017)
ZnO/TiO <sub>2</sub>	УФ	93 %	(Gholami et al., 2014)
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	УФ	100 %	(Zou et al., 2006)
ACFF*/TiO <sub>2</sub>	УФ	До 100 %	(Li et al., 2017)
CuS-CdS/TiO <sub>2</sub> наноллисты	Видимый	88 %	(Xin et al., 2018)
0,1 % Pt-Na/TiO <sub>2</sub>	Видимый	60 %	(Zhang et al., 2019)

\* описание материалов дано далее в тексте

Многие исследования при использовании ультрафиолетового света показывают высокий процент разложения толуола. Koli and Kim при использовании 1:3 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> достигли эффективности разложения толуола из газовой фазы в 96 % в течение 150 минут. Данные показывают, что небольшое добавление (25 %) CeO<sub>2</sub> к наночастицам TiO<sub>2</sub> снижает скорость рекомбинации электронов-дырок. А вот добавление больше чем 50 % CeO<sub>2</sub> снижает эффективность разложения толуола (Koli and Kim, 2019). Lyu et al. использовали в своей работе микропористый TiO<sub>2</sub> на поверхности анатаза TiO<sub>2</sub> (MA/ TiO<sub>2</sub>), что в итоге увеличило адсорбцию органических соединений и H<sub>2</sub>O, а также фоторазложение толуола с низкой исходной концентрацией (5 мг·м<sup>-3</sup>) до 100 %. Продуктами минерализации были CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (Lyu et al., 2017). Эксперименты Gholami et al. показали, что тонкая пленка может удалять до 93 % толуола. Эффективность разложения увеличивается с ростом интенсивности УФ-излучения. Однако метод подходит больше для низких концентраций ЛОС, так как деградация толуола уменьшалась с увеличением концентрации загрязнителя (Gholami et al., 2014).

Zou et al. обнаружили, что катализатор SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> с большой площадью поверхности (421,1 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) разлагает 300 ppm толуола до 100 % за 4 часа. А образование промежуточных соединений и CO были минимальными. Исследования показали, что данный фотокатализатор можно использовать как внутри помещений, так и в промышленных условиях (Zou et al., 2006). Опыты Li et al. с пористым ACFF/TiO<sub>2</sub> (углеродное волокно/порошок TiO<sub>2</sub>, англ. activated carbon fiber felt) также проходили при высоких концентрациях и показали быстрое окисление

230 ppm толуола до CO<sub>2</sub> на 100 % и 460 ppm на 81,5 %. И даже при высоких концентрациях в 6900 ppm разложение достигало приблизительно 77 % (Li et al., 2017).

Исследования Binas et al., Zhong et al. и Zhang et al. с использованием видимого света не показывают такой высокой эффективности разложения толуола. Однако при использовании TiNbON образуется меньше формальдегида, чем в случае использования коммерческого TiO<sub>2</sub>; комплексный катализатор относительно стабилен и долговечен, а также расширяет диапазон адсорбции от УФ до видимого спектра. После двух циклов фоторазложения толуола TiNbON существенно теряет свою активность, но полностью регенерируется при 150 °С. Возможно, при оптимизации параметров эффективность можно будет увеличить (Zhong et al., 2017).

В исследованиях Zhang et al. самый лучший результат при облучении видимым светом и температуре 45 °С показал 0,1 % Pt-Na/TiO<sub>2</sub>. Добавление щелочи (NaOH) стабилизирует Pt, повышая эффективность применения благородных металлов, а вот увеличение количества Pt приводило к снижению эффективности окисления толуола (Zhang et al., 2019). Xin et al. показали, что применение трех полупроводников в одном фотокатализаторе (CuS-CdS/TiO<sub>2</sub>) повышает эффективность использования видимого света до 88 %. Но катализатор подвержен коррозии и со временем теряет свою фотокаталитическую активность (Xin et al., 2018).

Таблица 1.5 Фотокаталитическая активность различных катализаторов в разложении ацетальдегида

Катализатор	Источник света	Эффективность	Ссылка
Наноструктурный TiO <sub>2</sub>	УФ	100 % (50 мин)	(Bianchi et al., 2014)
Микроструктурный TiO <sub>2</sub>	УФ	100 % (90 мин)	(Bianchi et al., 2014)
TiO <sub>2</sub> -оксид графена 0,5%	УФ	100 %	(Ebrahimi and Fatemi, 2017)
TiO <sub>2</sub> -оксид графена 0,5%	Видимый	69 %	(Ebrahimi and Fatemi, 2017)
TiO <sub>2</sub> (P25)	УФ; Видимый	100 % (УФ); 51 % (видимый)	(Ebrahimi and Fatemi, 2017)
3 % Cu-Ni/TiO <sub>2</sub>	УФ; Видимый	88 % (УФ); 56 % (видимый)	(Zhu et al., 2017)
0,1 % Pt-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	УФ	100 %	(Nakano et al., 2004)
0,5 % Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /PCN*	Видимый	67 %	(Zhang et al., 2018)

\* описание материалов дано далее в тексте

Bianchi et al. сравнивают фотокаталитическую активность нано- и микроструктурного  $\text{TiO}_2$ , используя ацетальдегид, ацетон и толуол в больших концентрациях (400 ppm), чтобы выявить эффективность при высоких уровнях загрязнения. Если в случае толуола процент деградации за 6 часов реакции был примерно одинаков (около 50 %), то ацетальдегид быстрее разлагается полностью при использовании наноструктурного диоксида титана. Исследование демонстрирует, что использование микропористого  $\text{TiO}_2$  для разложения ЛОС может быть тоже перспективным (Bianchi et al., 2014).

Ebrahimi and Fatemi изучали фотокатализатор на основе  $\text{TiO}_2$  и оксида графена под облучением видимого и ультрафиолетового света. Исследования показали, что фотокаталитическая активность в основном связана с диоксидом титана. Однако, присутствие оксида графена улучшает интенсивность поглощения света в видимой области и уменьшает ширину запрещенной зоны, тем самым повышая разложение ацетальдегида почти на 20 %. По результатам экспериментов содержание графена нужно сохранять на низком уровне (0,1 %), чтобы его избыток не заблокировал поверхность  $\text{TiO}_2$  препятствуя эффективному облучению светом (Ebrahimi and Fatemi, 2017).

Zhu et al. исследовали в своей работе активность фотокатализатора, состоящего из нанопроволок никеля и меди, которые были введены в структуру  $\text{TiO}_2$ . Данные показали, что применение двух металлов в структуре  $\text{TiO}_2$  увеличивает эффективность разложения ацетальдегида в видимом свете больше, чем одного. К тому же нанопроволоки на основе меди легко окисляются, поэтому присутствие никеля было необходимым. Найдено, что оптимальное содержание Cu-Ni для 88 % деградации составляет 3 % от общей массы (Zhu et al., 2017). Nakano et al. в своем опыте продемонстрировали высокую эффективность разложения ацетальдегида под УФ, используя катализатор  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , на который нанесли платину (0,1 %). Ученые установили, что  $\text{TiO}_2$  разлагает органические соединения, пористая подложка  $\text{SiO}_2$  адсорбирует вредные промежуточные продукты, которые остаются в реакторе, а платина позволяет их сжигать при температуре 240 °C (Nakano et al., 2004).

Zhang et al. описывают в своей работе метод изготовления фотокатализатора, состоящего из двух полупроводников, субкарбоната висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) и полимерного нитрида углерода (PCN). Этот материал применяли для разложения ацетальдегида в видимом свете. Сам по себе субкарбонат висмута плохо работает в видимом свете, но PCN способствует разделению и переносу зарядов, делая фотокатализатор более активным. 67 % загрязнителя с концентрацией 500 ppm были преобразованы в  $\text{CO}_2$  за 24 часа с использованием 0,5 %

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{PCN}$ . Неполное разложение связано с адсорбированным ацетальдегидом и образовавшимися промежуточными веществами, такими как  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{HCOH}$ . Фотокатализатор демонстрирует незначительную потерю активности после пяти циклов эксперимента, что говорит о его хорошей стабильности (Zhang et al., 2018).

Подводя итог, можно сказать, что синтезированные спрей-пиролизом тонкие пленки  $\text{TiO}_2$  на данный момент мало изучены. А про ФКО толуола и ацетальдегида тонкими пленками диоксида титана, синтезированных данным методом, не удалось найти опубликованной информации.

## 2. ОБОРУДОВАНИЕ И ХОД РАБОТЫ (ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ)

Экспериментальная установка состояла из двух расходомеров газа для измерения расхода чистого воздуха (для разбавления) и потока воздуха, содержащего загрязняющие вещества, увлажнителя газа и инфракрасного (ИК) спектрометра INTERSPEC 200-X FTIR, в котором использовалась оптическая газовая кювета с длиной луча 8 м (Specac). Фотокаталитическое разложение загрязнителей (толуола и ацетальдегида) проводилось в пяти последовательно расположенных реакторах, объем каждой секции реактора составлял 130 мл. В одном из реакторов находилась термопара для контроля температуры. Схему многосекционного реактора можно увидеть на Рисунке 2.1

Фотокаталитическое покрытие в виде тонкой пленки диоксида титана, нанесенное на стеклянную подложку, располагалось внутри каждой секции. Площадь поверхности покрытия в каждой секции составляла  $120 \text{ см}^2$ , а в реакторе в целом  $600 \text{ см}^2$ .

