

УДК 628.166

О.В. ТЕРНОВЦЕВ, кандидат технічних наук

В.С. МАЛЕЦЬКИЙ, магістр

Київський національний університет будівництва та архітектури

ФОТОКАТАЛІЗАТОР TiO_2 , УФ УСТАНОВКА ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ З ВИКОРИСТАННЯМ TiO_2 .

Запропоновано використання фотокатализатора діоксиду титану для знезараження води, наведено його характеристики. Описано процес фото каталітичного окиснення та установку ультрафіолетового знезараження води з використанням діоксиду титану.

Ключові слова: діоксид титану, фотокатализатор, рутил, брукит, анатаз, дисоціація, озон, пероксид водню, радикали, окислювач.

Предложен фотокатализатор диоксид титана для обеззаражения воды, приведены его характеристики. Описан процесс фото каталитического окисления и установка ультрафиолетового обеззараживания воды с использованием диоксида титана.

Ключевые слова: диоксид титана, фотокатализатор, рутил, брукит, анатаз, диссоциация, озон, пероксид водорода, радикалы, окислитель.

Proposed dioxide photocatalyst titanium disinfected water, given its characteristics. The process of photo catalytic oxidation and installing ultraviolet disinfection of water using titanium dioxin.

Key words: dioxide titanium photocatalyst, rutile, brukyt, anatase, dissociation, ozone, hydrogen peroxide, radicals oxidizing agent.

Більшість напівпровідникових матеріалів, використовуваних як фотокаталітичні речовини, є оксидами металів ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , CdO , WO_3 , In_2O_3 , TiO_2 [1]. Такі матеріали застосовують в багатьох процесах, в тому числі для очищення води і повітря від органічних забруднень [2], а також для знищення бактерій [3]. Діоксид титану відрізняється високою фоточутливістю і прийнятною шириною забороненої зони (табл.1). Через хімічну та біологічну інертність і низьку вартість, він належить до числа найбільш часто використовуваних фотокатализаторів. Діоксид титану використовується як

матеріал для фотокаталітичної стерилізації в медичній і харчовій промисловості, а також для вирішення екологічних проблем [4]. Поєднання якостей діоксиду титану з одночасним ультрафіолетовим опроміненням пропонується для обробки води в якості однієї з кращих перспективних дезінфекційних технологій, оскільки при цьому, на відміну від інших дезінфекційних технологій не утворюється небезпечних (канцерогенних, мутагенних тощо) сполук.

Таблиця 1

Приклади заборонених зон в напівпровіднику

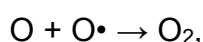
напівпровідник	E_g (eV)	ізолятор	E_g (eV)
Si	1.1	керамічний	6-7
WO ₃	2.8		
TiO ₂ (rutile)	3.0		
TiO ₂ (anastase)	3.2		
SnO ₂	3.5		

TiO₂ зазвичай існує у вигляді трьох кристалічних структур: рутил, брукит і анатаз. Найменш стабільною фазою є брукит, до того ж його дуже важко отримати. Тому, брукит рідко використовується в фотокаталітичних дослідженнях. Більшість фотокаталітичних досліджень проведено для чистого анатазу, чистого рутилу або для суміші цих двох фаз [5]. Часто найбільш фотокаталітичною фазою вважають анатаз [6-10]. Однак суміш анатазу з рутилом проявляє кращі фотокаталітичні властивості для більшого числа органічних сполук [11, 12].

Процес фотокаталітичного окиснення на поверхні TiO₂ відбувається тільки, якщо плівка опромінюється світлом (або іншим джерелом опромінення) з енергією вище ширини забороненої зони [13]. На першому етапі процесу під впливом фотона, в зоні провідності з'являється електрон (рис.1), який залишає дірку у валентній зоні. На другому етапі дірки реагують з адсорбованими частинками з утворенням радикалів. Більшість радикалів є нестабільними об'єктами, вони зникають, реагуючи з іншими, частками або розкладаються. Зазвичай кінцевим продуктом є прості молекули. Якщо об'єктом фотоокиснення є органічні сполуки, кінцевими продуктами є, в основному, CO₂, вода і малі полярні молекули. Збуджені в зоні провідності електрони створюють аніони O₂⁻, що володіють високою окисною здатністю. Під дією УФ випромінювання TiO₂ може окислити теоретично будь-яка органічна сполука. Коли атмосферний кисень поглинає УФ випромінювання, він піддається дисоціації, якщо енергія світла вище порога цього процесу:



Далі радикали кисню можуть рекомбінувати або реагувати з іншими частками:





Реагуючи з молекулярним киснем, радикали кисню можуть створювати озон, який є дуже сильним окислювачем:

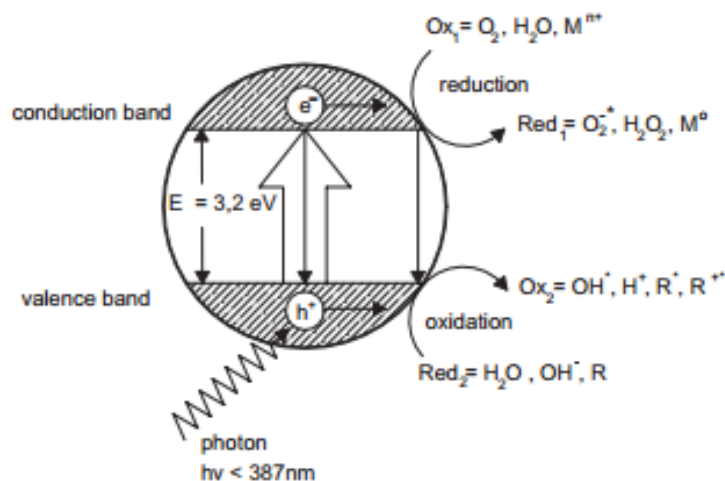


Рис.1. Схема процесу фотокаталітичного окиснення на поверхні TiO_2

Радикали кисню і озон можуть реагувати з водою з утворенням пероксиду водню, який також є доволі потужним окислювачем. При наявності на поверхні діоксиду титану мікроорганізмів, активні частинки кисню, сформовані у вище зазначених реакціях, взаємодіють з клітинними мембранами, пригнічують активність ферментів, і знищують генетичні супрамолекули. Бактерицидну дію УФ / TiO_2 було досліджено на багатьох небезпечних бактеріях і вірусів, відомих в лікарняній практиці [14]. У разі *Escherichia Coli*, обробка руйнує як живі осередки, так і ендотоксин, що виникає при їх загибелі [15]. Останній ефект особливо важливий так, як ендотоксин несприятливо впливає на людину навіть в наднизькій концентрації.

Плівки TiO_2 можуть бути синтезовані за допомогою великої кількості методів осадження. У цьому огляді розглянуті дві основні групи методів: хімічні (в тому числі і плазмохімічні) методи і методи фізичного осадження покриттів.

Далі, для використання в якості вихідних бактерицидному тестуванню піддавалися непокриті скляні зразки. Експоненціальне зростання фази *E.coli. strain K12* використовувався як модельний мікроорганізм для дезінфекційних досліджень. Опромінюючий ультрафіолетове джерело світла розташовувався на відстані 200 мм над поверхнею зразка. Інтенсивність світла становила 16 мВт/см^2 , час опромінення 2 хв.

Рис. 2 показує бактерицидні властивості покриттів діоксиду титану на зразках, отриманих при різній ВЧ потужності. Видно, що УФ опромінення бактерій, поміщених на непокриту скляну поверхню, веде до загибелі 21% їх популяції. Таке ж опромінення зразків з покриттями окису титану веде до

загубелі до 90% всіх бактерій. Слід зазначити, що в [17] виявлено кореляцію між оптичними якостями плівок і їх біологічною активністю.