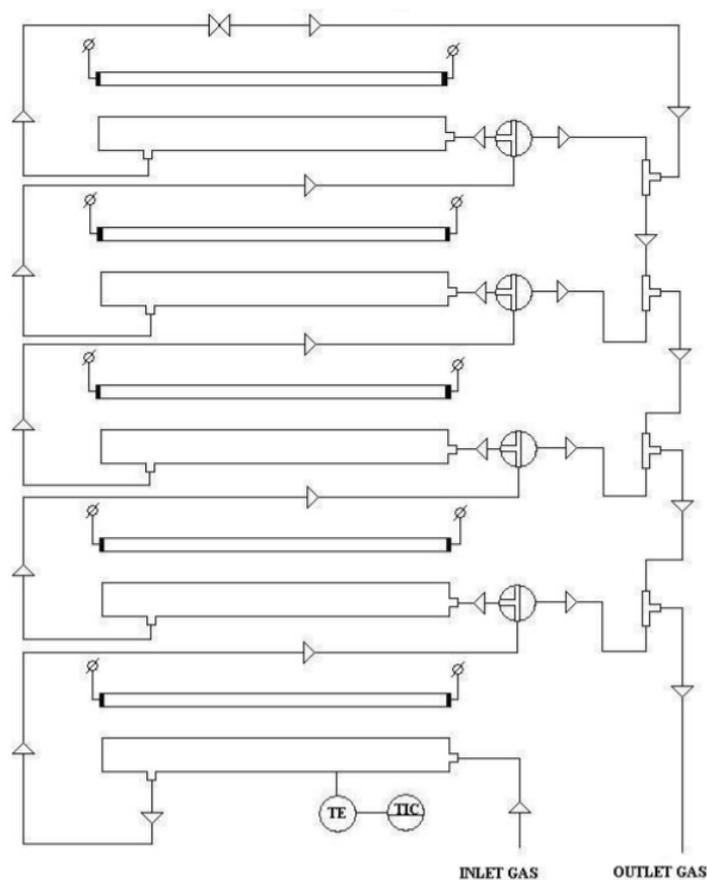


Рисунок 2.1 Схема многосекционного газофазного фотореактора:

TE – термопара (англ. thermocouple), TIC – терморегулятор (англ. temperature controller)

Тонкопленочный фотокатализатор  $\text{TiO}_2$  был синтезирован в Таллинском техническом университете (эст. Tallinna Tehnikaülikool) студентом Ибрагимом Дундаром. Тонкие пленки были синтезированы на боросиликатном стекле толщиной 2 мм с помощью ультразвукового спрей-пиролиза. Для приготовления распыляемого раствора смешивали титан (IV) изопропоксид ( $0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) с ацетилацетоном в этаноле в молярном соотношении 1:4. Раствор распыляли через сопло со скоростью  $2,5 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$  с помощью сжатого воздуха, чей расход составлял  $8 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Ультразвуковое сопло находилось на расстоянии 7 см от горячей пластины, где размещались подложки. Температура осаждения составляла  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , а циклов распыления было 6. Осажденные образцы отжигали в течение часа при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в печи Nabertherm L5/11/06D. В итоге были получены тонкие пленки  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза толщиной 180 нм. Ширина запрещенной зоны составила 3,38 эВ.

Через установку для ФКО проходил поток загрязненного воздуха со скоростью 0,3, 0,5 или  $1,0 \text{ л}\cdot\text{мин}^{-1}$ , при этом время пребывания в одной секции реактора составляло 26, 15,6 или 7,8 секунд соответственно. В качестве источника излучения использовались два типа ламп: UV Philips Actinic BL с мощностью 15 Вт, излучающий в диапазоне длин волн 180-400 нм при  $3,5 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  (максимальное излучение при 365 нм, соотношение УФ-В/УФ-А < 0,2 %) и VIS Philips TL-D с мощностью также 15 Вт, излучающий в диапазоне длин волн 380-700 нм при  $3,3 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  (соотношение УФ/видимый < 5 %). Лампы располагались в реакторе над каждой секцией. Схема общей установки ФКО изображена на Рисунке 2.2.

Газовую смесь получали путем смешивания воздуха с определенным количеством толуола или ацетальдегида в 50-литровом баллоне. В баллоне предварительно создавался вакуум, а потом вводили пробу с загрязнителем через кран с мембраной для инъекций. Начальная концентрация ЛОС в реакторе варьировалась от 5 до 20 ppm. Нужно количество вводимой пробы загрязняющего вещества ( $V$ ) рассчитывали по Уравнению 2.1.

$$V[\text{мкл}] = \frac{P+14.7}{14.7} \cdot \frac{V_{\text{баллон}}}{R \cdot T} \cdot M \cdot C_m \cdot \frac{0.000001}{\rho \cdot 0.001}, \quad (2.1)$$

где  $P$  – давление в баллоне, 44 psig,

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

$R$  – газовая константа,  $0,08206 \text{ л}\cdot\text{атм}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,

$T$  – температура, 293,15 К,

$M$  – молекулярная масса,  $92,14 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$  (толуол),  $44,05 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$  (ацетальдегид),

$C_m$  – необходимая концентрация, ppm,

$\rho$  – плотность, 0,867 г·мл<sup>-1</sup> (толуол), 0,783 г·мл<sup>-1</sup> (ацетальдегид).

После 20 мин испарения толуола, а в случае ацетальдегида сразу после ввода пробы, в баллоне создавали давление величиной в 3 бара с помощью оснащённого манометром редуктора. В некоторых экспериментах поток загрязненного воздуха разбавляли сухим или влажным воздухом, а в некоторых использовали только неразбавленный. Перед началом каждого эксперимента с помощью ИК-спектрометра снимали спектр нулевой пробы - чистого воздуха. Начальную концентрацию толуола и ацетальдегида измеряли в начале и конце испытания, не пропуская поток воздуха через реактор, чтобы убедиться, что она постоянна. ИК-спектр загрязненного воздуха снимали каждые 10 мин, по два раза в каждой секции реактора. После получения спектров воздушной смеси в секции, поток воздуха перенаправляли в следующую секцию реактора, последовательно увеличивая число работающих секций.

В некоторых испытаниях с толуолом для повышения эффективности его разложения применяли дополнительно озон. Озон генерировался 14 W ультрафиолетовой лампой GRH287T5VH/4. В экспериментах по окислению толуола в присутствии озона использовали все пять секций реактора. ИК-спектр загрязненного воздуха снимали в течение одного часа каждые 10 мин.

Пики толуола измерялись в ИК-диапазонах от 3145 до 2845 см<sup>-1</sup> и от 760 до 675 см<sup>-1</sup>, а пики ацетальдегида в ИК-диапазонах от 2910 до 2630 см<sup>-1</sup> и от 1155 до 1060 см<sup>-1</sup>. Для управления ИК-спектрометром использовали программное обеспечение (ПО) Interspec 3.40 Pro, а полученные спектры воздуха обрабатывали с помощью ПО Essential FTIR.

Также был проведен контрольный эксперимент для изучения адсорбции загрязнителей, в которых воздух, содержащий толуол и ацетальдегид направляли в реактор (пять секций) в отсутствие света. Концентрация веществ на входе и выходе реактора была неизменна: адсорбцию толуола и ацетальдегида на тонких плёнках не наблюдали. Фотолиза исследуемых веществ в отсутствие катализатора под действием ультрафиолетового или видимого света также не наблюдалось.

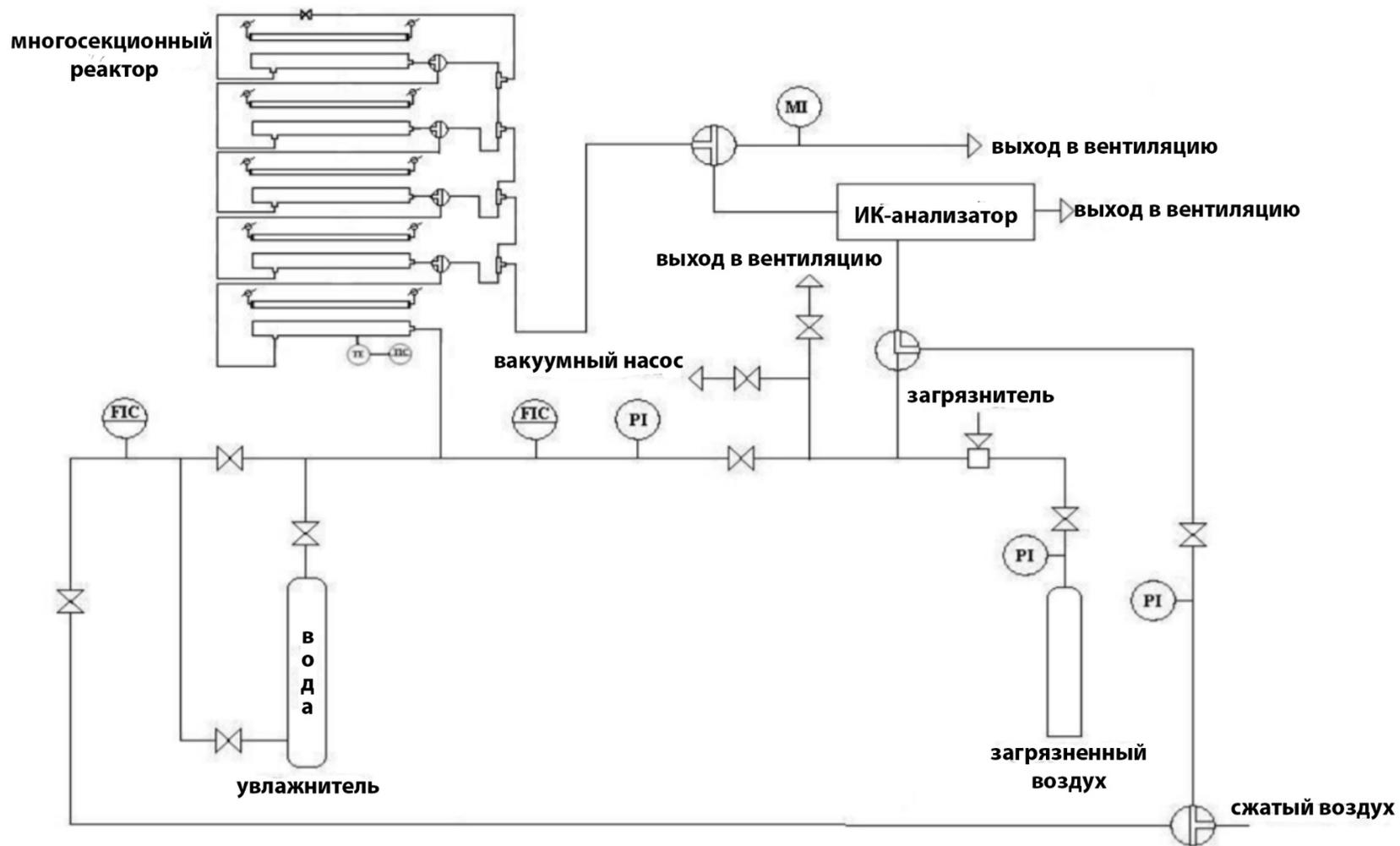


Рисунок 2.2 Схема общей установки ФКО:

FIC – расходомер газа, PI – манометр, MI – измеритель влажности

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Фотокаталитическое разложение ацетальдегида

Для изучения фотокаталитического разложения ацетальдегида при использовании тонких пленок  $\text{TiO}_2$ , синтезированных методом ультразвукового спрей-пиролиза, был проведен ряд экспериментов, в которых изменяли один из параметров, таких как время пребывания в секции реактора, относительная влажность, начальная концентрация загрязняющего вещества и источник излучения. Более подробная информация о сериях экспериментов представлена в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 Серии экспериментов с ацетальдегидом

Серия эксперимента	Начальная концентрация, ppm	Время пребывания в секции реактора, с	Относительная влажность, %	Источник излучения
1	5, 10, 15 и 20	15,6	6	УФ-А
2	10	15,6	6 и 40	УФ-А
3	10 и 20	7,8 и 15,6	6	УФ-А
4	10	15,6	6	УФ-А и видимый

Чтобы оценить влияние перечисленных выше параметров на процесс ФКО, использовали конверсию ацетальдегида. Конверсия ацетальдегида была рассчитана по Уравнению 3.1:

$$\text{Конверсия}(\%) = \frac{C_0 - C}{C} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация ацетальдегида, ppm,

$C$  – концентрация ацетальдегида на выходе из одной или нескольких секций реактора, ppm.

На Рисунке 3.1 представлен ИК-спектр загрязненного ацетальдегидом воздуха, при этом начальная концентрация загрязнителя составляла 20 ppm. На Рисунке 3.6 также продемонстрированы ИК-спектры стандарта ацетальдегида с аналогичным содержанием, воды и углекислого газа, взятые из базы данных. Диапазон от 2910 до 2630  $\text{cm}^{-1}$  соответствует связи C—H альдегидной группы, а область от 1155 до 1060  $\text{cm}^{-1}$  связи C—C.

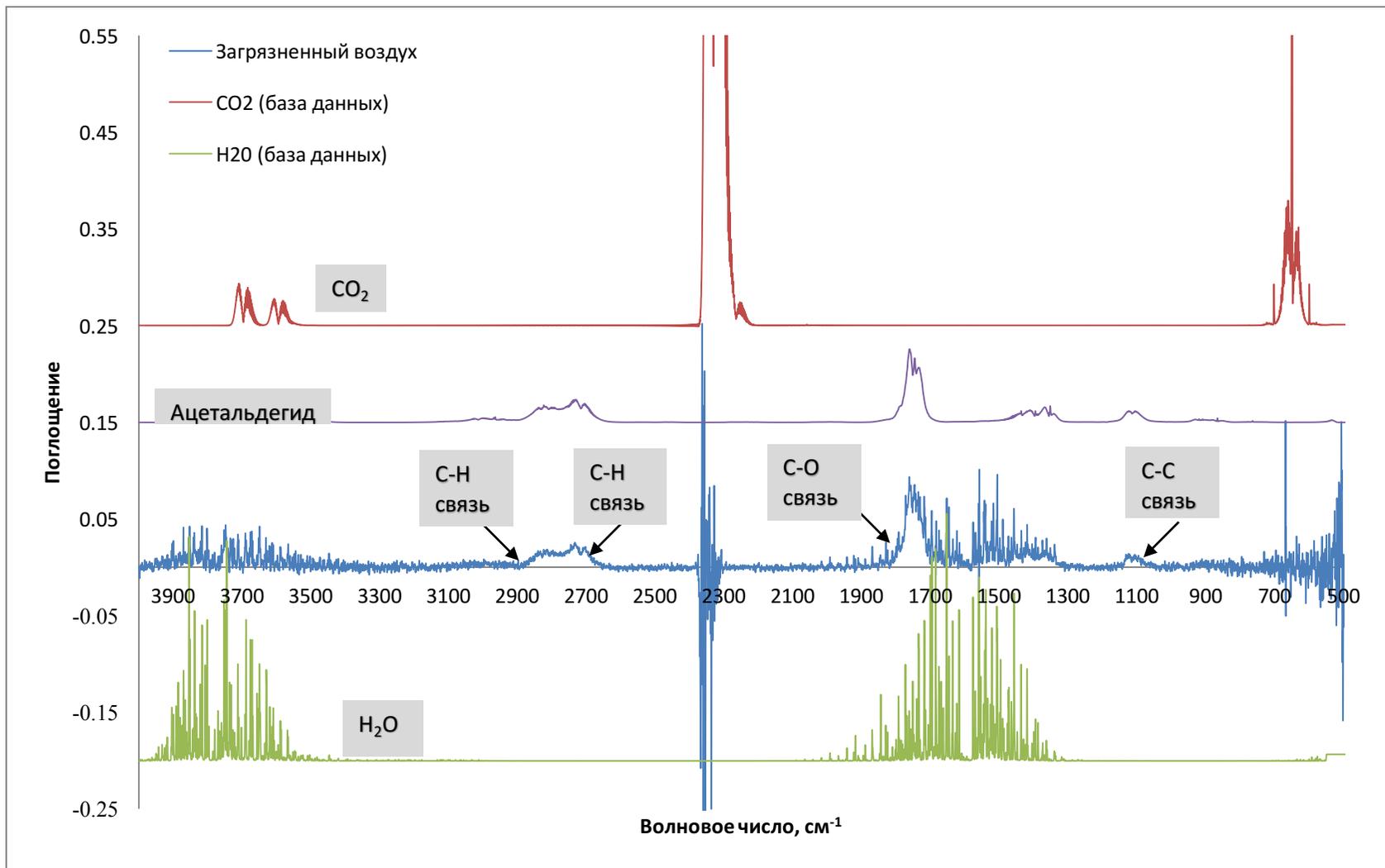


Рисунок 3.1 Инфракрасный спектр загрязнённого ацетальдегидом воздуха и спектры углекислого газа, воды и ацетальдегида из базы данных FDM (Fiveash Data Management).

В полученных экспериментальных данных было трудно количественно определить разложение функциональной группы C=O на  $1700\text{ см}^{-1}$ , так как на этот пик накладывается пик, принадлежащий воде.

### 3.1.1 Влияние относительной влажности

Различные исследования показывают разные результаты влияния относительной влажности воздуха на ФКО: некоторые продемонстрировали увеличение скорости разложения ЛОС при повышении влажности воздуха, в то время как в других исследованиях наблюдалось уменьшение эффективности окисления (Demeestere et al., 2007). Влияние относительной влажности на ФКО зависит во многом от конкретного вещества (Lin et al., 2013). Было обнаружено, что недостаток водяного пара существенно замедляет эффективность разложения таких органических соединений как толуол и формальдегид, а общая минерализация в  $\text{CO}_2$  не происходит. Однако большое количество водяного пара на поверхности фотокатализатора приводит к уменьшению скорости реакции. Это связано с тем, что молекулы воды в результате адсорбции могут занимать активные центры на поверхности используемого катализатора (Zhao and Yang, 2003). Luo and Ollis обнаружили в своих исследованиях, что толуол не окисляется при полном отсутствии водяного пара, но при этом скорость его разложение начинает уменьшаться при относительной влажности свыше 15 %, а при влажности около 23 % окисление толуола прекращалось (Luo and Ollis, 1996).

Исследования Hennezel et al. продемонстрировали, что присутствие водяного пара увеличивает скорость разложения бензола (Hennezel et al., 1998). Однако Jo and Park показали, что на ФКО бензола, этилбензола и некоторых хлорированных ЛОС уровень влажности влиял незначительно. Эффективность разложения достигала почти 100% при применении относительной влажности в диапазоне от 18 до 78 % (Jo and Park, 2004).

В целом, увеличение относительной влажности способствует образованию большего количества гидроксильных радикалов ( $\cdot\text{OH}$ ) на поверхности катализатора  $\text{TiO}_2$  под воздействием УФ-излучения, которые играют ключевую роль в реакциях ФКО. В то же время, молекулы воды могут конкурировать с органическим загрязнителем за адсорбцию на активных центрах катализатора. Это в свою очередь снижает эффективность процесса (Seo et al., 2017).

Эксперименты по разложению ацетальдегида с концентрацией в 10 ppm проводили в двух условиях относительной влажности (6 и 40 %) с использованием тонкопленочного  $\text{TiO}_2$  катализатора (Рисунки 3.2 и 3.3). Время пребывания составляло 15,6 с в одной секции реактора.

Результаты данного исследования показали, что увеличение относительной влажности не влияет на ФКО ацетальдегида. В диапазоне от 2910 до 2630  $\text{cm}^{-1}$  не наблюдалось больших изменений и фотокаталитическая конверсия в обоих экспериментах составила 73 и 74 % при относительной влажности 6 и 40 % соответственно (Рисунок 3.2).

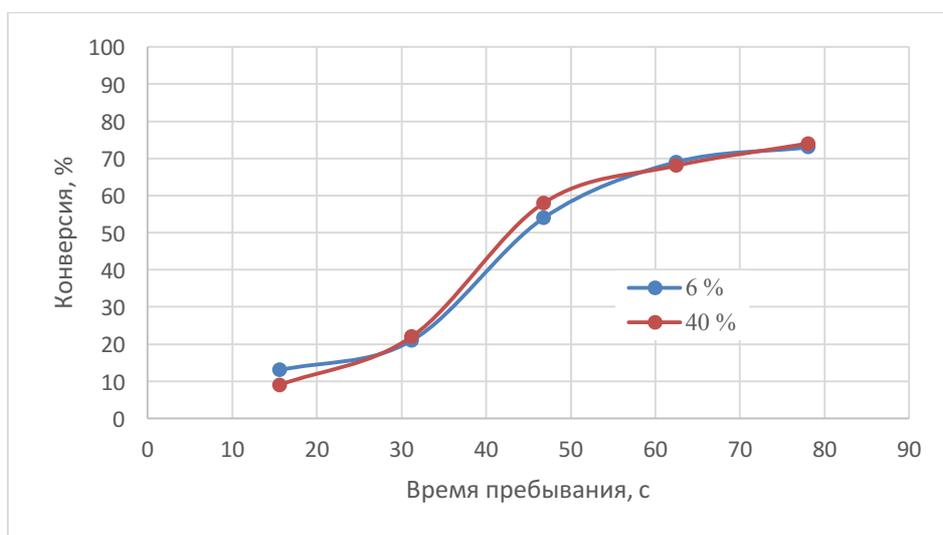


Рисунок 3.2 Зависимость фотокаталитической конверсии функциональной группы С-Н ацетальдегида от времени пребывания при относительной влажности 6 и 40 % в диапазоне 2910-2630  $\text{cm}^{-1}$  (начальная концентрация 10 ppm)

А вот в диапазоне от 1155 до 1060  $\text{cm}^{-1}$  после третьей секции реактора (после 360  $\text{cm}^2$ ) при относительной влажности в 40 % конверсия ацетальдегида начинает слегка снижаться. На 62,4 с пребывания в реакторе конверсия ацетальдегида понижается с 61 до 53 %, а на 78 с пребывания с 76 до 64 % (Рисунок 3.3). То есть разложение связи С—С незначительно замедляется с повышением влажности по сравнению с разложением С—Н при увеличении времени пребывания ацетальдегида в реакторе ( $\geq 50$  с).