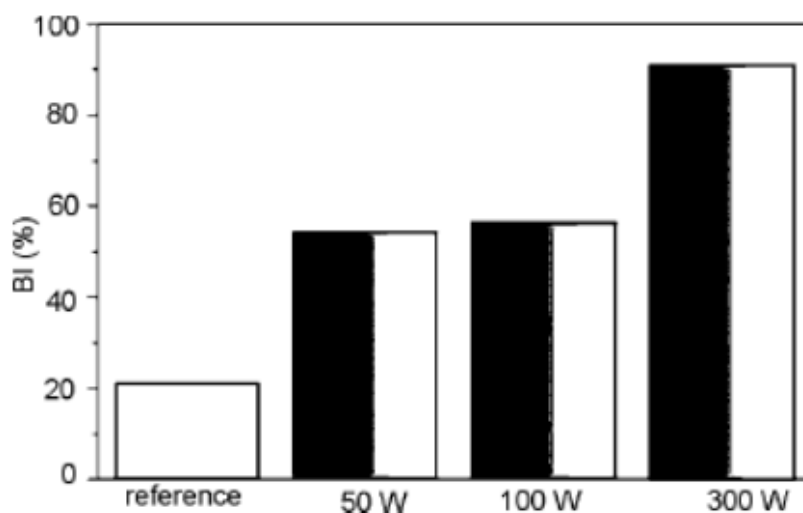


Рис.2. Бактерицидний ефект В1 окиси титану, нанесеної на скло при різній ВЧ потужності [6]

На рис.3. наведено рекомендовано установа для УФ знезараження з використанням діоксиду титану.

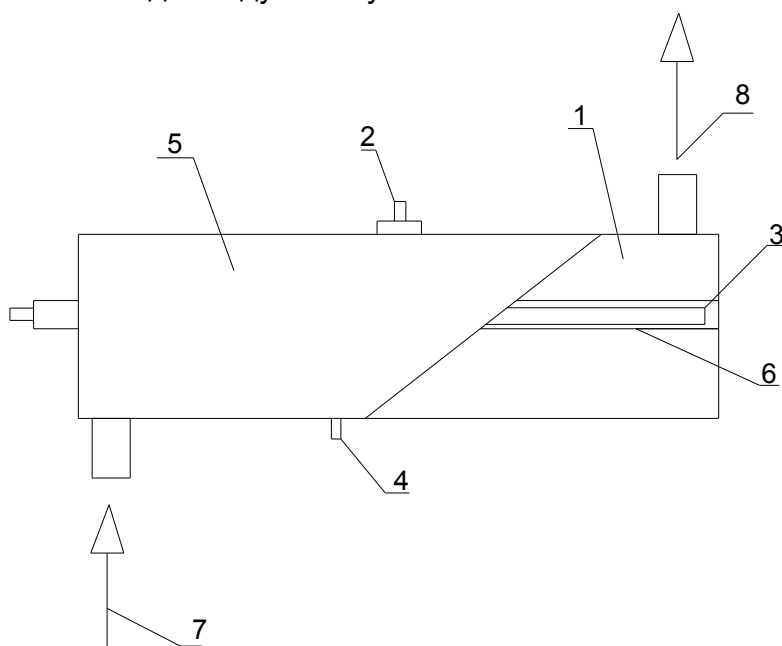
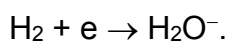
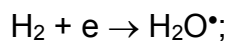


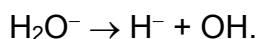
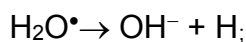
Рис.3. УФ/ТіО₂ установа знезараження:

1 – спеціальне діоксид титану покриття; **2** – УФ і температурний датчик;
3 – УФ лампа (254нм); **4** – електромагнітний температурний зливний клапан; **5** – корпус УФ установки; **6** – кварцова трубка; **7** – неочищена води; **8** – знезаражена вода

Вода надходить до установки, в корпусі під дією УФ випромінювання відбувається іонізація молекули води:

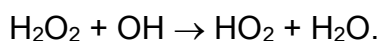
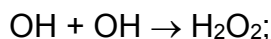


Утворені іони та радикали води є нестійкими і розкладаються з хімічно активними радикалами H та OH:

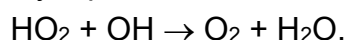


Вільні радикали, в свою чергу, рекомбінують за наступними схемами [18].