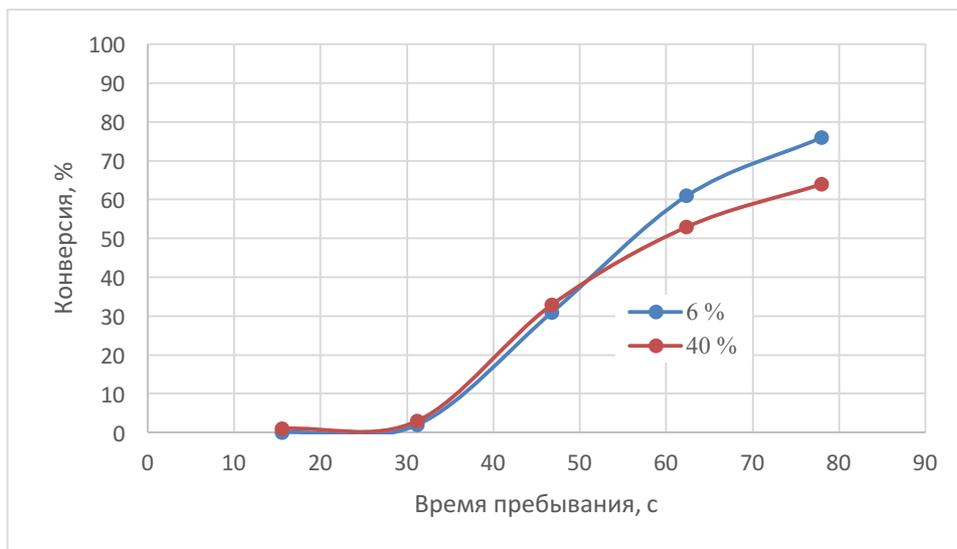


Рисунок 3.3 Зависимость фотокаталитической конверсии функциональной группы С-С ацетальдегида от времени пребывания при относительной влажности 6 и 40 % в диапазоне 1155-1060 см<sup>-1</sup> (начальная концентрация 10 ppm)

Seo et al. также изучали в своем исследовании влияние относительной влажности на ФКО ацетальдегида на поверхности пленки TiO<sub>2</sub> под воздействием УФ-излучения (365 нм). Исследования показали, что молекулы воды конкурировали с ацетальдегидом за адсорбцию на поверхности катализатора. В результате этого, скорость разложения используемого загрязнителя уменьшалась с увеличением относительной влажности в диапазоне 0-33,6 % (Seo et al., 2017).

Согласно данному исследованию, увеличение влажности незначительно влияет на разложение ацетальдегида в применяемых условиях эксперимента. Использование влажного воздуха дает небольшое снижение конверсии загрязнителя лишь при длительном времени пребывания в реакторе. Возможно, это связано с тем, что молекулы воды адсорбируясь на поверхности тонкой пленки TiO<sub>2</sub>, уменьшают эффективность процесса ФКО ацетальдегида.

### 3.1.2 Влияние начальной концентрации

Чаще всего влияние исходной концентрации загрязняющего вещества играет значительную роль в реакции ФКО. Разные значения концентрации приводят к различным скоростям реакции. Изменение концентрации загрязнителя при низких значениях его содержания

приводит к более существенным изменениям в скорости разложения, чем при высоких концентрациях (Lin et al., 2013).

Чтобы оценить влияние начальной концентрации на процесс ФКО, было проведено несколько экспериментов, в которых использовали ацетальдегид с концентрацией 5, 10, 15 и 20 ppm. Время пребывания в одной секции реактора составляло 15,6 с, а относительная влажность 6 %.

На Рисунке 3.4 видно, что в диапазоне от 2910 до 2630 см<sup>-1</sup> при начальной концентрации ацетальдегида в 5 ppm уже после первой секции реактора (15,6 с) происходит достаточно быстрое разложение загрязнителя (30 %, что составляет 1,5 ppm). В то время как конверсия при 10, 15 и 20 ppm составляет всего лишь 13, 11 и 17 % соответственно. Однако, абсолютное количество окисленного ацетальдегида при этом составляет 1,3, 1,7 и 3,4 ppm.

Увеличение времени пребывания повышает конверсию ацетальдегида при всех исследуемых исходных концентрациях. При более длительном времени пребывания (78 с) разложение ацетальдегида при исходных 20 ppm не достигает и 50 %, при 15 и 10 ppm она составляет 55 и 73 % соответственно. Исходная концентрация 5 ppm дает самый высокий показатель конверсии в ходе экспериментов – 84 %, но абсолютное количество окисленного ацетальдегида составило 4,3 ppm. При этом, повышение исходного содержания ацетальдегида в воздухе в 3-4 раза увеличивает количество окисленного загрязнителя примерно в два раза: 8,3 и 9 ppm при исходных концентрациях 15 и 20 ppm соответственно. Замедление увеличения количества окисленного ацетальдегида позволяет предположить, что дальнейшее увеличение концентрации не повысит количество окисленного вещества; процесс окисления лимитируется количеством радикалов, образующихся на тонкой плёнке диоксида титана.

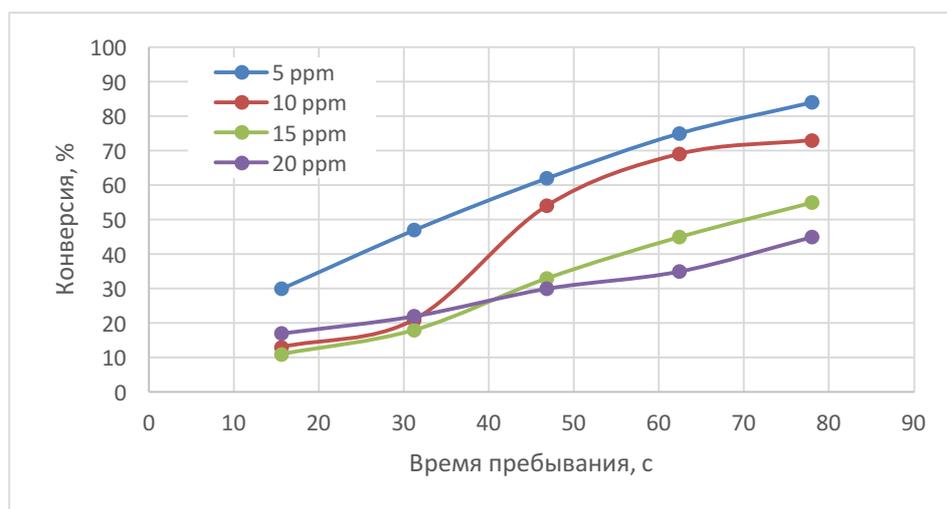


Рисунок 3.4 Зависимость фотокалитической конверсии функциональной группы С-Н ацетальдегида от времени пребывания при начальных концентрациях 5, 10, 15 и 20 ppm в диапазоне 2910-2630 см<sup>-1</sup> (относительная влажность 6 %)

Пик С—С в ИК-диапазоне от 1155 до 1060 см<sup>-1</sup> значительно ниже, чем С—Н, поэтому ход окисления ацетальдегида с начальной концентрацией 5 ppm определить количественно не удалось. При окислении связи С—С наблюдается та же самая зависимость: с ростом концентрации снижаются конверсии ацетальдегида и увеличиваются количества окисленного вещества.

В целом, увеличение начальной концентрации ацетальдегида приводит к увеличению количества адсорбированных молекул на поверхности тонкой пленки TiO<sub>2</sub>. На основе данного эксперимента, можно сделать вывод, что эффективность работы тонкопленочного катализатора TiO<sub>2</sub> на боросиликатном стекле ограничена количеством генерируемых им активных частиц, а не скоростью реакции радикалов с загрязнителем или массообменом у поверхности катализатора. Степени конверсии ацетальдегида достигли более 80 %, но все же полная минерализация загрязнителя в пределах исследуемых экспериментальных условий не произошла.

### 3.1.3 Влияние источника излучения

Источник энергии оказывает существенное воздействие на фотоокисление ЛОС, так как активность катализатора сильно зависит от потока фотонов на его поверхности. Выбор

источника излучения во многом зависит также от его цены и доступности (Zhao and Yang, 2003).

Изменение скорости окисления в зависимости от длины волны соответствует спектру поглощения применяемого катализатора, необходимого для преодоления запрещенной зоны (Lin et al., 2013). Фотокатализатор на основе  $\text{TiO}_2$  имеет наиболее высокую каталитическую активность в УФ свете, которая превышает его энергию запрещенной зоны величиной в 3,2 эВ (Zhao and Yang, 2003). Поэтому для расширения сферы применения  $\text{TiO}_2$  и повышения его активности в видимом свете ученые разрабатывают различные модификации фотокатализатора. Например, Zhu et al. усовершенствовали свойства  $\text{TiO}_2$  с помощью введения нанопроволок никеля и меди. Фотокатализатор показал эффективность разложения ацетальдегида под видимым излучением в 56 % (Zhu et al., 2017). А Ebrahimi and Fatemi получилось разложить тот же самый загрязнитель до 69 % при использовании фотокатализатора  $\text{TiO}_2$  с оксидом графена (Ebrahimi and Fatemi, 2017). В целом же во всех упомянутых исследованиях прослеживается одна тенденция: изучаемые катализаторы более эффективны под УФ-А облучением.

В данном исследовании для анализа влияния источника излучения на фотокаталитическую активность тонкопленочного катализатора  $\text{TiO}_2$  сравнивали видимый свет с УФ-А. При этом начальная концентрация ацетальдегида в обоих экспериментах составляла 10 ppm, а время пребывания 15,6 с. Интенсивность излучения была примерно одинаковой:  $3,5 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  при применении УФ-А и  $3,3 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  при облучении видимым светом. Конверсии ацетальдегида при облучении УФ-А и видимым светом можно проследить на Рисунках 3.5 и 3.6. Из полученных результатов видно, что в данных условиях эксперимента при применении видимого излучения тонкая пленка  $\text{TiO}_2$  неэффективна для разложения ацетальдегида. Лишь при максимальном времени пребывания (78 с) в ИК-диапазоне от 2910 до  $2630 \text{ см}^{-1}$  разложение загрязнителя достигает совсем небольшого процента (6 %), а при меньшем времени пребывания наблюдается нулевая конверсия. Тогда как облучение УФ-А позволило достичь хорошей конверсии (около 75 %).

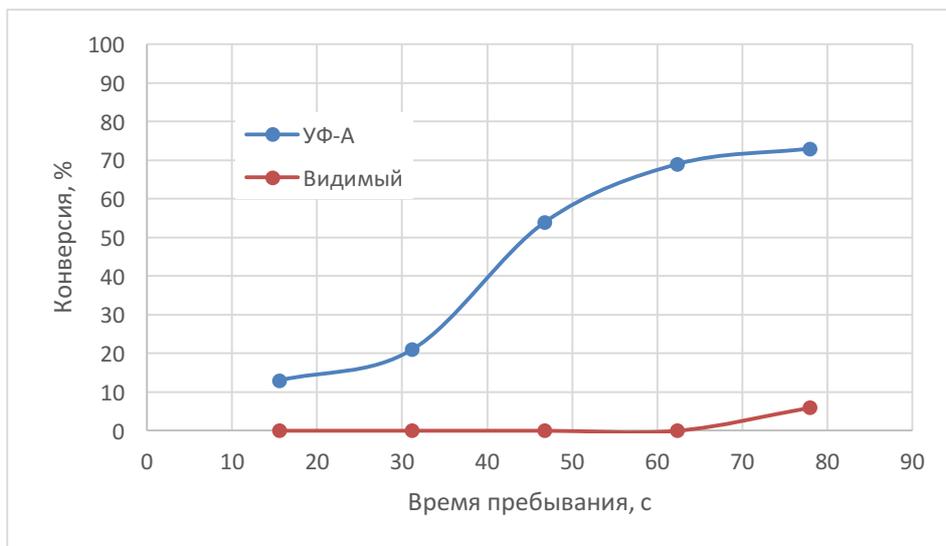


Рисунок 3.5 Зависимость фотокаталитической конверсии функциональной группы С-Н ацетальдегида от времени пребывания под действием УФ-А и видимого света в диапазоне 2910-2630 см<sup>-1</sup> (начальная концентрация 10 ppm, относительная влажность 6 %)

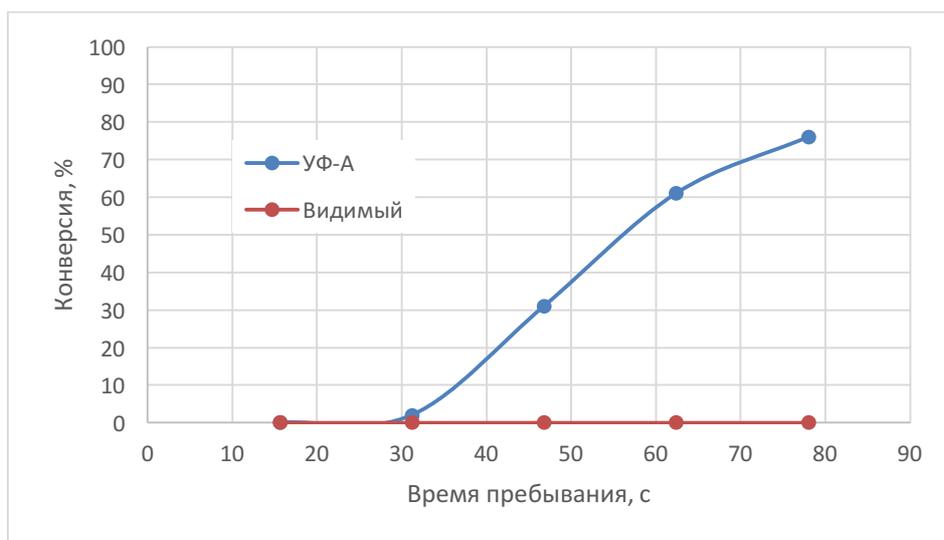


Рисунок 3.6 Зависимость фотокаталитической конверсии функциональной группы С-С ацетальдегида от времени пребывания под действием УФ-А и видимого света в диапазоне 1155-1060 см<sup>-1</sup> (начальная концентрация 10 ppm, относительная влажность 6 %)

Результаты показали, что для фотоокисления ацетальдегида необходим источник излучения в УФ диапазоне. Тонкие пленки зачастую демонстрируют фотокаталитическую активность под действием видимого света из-за присутствия углерода или других элементов (металлов или неметаллов), попадающих в структуру диоксида титана в ходе синтеза. Данная пленка, однако, не проявляет активности, достаточной для разложения ацетальдегида. Можно

предположить с большой вероятностью, что дальнейшие модификации тонкопленочного катализатора  $\text{TiO}_2$  могли бы способствовать увеличению его фотокаталитической активности и в видимом свете.

### 3.1.4 Влияние времени пребывания

В дополнении к относительной влажности, источнику излучения и исходной концентрации загрязняющего вещества, время пребывания в системе или скорость потока воздуха также влияет на эффективность окисления вещества. На скорость фоторазложения влияет массообмен при низких скоростях потока. Но такое влияние будет уменьшаться с увеличением скорости потока (Zhao and Yang, 2003).

Для изучения влияния времени пребывания на процесс окисления ацетальдегида с начальной концентрацией 5 и 10 ppm сравнивали два значения: 15,6 и 7,8 с – время пребывания в одной секции реактора или удельное время пребывания  $0,13$  и  $0,065 \text{ с}\cdot\text{см}^{-2}$  соответственно ( $15,6 \text{ с}/120 \text{ см}^2$ ;  $7,8 \text{ с}/120 \text{ см}^2$ , где  $120 \text{ см}^2$  – площадь фотокаталитической поверхности в секции реактора). Относительная влажность воздуха составляла 6 %. На основе полученных результатов можно сделать выводы о влиянии режима движения воздуха на конверсии ацетальдегида (Рисунки 3.7, 3.8 и 3.9). Как видно из Рисунка 3.7 в диапазоне от  $2910$  до  $2630 \text{ см}^{-1}$  по окончании эксперимента (площадь поверхности  $600 \text{ см}^2$ ) с удельным временем пребывания  $0,13$  и  $0,065 \text{ с}\cdot\text{см}^{-2}$  конверсии достигают 73 и 71 % соответственно. Процент разложения примерно одинаков, но, например, при времени пребывания 31,2 с, что означает в случае режима  $0,13 \text{ с}\cdot\text{см}^{-2}$  - две секции реактора ( $240 \text{ см}^2$ ) достигается конверсия ацетальдегида около 20 %. При этом в случае удельного времени пребывания  $0,065 \text{ с}\cdot\text{см}^{-2}$  за 31,2 с достигается конверсия 60 % ( $480 \text{ см}^2$ ). То есть за одно и то же время пребывания при увеличении фотокаталитической площади поверхности в 2 раза (с  $240$  до  $480 \text{ см}^2$ ) менее ламинарный режим и промежуточные дополнительные перемешивания потока между секциями реактора позволяют достичь более высоких конверсий. Конверсии около 70 % достигнуты в случае  $0,13 \text{ с}\cdot\text{см}^{-2}$  за 78 с, в то время как в режиме работы реактора  $0,065 \text{ с}\cdot\text{см}^{-2}$ , такая же конверсия достигнута за 39 с на одинаковой площади поверхности тонкой плёнки ( $600 \text{ см}^2$ ).

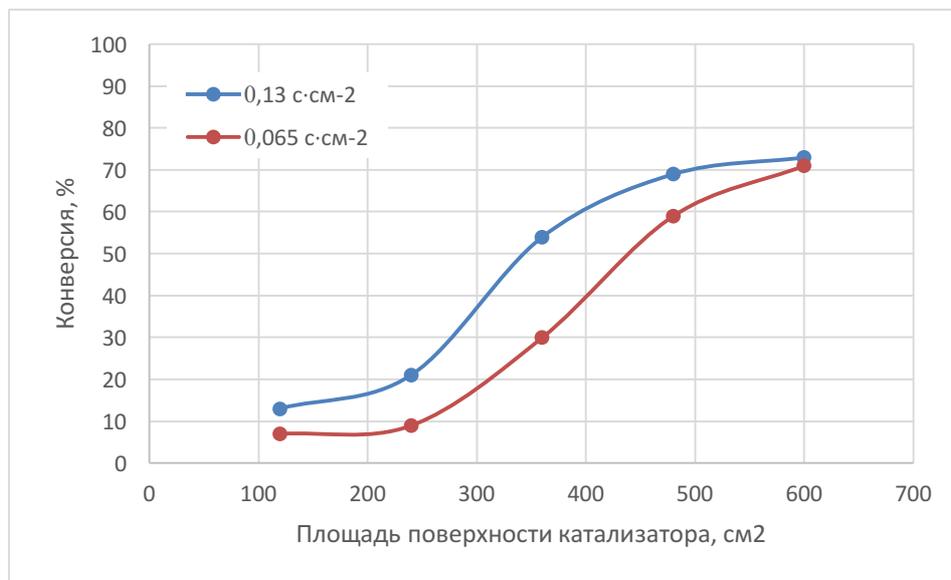


Рисунок 3.7 Влияние времени пребывания на конверсию функциональной группы С-Н ацетальдегида в диапазоне 2910-2630 см<sup>-1</sup> (начальная концентрация 10 ppm, относительная влажность 6 %)

В диапазоне от 1155 до 1060 см<sup>-1</sup> с площадью поверхности катализатора 600 см<sup>2</sup> (5 секций реактора) при уменьшении времени в два раза (с 78 до 39 секунд) конверсия ацетальдегида понижается с 76 до 45 % (Рисунок 3.8), то есть для разложения связи С—С требуется большее время реакции и окисление проходит медленнее, чем представленное на Рисунке 3.7 окисление связи С—Н. В итоге, более длительное время пребывания способствует большей минерализации ацетальдегида.

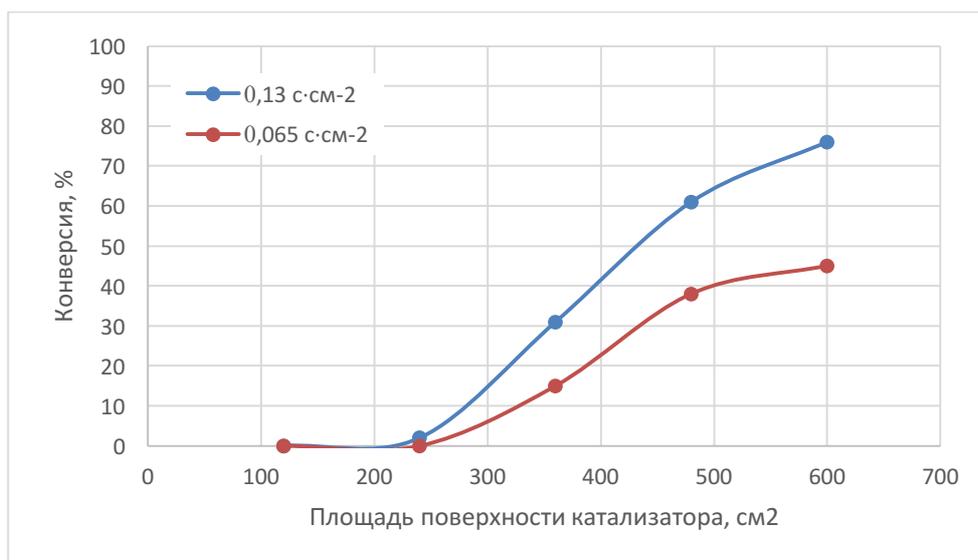


Рисунок 3.8 Влияние времени пребывания на конверсию функциональной группы С-С ацетальдегида в диапазоне 1155-1060 см<sup>-1</sup> (начальная концентрация 10 ppm, относительная влажность 6 %)

В испытаниях с начальной концентрацией ацетальдегида в 5 ppm наблюдается в диапазоне от 2910 до 2630 см<sup>-1</sup> та же тенденция, что и с концентрацией 10 ppm: при снижении удельного времени пребывания конверсии ацетальдегида достигают более высоких значений за более короткое время. Конверсия на 78 с (600 см<sup>2</sup>) составляет 84 % при 0,13 с·см<sup>-2</sup>. При менее продолжительном пребывании в реакторе в течении 39 с (0,065 с·см<sup>-2</sup>), конверсия ацетальдегида составляет 82 %. После первой секции реактора (120 см<sup>2</sup>) на 0,13 с·см<sup>-2</sup> (15,6 с в секции) разложение ацетальдегида доходит до 30 %, а уже с площадью поверхности в 240 см<sup>2</sup> (время пребывания 31,2 с) достигается конверсия в 47 %. При уменьшении времени пребывания в два раза значения конверсии при той же величине площади поверхности (120 и 240 см<sup>2</sup>) намного ниже, однако, если рассматривать конверсию за одинаковое время пребывания в реакторе, то конверсия за 31,2 с (0,065 с·см<sup>-2</sup>) составила 64 %. Пик в диапазоне от 1155 до 1060 см<sup>-1</sup> из-за его небольших размеров и большой неточности при интегрировании площади пика определить количественно не удалось.