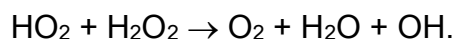
- Утворення пероксиду та гіперпероксиду (валентно ненасиченого енергетичного окисника) водню



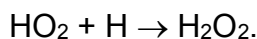
- Виділення молекулярного кисню:



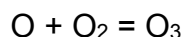
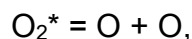
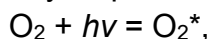
- Комбінація гіперпероксиду з пероксидом водню з утворенням вільного радикалу OH:



Виділений молекулярний кисень «підхоплюється» вільним радикалом водню з утворенням пероксиду:



Також в процесі поділу іонів утворюється озон:



В таблиці 2 наведено порівняльні дані окиснювальних потенціалів продуктів фотокаталітичного окиснення.

Таблиця 2

Порівняння окиснювального потенціалу різних окисників

Окисник	Окиснювальний потенціал (eV)
•OH	2.80
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
Hydroperoxyl Radicals	1.70
Permanganate	1.67
Chlorine Dioxide	1.50
Chlorine	1.36
O ₂	1.23

Висновок. Наведені дані показують що використання діоксиду титану, підвищує ефективність УФ знезараження за рахунок утворення озону та вільних радикалів, які є досить сильними окисниками. При цьому окрім знезараження додатково відбувається окиснення домішок води, що не супроводжується зміною її хімічного складу, тобто не наносить шкоди людині та навколишньому середовищу.

Список літератури

1. *Mohajerani M, Mehrvar M., Ein-Mozaffari F.* An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment // International journal of Engineering. – 3, 2009. – P.120.
2. *Chong M.N., Jin B., Chow C., Saint C.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review // Water research. – 44, 2011. – P. 2997.
3. *Sharma S., Ruparelia J.P., Patel M.L.* A general review on advanced oxidation processes for waste water treatment // International conference on current trends in technology. – Nuicone, 2011.
4. http://projekti.gimvic.org/2009/2a/kataliza/fotokataliza_teorija.html (6 June 2013).
5. *Kaneko M., Okura E.* Photocatalysis Science and Technology // Springer, Japan. – 2002.
6. *Matheickal J., Raaymakers S.* 2nd International ballast water treatment R&D symposium // Globallast monograph series. – 15. – 2003.
7. <http://www.observatorynano.eu/project/> (6 June 2013).
8. *Kommineni S. et.al.* 3.0 Advanced Oxidation Processes. <http://www.nwriusa.org/pdfs/TTChapter3AOPs.pdf> (11 June 2013).
9. *Amador A.A.* Buried pesticide waste hazard to Poland // Waste Manage. Res., 1992. – 10. – P. 387-398.
10. *Anpo M.* Use of visible light. Second-generation titanium dioxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method // Pure Appl. Chem. – oil 72, 2000. – P.1787-1792.
11. *Asahi R., Morikawa T., Owaki T., Aoki K., Taga Y.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides // Science, 2001. – 293. – P.269-271.
12. *Beeby J.P., Nicol S.K.* Concentration of -in-water emulsion using the airsparged hydrocyclone // Filtr. Sep, 1993. – 30. – P.141-146.
13. *Bokotko R., Hupka J.* Efektywno natleniania wody w aeratorze cyklonowym // Inzynieria i aparatura chemiczna, 1996. – 2. – P.15-17.
14. *Brigden C.T., Poulston S., Twigg M.V., Walker A.P., Wilkins J.J.* Photooxidation of short-chain hydrocarbons over titania. // Appl. Catal. B., 2001. – 32. P. 63–71.
15. *Czaplicki E., Podgyrska B., Rogaliska M.* Proceedings of 4th Forum HCH and Unwanted Pesticides, 15-16 Jan. 1996. –Poznan, Poland, 1996. – P. 63-73.
16. *Doll T.E., Frimmel F.H.* Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water // Catal.Today, 2005. – 101. – P.195-202.
17. *Szymanowski H., Sobczyk A., Gazicki-Lipman M., Jakubowski W., Klimek L.* Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications//Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1036-1040

18. *Ibanez J.A., Litter M.I., Pizarro R.A.* Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae*: Comparative study with other Gram (–) bacteria//J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2003. –Vol. 157. – P. 81-85.

Надійшло до редакції 16.11.2015