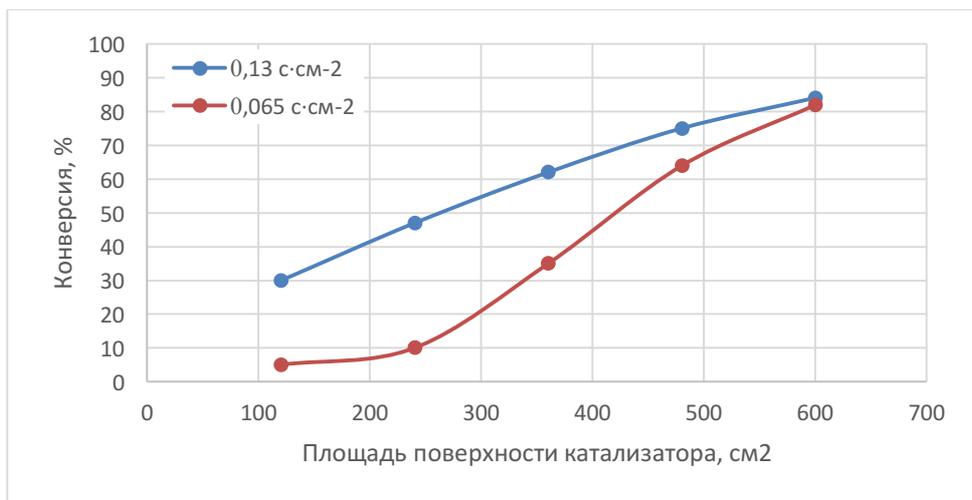


Рисунок 3.9 Влияние времени пребывания на конверсию функциональной группы С-Н ацетальдегида в диапазоне 2910-2630 см<sup>-1</sup> (начальная концентрация 5 ppm, относительная влажность 6 %)

Подытожив можно сказать, что тонкая пленка TiO<sub>2</sub> на боросиликатном стекле, синтезированная методом спрей-пиролиза, при использовании многосекционного газофазного фотореактора наиболее активно разлагает ацетальдегид при низких начальных концентрациях и более длительном времени пребывания, а также под действием УФ-А излучения. Уменьшая удельное время пребывания, но при этом увеличивая фотокаталитическую площадь, можно достичь более высоких конверсий загрязнителя за более короткое время.

## 3.2 Фотокаталитическое разложение толуола

Для изучения фотокаталитической активности тонких пленок  $\text{TiO}_2$  на боросиликатном стекле, синтезированных методом ультразвукового спрей-пиролиза, для окисления ароматического соединения толуола был проведен ряд экспериментов, в некоторых из которых был применен озон, чья концентрация примерно составляла 40 ppm (примерно  $80 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$ ). Озон был добавлен в фотокаталитическую систему, как дополнительный окислитель, который потенциально может способствовать разложению толуола. Более подробная информация о серии экспериментов представлена в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 Серии экспериментов с толуолом

Номер эксперимента /серии	Начальная концентрация, ppm	Время пребывания в секции реактора, с	Относительная влажность, %	Источник излучения	Применение озона
1	5 и 10	15,6	6	УФ-А	Нет
2	10	15,6	6 и 40	УФ-А	Нет
3	5 и 10	15,6	6	УФ-А	Да
4	10	15,6 и 26	6	УФ-А	Да
5	10	15,6	6	В темноте	Да
6	10	15,6	6	УФ-А	Да/без $\text{TiO}_2$

Для изучения фотокаталитической активности тонкой пленки  $\text{TiO}_2$  при разложении толуола, были подсчитаны конверсии, также как и для ацетальдегида, по Уравнению 3.1.

### 3.2.1 Окисление толуола в системе $\text{TiO}_2$ /УФ

Для оценки действенности работы тонкопленочного катализатора  $\text{TiO}_2$  с использованием системы ФКО, были проведены эксперименты с различными начальными концентрациями толуола (5 и 10 ppm) и в двух условиях относительной влажности (6 и 40 %). Во всех экспериментах источником излучения являлся УФ-А, а время пребывания составляло 15,6 с в одной секции реактора или 78 с во всех пяти секциях с общей площадью  $600 \text{ см}^2$ . Результаты показали, что по истечению 60 мин излучения под УФ-А конверсия толуола равнялась нулю. Это означает, что в данных условиях исследования окислительной способности тонких

пленок  $\text{TiO}_2$  недостаточно, чтобы окислить толуол. Поэтому в последующем исследовании для повышения активности используемой системы применяли озон.

### 3.2.2 Окисление толуола в системе $\text{TiO}_2/\text{УФ}/\text{O}_3$

Молекулы озона могут присоединяться к молекулам ЛОС, имеющих двойные связи. В результате образуются нестабильные промежуточные продукты, которые далее распадаются на реакционноспособные радикалы (например,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  и др.). В результате, комбинирование двух методов ускоряет образование  $\cdot\text{OH}$  и заметно увеличивает количество окислителей. Эти реакционно-активные соединения атакуют органические соединения и минерализуют токсичные вещества до углекислого газа и воды. Тем не менее, применение для разложения ЛОС исключительно окисления озоном зачастую неэффективно. Комбинирование окисления озоном с такими методами, как адсорбция или ФКО, является еще одним вариантом для оптимизации процессов разложения ЛОС (Li et al., 2018).

К примеру, результаты экспериментов Huang и Li показали, что применение системы  $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{УФ}$  для разложения толуола было в 8 раз эффективнее, чем только  $\text{TiO}_2/\text{УФ}$ . Методом ФКО распалось лишь 12 % загрязнителя, в то время как при добавление озона эффективность увеличилась до 96 % (Huang and Li, 2011).

Yu и Lee также проводили исследования, в которых сравнивали эффективность окисления толуола при использовании процесса ФКО и в комбинации с методом окисления озоном. Совместное использование двух методов показало наибольшую конверсию толуола. К тому же был проведен анализ влияния исходной концентрации, относительной влажности и скорости потока газа. Результаты при применении обеих систем получились следующими: повышение концентрации приводит к понижению конверсии толуола, при увеличении потока газа, наоборот, эффективность процесса увеличивается, а вот повышение влажности воздуха оказывает негативное влияние на процесс окисления толуола (Yu and Lee, 2007).

Для изучения фотокаталитического разложения толуола при использовании системы  $\text{TiO}_2/\text{УФ}/\text{O}_3$  в данном исследовании были проведены эксперименты с изменением исходной концентрации (5 и 10 ppm) и временем пребывания (15,6 и 26 с в одной секции реактора или 78 и 130 с во всех пяти секциях соответственно). Исследование проводили в условиях сухого

воздуха со значением относительной влажности около 6 %. Конверсии были рассчитаны по пику ароматической и алкильной связи C—H в ИК-диапазоне от 3145 до 2845  $\text{см}^{-1}$ . Из-за увеличивающегося пика  $\text{CO}_2$  трудно определить процент разложения в области от 760 до 675  $\text{см}^{-1}$ .

Также были проведены два холостых эксперимента, в которых воздух, содержащий толуол направляли в реактор (пять секций) в отсутствие света (применение озона происходило в темноте в присутствии тонких пленок  $\text{TiO}_2$ ) или катализатора (толуол разлагали в присутствии озона и УФ света и без плёнок  $\text{TiO}_2$ ). В обоих испытаниях на протяжении всего эксперимента фотокаталитическая конверсия загрязнителя равнялась 0 %. Таким образом, было установлено, что толуол не разлагается в присутствии озона или в системе  $\text{O}_3/\text{УФ}$ .

После 10 мин облучения толуола с исходной концентрацией 10 ppm под УФ-А в пяти секций реактора с временем пребывания 78 с (площадь поверхности 600  $\text{см}^2$ ), что соответствует удельному времени пребывания 0,13  $\text{с}\cdot\text{см}^{-2}$ , конверсия достигает 80 % (Рисунок 3.10). Абсолютное количество окисленного толуола при этом составляет 8,2 ppm. Как видно на графике, с 20 мин работы реактора значение конверсии начинает снижаться и по окончании эксперимента конверсия имеет значение 65 %, а абсолютное количество окисленного загрязнителя равняется 6,6 ppm. Вероятно, продукты окисления толуола блокируют активные центры на поверхности фотокатализатора, что приводит к его дезактивации.

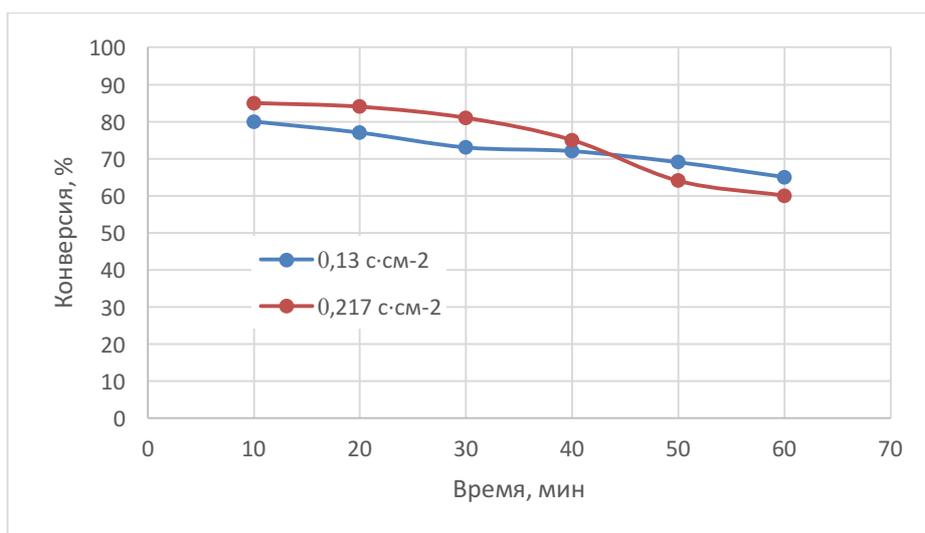


Рисунок 3.10 Влияние времени пребывания на фотокаталитическую конверсию толуола в диапазоне 3145-2845  $\text{см}^{-1}$  (начальная концентрация 10 ppm, относительная влажность 6 %)

Можно предположить, что увеличение времени пребывания повышает конверсию толуола (окисление связи С—Н в ИК-диапазоне от 3145 до 2845  $\text{см}^{-1}$ ). Рисунок 3.10 демонстрирует, что при удельном времени пребывания 0,217  $\text{с}\cdot\text{см}^{-2}$  за 130 с на 10 мин испытания достигается конверсия 85 % (площадь поверхности реактора 600  $\text{см}^2$ ), что всего на 5 % выше по сравнению с режимом работы реактора 0,13  $\text{с}\cdot\text{см}^{-2}$  (78 с в пяти секциях). По истечении некоторого времени (30 мин) фотокаталитическая активность тонкопленочного катализатора  $\text{TiO}_2$  постепенно снижается и достигает 60 %, как и в предыдущих условиях.

Уменьшение исходной концентрации загрязнителя до 5 ppm (0,13  $\text{с}\cdot\text{см}^{-2}$ ) не привело к повышению конверсии, а наоборот к некоторому снижению конверсий толуола. Аналогично предыдущим результатам несмотря на снижение исходной концентрации через несколько минут после начала эксперимента наблюдалось снижение конверсии из-за дезактивации катализатора.

Подытожив можно сказать, что тонкая пленка  $\text{TiO}_2$  на боросиликатном стекле, синтезированная методом ультразвукового спрей-пиролиза имеет потенциал окисления толуола только при комбинировании метода ФКО с озоном, так как при добавлении озона в систему увеличивается количество реакционноспособных радикалов. Однако, несмотря на первоначально полученные высокие конверсии толуола, фотокатализатор быстро дезактивируется. Модификации тонких плёнок диоксида титана необходимы, чтобы осуществлять разложение паров ароматических соединений, в частности толуола.

## ВЫВОДЫ

Фотокаталитическое окисление (ФКО) считается эффективной и перспективной технологией для удаления летучих органических соединений (ЛОС) из загрязненного воздуха. Была проведена экспериментальная работа для того, чтобы оценить фотокаталитическую активность тонких пленок  $\text{TiO}_2$  на боросиликатном стекле, синтезированных методом ультразвукового спрей-пиролиза, при использовании многосекционного газофазного фотореактора. Площадь поверхности покрытия в реакторе варьировалась от 120 до 600  $\text{cm}^2$ , а в качестве загрязнителей были использованы толуол и ацетальдегид. Также проанализировали влияние времени пребывания, относительной влажности, начальной концентрации загрязняющих веществ и источника излучения на процесс ФКО.

Фотокаталитическая активность тонкопленочного катализатора  $\text{TiO}_2$  в пределах исследуемых экспериментальных условий оказалась недостаточно высокой для полной минерализации ацетальдегида. Наибольшая конверсия ацетальдегида, значение которой составило 84 %, была достигнута при воздействии УФ-А и относительной влажности в 6 % с исходной концентрацией 5 ppm за 78 с пребывания в реакторе (площадь поверхности 600  $\text{cm}^2$ , удельное время пребывания 0,13  $\text{с}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Для полной минерализации ацетальдегида необходимо оптимизировать условия проведения ФКО.

Из проделанной работы по ФКО ацетальдегида можно сделать следующие выводы: время пребывания оказывает значительное влияние на окислительный процесс, при этом более длительное время пребывания способствует большей минерализации загрязнителя; конверсия ацетальдегида однако снижается при увеличении начальной концентрации (с 5 до 20 ppm), что указывает на то, что эффективность работы тонких пленок  $\text{TiO}_2$  лимитируется количеством образующихся радикалов; изменение влажности не влияет на процесс окисления ацетальдегида, то есть молекулы воды не конкурируют с загрязнителем за адсорбцию на активных центрах катализатора; тонкопленочный катализатор  $\text{TiO}_2$  не проявляет достаточной активности для окисления ацетальдегида в видимом свете.

В данных условиях проведения эксперимента окислительных способностей тонких пленок  $\text{TiO}_2$  на боросиликатном стекле не хватает, чтобы окислить толуол. Однако совместное использование озона и тонких пленок диоксида титана под действием УФ-А показало хорошие результаты. Толуол при исходной концентрации 10 ppm окислился на 85 % с

удельным временем пребывания  $0,217 \text{ с}\cdot\text{см}^{-2}$  (130 с в пяти секциях реактора с площадью  $600 \text{ см}^2$ ) за 10 мин с начала испытания (относительная влажность 6 %). Полученные результаты в ходе эксперимента с изменением удельного времени пребывания (с  $0,13$  до  $0,217 \text{ с}\cdot\text{см}^{-2}$ ) дают основания предположить, что увеличение времени пребывания повышает фотокаталитическую конверсию толуола. А уменьшение начальной концентрации загрязнителя (с 10 до 5 ppm) с режимом работы реактора  $0,13 \text{ с}\cdot\text{см}^{-2}$  не привело к повышению конверсий. При всех условиях эксперимента наблюдалось постепенное снижение фотокаталитической активности тонкопленочного катализатора  $\text{TiO}_2$ . Для эффективного разложения толуола необходима дальнейшая модификация используемого фотокатализатора.

## RESÜMEE

Fotokatalüütiline oksüdatsioon (FKO) on praegusel ajal perspektiivne ja efektiivne protsess lenduvate orgaaniliste ühendite (LOÜ) eemaldamiseks saastatud õhust. Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida ja hinnata pihustuspürolüüsiga sünteetisud TiO<sub>2</sub> õhukese kile oksüdeerimisvõimet boorsilikaatklaasi pinnal. Gaasifaasilise FKO katsed viidi läbi mitmeseksioonilises reaktoris ning katsetes kasutati saasteainetena tolueni ja atsetaldehüüdi. Uuritud katete pindala reaktoris oli vahemikus 120 kuni 600 cm<sup>2</sup>. Samuti uuriti viibimisaja, õhu suhtelise niiskussisalduse, saasteainete algse kontsentratsiooni ja valgusallika mõju FKO protsessile.

TiO<sub>2</sub> õhukese kile fotokatalüütiline aktiivsus ei olnud valitud töötingimustel piisav atsetaldehüüdi täielikuks mineralisatsiooniks. Suurim atsetaldehüüdi konversiooni, mille suurus oli 84 %, saavutati UV-A valguse mõjul ja 6 % suhtelise niiskuse juuresolekul algse kontsentratsiooniga 5 ppm 78 s jooksul (katalüsaatori pindala 600 cm<sup>2</sup>, eriviibimisaeg 0,13 s·cm<sup>-2</sup>). Atsetaldehüüdi täielikuks mineralisatsiooniks tuleb FKO katsetingimusi optimeerida.

Tehtud atsetaldehüüdi FKO katsete põhjal saab teha järgmised järeldused:

- viibimisaeg mõjutab tunduvalt oksüdatsiooniprotsessi, kusjuures pikema viibimisajaga toimub saasteaine mineralisatsioon sügavamalt;
- algse kontsentratsiooni suurenemine (5-st kuni 20-ni ppm) põhjustab aga atsetaldehüüdi konversiooni vähendamist, mis näitab, et TiO<sub>2</sub> õhukese kile fotokatalüütiline aktiivsus on piiratud radikaalide arvu moodustamisega katalüsaatori pinnal;
- suhtelise niiskuse muutumine ei mõjuta atsetaldehüüdi oksüdatsiooni, see tähendab, et saasteaine ja veemolekulide vahel ei toimu konkurents adsorptsiooni pärast katalüsaatori aktiivsetes tsentrites;
- TiO<sub>2</sub> õhukese kile ei ole piisavalt fotokatalüütiliselt aktiivne nähtava valguse mõjul atsetaldehüüdi oksüdeerimiseks.

TiO<sub>2</sub> katalüsaatori oksüdeerimisvõimed boorsilikaatklaasi pinnal ei olnud teatud katsetingimustel piisavad, et lagundada tolueni. Osooni ja titaandioksiidi õhukese kile kombineeritud kasutamine UV-A valguse mõjul andis häid tulemusi. Tolueni algse kontsentratsiooniga 10 ppm oksüdeeriti kuni 85 %-ni eriviibimisajal 0,217 s·cm<sup>-2</sup> (130 s reaktori viies sektsioonis pindalaga 600 cm<sup>2</sup>) 10 min jooksul pärast katse algust (suhteline niiskus 6 %). Uuringu käigus saadud tulemuste põhjal saab eeldada, et eriviibimisaja pikendamine (0,13-st kuni 0,217-ni s·cm<sup>-2</sup>) suurendab tolueni

fotokatalüütilist konversiooni. Saasteaine algse kontsentratsiooni vähenemine (10-st kuni 5-ni ppm) reaktori töörežiimil  $0,13 \text{ s}\cdot\text{cm}^{-2}$  aga ei põhjustanud tolueni konversiooni suurendamist. Uuringus kasutatavate töötingimuste juures vähenes järk-järgult  $\text{TiO}_2$  õhukese kile fotokatalüütiline aktiivsus. Tolueni tõhusaks lagundamiseks tuleb kasutatud fotokatalüsaatori modifitseerida.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Allen, N.S., Edge, M., Verran, J., Caballero, L., Abrusci, C., Stratton, J., Maltby, J., Bygott, C. (2009). Photocatalytic surfaces: Environmental benefits of Nanotitania. – *The Open Materials Science Journal*, 3, 6-27.

Avci, N., Smet, P.F., Poelman, H., Van de Velde, N., De Buysser, K., Van Driessche, I., Poelman, D. (2009). Characterization of TiO<sub>2</sub> powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques. – *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 52(3), 424-431.

Aziz, R. A., Sopyan, I. (2009). Synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> powder and thin film photocatalysis by sol-gel method. – *Indian Journal of Chemistry*, 48A, 951-957.

Berenjian, A., Chan, N., Malmiri, H.J. (2012). Volatile organic compounds removal methods: an overview. – *American journal of biochemistry and biotechnology*, 8(4), 220–229.

Castellote, M., Bengtsson, N. (2011). Principles of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. In Ohama, Y., Van Gemert, D. (Eds.), *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials* (5-10). Springer International Publishing.

Chen, J., Poon, C. (2009). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. - *Building and Environment*, 44, 1899-1906.

CMM Group (United States Custom Machine Manufacturing). (2018). Know Thy Enemy: Volatile Organic Compounds.

<http://www.thecmmgroup.com/know-thy-enemy-volatile-organic-compounds/> (31.01.2019)

Costarramone, N., Cantau, C., Desauziers, V., Pecheyran, C., Kartheuser, B., Pigot, T., Lacombe, S. (2016). Photocatalytic air-purifiers for indoor air: European standard and pilot room experiments. – *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12538-12546.

Demeestere, K., Dewulf, J., Langenhove, H.V. (2007). Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile

Organic Compounds in Air: State of the Art. – *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 489–538.

EC (European Commission). (2018). Air Quality Standards.

<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm> (02.04.2019)

eco-INSTITUT Germany GmbH. (2019). French VOC label: VOC regulation for construction and furnishing products.

<https://www.eco-institut.de/en/portfolio/emissions-dans-lair-interieur/> (31.01.2019)

EPA (United States Environmental Protection Agency). (2016). Basic Information about Visibility. Visibility and Haze.

<https://www.epa.gov/visibility/basic-information-about-visibility> (28.01.2019)

EPA (United States Environmental Protection Agency). (2017). Technical Overview of Volatile Organic Compounds. Indoor Air Quality (IAQ).

<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds> (29.01.2019)

EPA (United States Environmental Protection Agency). (2017). Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality. Indoor Air Quality (IAQ).

<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality> (29.01.2019)

EPA (United States Environmental Protection Agency). (2016). NAAQS (National Ambient Air Quality Standards) Table. Criteria Air Pollutants.

<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table> (28.01.2019)

EPA (United States Environmental Protection Agency). (2012). Toluene (108-88-3).

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/toluene.pdf> (04.02.2019)

EPA (United States Environmental Protection Agency). (2000). Acetaldehyde (75-07-0).

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/acetaldehyde.pdf> (06.02.2019)

EPA (United States Environmental Protection Agency). (1992). Control Techniques for volatile organic compound emissions from stationary sources, 1-9.

Falcony, C., Aguilar-Frutis, M.A., Garcia-Hipólito, M. (2018). Spray Pyrolysis Technique; High-K Dielectric Films and Luminescent Materials: A Review. – *Micromachines*, 9, 1-33.

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 3: Removal of toluene. ISO 22197-3:2011.

Health Canada. (2017). Volatile organic compounds.

<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/air-quality/indoor-air-contaminants/volatile-organic-compounds.html> (29.01.2019)

Hennezel, D., Pichat, O.P., Ollis D.F. (1998). Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H<sub>2</sub>O and HCl pretreated TiO<sub>2</sub>: by-products and mechanisms. - *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 18, 197–204.

Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. – *Catalysis Today*, 53 (1), 115-129.

Huang, H., Li, W. (2011). Desrtuction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: Performance and mechanism. – *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 449-453.

IAQ (Indoor air quality). (2018). Introduction to VOCS and Health. - *The Indoor Environmental Quality*.

<https://iaqscience.lbl.gov/voc-intro> (29.01.2019)

Jo, W.K., Park, K.H. (2004). Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application. - *Chemosphere*, 57, 555-565.

Khan, F.I., Ghosha, I A.K. (2000). Removal of volatile organic compounds from polluted air. – *Journal of loss prevention in the process industries*, 13, 527–545.

Kumar, R., Sharma, N., Arora, N. (2016). Study of spray deposited titanium dioxide films. – *Advances in Applied Science Research*, 7(3), 142-147.

Kumar, T.P., Rahul, Kumar, M.A., Chandrajit, B. (2011). Biofiltration of volatile organic compounds (VOCs). – *Research journal of chemical sciences*, 1(8), 83–92.

Li, Y., Cheng, S., Yuan, S., Lai, T., Hung, C. (2018). Removing volatile organic compounds in cooking fume by nano-sized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reaction combined with ozone oxidation technique. – *Chemosphere*, 208, 808-817.

Lin, L., Chai, Y., Zhao, B., Wei, W., He, D., He, B., Tang, Q. (2013). Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. - *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 3, 14-25.

Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. - *Chemical Reviews*, 95, 735-758.

Luo, Y., Ollis, D.F. (1996). Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air: Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Dependent Catalyst Activity. - *Journal of Catalysis*, 163, 1–11.

MDH (Minnesota Department of Health). (2018). Volatile Organic Compounds in Your Home. <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/air/toxins/voc.htm> (31.01.2019)

Mills, A., Hill, C., Robertson, P.K.J. (2012). Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 237, 7-23.

NIOSH (United States The National Institute for Occupational Safety and Health). (2018). Toluene. - *Centers for Disease Control and Prevention*, 2018. <https://www.cdc.gov/niosh/topics/toluene/> (04.02.2019)

OSHA (United States Occupational Safety and Health Administration). (2018). Toluene: Overview. - *U.S. Department of Labor*. <https://www.osha.gov/SLTC/toluene/index.html> (04.02.2019)

OSHA (United States Occupational Safety and Health Administration). (2018). Toluene: Occupational Exposure Limits. - *U.S. Department of Labor*.

[https://www.osha.gov/SLTC/toluene/exposure\\_limits.html](https://www.osha.gov/SLTC/toluene/exposure_limits.html) (04.02.2019)

OSHA (United States Occupational Safety and Health Administration). (2018). Permissible Exposure Limits/OSHA Annotated Table Z-1. - *U.S. Department of Labor*.

<https://www.osha.gov/dsg/annotated-pels/tablez-1.html> (06.02.2019)

Paz, Y. (2010). Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patents` overview. - *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 448-460.

Perednis, D., Gauckler, L. J. (2004). Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. - *Journal of electroceramics*, 14, 103-111.

Petrovic, M., Radjenovic, J., Barcelo, D. (2011). Advanced Oxidation Processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elementation of pharmaceuticals. – *The Holistic Approach to Environment*, 2, 63-74.

Poddar, T.K. (1995). Removal of VOCs from air by absorption and stripping in hollow fiber devices: dissertation. New Jersey: New Jersey Institute of Technology.

PubChem, Open chemistry database, Compound Summary for CID 1140, Toluene.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1140#section=Top> (04.02.2019)

PubChem, Open chemistry database, Compound Summary for CID 177, Acetaldehyde.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/acetaldehyde> (06.02.2019)

Ren, H., Koshy, P., Chen, W., Qi, S., Sorrell, C.C. (2017). Photocatalytic materials and technologies for air purification. - *Journal of Hazardous Materials*, 325, 340-366.

Sabnis, S.M., Bhadane, P.A., Kulkarni, P.G. (2013). Process flow of spray pyrolysis technique. – *IOSR Journal of Applied Physics*, 4, 7-11.

Sansotera, M., Kheyli, S.G.M., Baggioli, A., Bianchi, C.L., Pedferri, M.P., Diamanti, M.V., Navarrini, W. (2019). Absorption and photocatalytic degradation of VOCs by perfluorinated ionomeric coating with TiO<sub>2</sub> nanopowders for air purification. - *Chemical Engineering Journal*, 361, 885-896.

Saravanan, R., Gracia, F., Stephen, A. (2017). Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. In Khan, M.M., Pradhan, D., Sohn, Y. (Eds.), *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis* (19-40). Springer International Publishing.

Seo, O.S., Park, E.J., Kim, I.H., Han, S.W., Cha, B.J., Woo, T.G., Kim, Y.D. (2017). Influence of humidity on the photo-catalytic degradation of acetaldehyde over TiO<sub>2</sub> surface under UV light irradiation. – *Catalysis Today*, 295, 102-109.

Sharma, S., Jaiswal, V. (2013). Production of acetaldehyde: project work. Guna: Jaypee University of Engineering and Technology.

Sonawane, R.S., Hegde, S.G., Dongare, M.K. (2002). Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. – *Materials Chemistry and Physics*, 77, 744–750.

Tsang, C.H.A., Li, K., Zeng, Y., Zhao, W., Zhang, T., Zhan, Y., Xie, R., Leung, D.Y.C., Huang, H. (2019). Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast. - *Environment International*, 125, 200-228.

Töökkeskonna keemiliste ohutegurite piirnõrmi. (Vastu võetud 29.09.2001, viimati jõustunud 21.08.2018). – Elektrooniline Riigi Teataja.

<https://www.riigiteataja.ee/akt/12874145?leiaKehtiv> (25.04.2019)

Varshney, G., Kanel, S.R., Kempisty, D.M., Varshney, V., Agrawa, I A., Sahle-Demessie, E., Varma, R.S., Nadagouda, M.N. (2016). Nanoscale TiO<sub>2</sub> films and their application in remediation of organic pollutants. – *Coordination Chemistry Reviews*, 306, 43– 64.

WHO (The World Health Organisation). (2018). Air pollution.

<https://www.who.int/airpollution/en/> (28.01.2019)

WHO (The World Health Organisation). (2018). Загрязнение воздуха.

[https://www.who.int/topics/air\\_pollution/ru/](https://www.who.int/topics/air_pollution/ru/) (28.01.2019)

WHO (The World Health Organisation). (2016). Burden of disease from Household Air Pollution for 2012.

[https://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/databases/FINAL\\_HAP\\_AAP\\_BoD\\_24March2014.pdf?ua=1](https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/FINAL_HAP_AAP_BoD_24March2014.pdf?ua=1) (30.03.2019)

WHO (The World Health Organisation). (2000). Air quality guidelines for Europe. 2nd ed. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe.

Yamashita, K., Noguchi, M., Mizukoshi, A., Yanagisawa, Y. (2010). Acetaldehyde Removal from Indoor Air through Chemical Absorption Using L-Cysteine. – *International Journal of Environmental Research and public Health*, 7(9), 3489-3498.

Yu, K., Lee, G.W.M. (2007). Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub>). - *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, 29-38.

Zhao, J., Yang, X. (2001). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. - *Building and Environment*, 38, 645-654.

Карпанин, О.В., Метальников, А.М., Пивкин, А.Ю., Соловьев, В.А. (2011). Получение наноструктурированных тонких пленок методом спрей пиролиза аэрозолей. – *Труды международного симпозиума надежность и качество*, 2, 165-166.

Соловьев, В.А. (2013). Технологическая установка для получения тонких пленок методом спрей-пиролиза. - *Труды международного симпозиума надежность и качество*, 2, 227-229.