

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології

«На правах рукопису»
УДК _____

До захисту допущено:
В.о. Завідувача кафедри
_____ Наталія
ТОЛСТОПАЛОВА
«__» грудень 2020 р.

Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних речовин та
водоочищення»
зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
на тему: «Сучасний фотокаталізатор деструкції барвників
на основі цинк(II) оксиду»

Виконав (-ла):

студент (-ка) 2 курсу, групи ХН-91мп

Гуцул Христина Ростиславівна _____

Керівник:

Доцент, кандидат хімічних наук

Іваненко Ірина Миколаївна _____

Консультант з економіко-організаційних рішень:

Доцент каф. , к.т.н., доцент

Підлісна Олена Анатоліївна _____

Консультант з охорони праці:

Доцент каф. , к.т.н., доцент,

Полукаров Юрій Олексійович _____

Консультант з наукової частини:

Посада, науковий ступінь, вчене звання,

Прізвище, ім'я, по батькові _____

Рецензент:

Посада, науковий ступінь, вчене звання,

Прізвище, ім'я, по батькові _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент (-ка) _____

Київ – 2020 року

ЗМІСТ

ВСТУП

- 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД
 - 1.1 Основні характеристики цинк(II) оксиду
 - 1.2 Методи синтезу цинк(II) оксиду
 - 1.2.1 Металургійний метод
 - 1.2.2 Хімічний метод
 - 1.3 Класифікація барвників
 - 1.4 Основи процесу фотокаталізу
- 2 МЕТОДИКА СИНТЕЗУ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ
 - 2.1 Методика синтезу
 - 2.2 Фотокаталітичне розкладання барвників в статичних умовах
 - 2.3 Фотокаталітичне розкладання барвників в динамічних умовах
 - 2.4 Інструментальні методи аналізу
- 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА
 - 3.1 Рентгенофазовий аналіз
 - 3.2 Оптична ширина забороненої зони
 - 3.3 Скануюча електронна мікроскопія
 - 3.4 Низькотемпературна адсорбція-десорбція
 - 3.5 Фотокаталітичне розкладання барвників в статичних умовах
 - 3.5.1 Конго-червоний
 - 3.5.2 Метилловий синій
 - 3.5.3 Метилловий зелений
 - 3.5.4 рН робочих розчинів
 - 3.6 Фотокаталітичне розкладання барвників в динамічних умовах
 - 3.6.1 Конго-червоний
 - 3.6.2 рН робочих розчинів
 - 3.6.3 Відпрацювання цинк(II) оксиду
 - 3.6.4 Кислото-основні властивості поверхні
 - 3.6.5 Порівняння фотокаталітичної активності центрів синтезованого та промислового цинк(II) оксиду
 - 3.6.6 Метилловий синій
- 4 ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОТРИМАННЯ ЦИНК(II) ОКСИДУ
- 5 ОЦІНКА РИНКОВИХ ПЕРСПЕКТИВ РЕАЛІЗАЦІЇ РОЗРОБКИ
 - 5.1 Загальна характеристика розробки
 - 5.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища стартапу
 - 5.3 Визначення ключових факторів успіху проєкту
 - 5.4 Визначення потенційних споживачів

- 5.5 Розрахунок ціни іноваційної пропозиції на ринку
- 5.6 Оцінка ризику впровадження нової технології
- 6 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ
 - 6.1 Охорона праці
 - 6.1.1 Виявлення і аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів. Заходи з охорони праці
 - 6.1.1.1 Повітря робочої зони
 - 6.1.1.2 Лабораторне освітлення
 - 6.1.1.3 Захист від шуму та вібрації
 - 6.1.1.4 Електробезпека
 - 6.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях
 - 6.2.1 Атестація робочих місць
 - 6.2.2 Пожежна безпека
 - 6.2.3 Аналіз небезпеки об'єкта
- ВИСНОВКИ
- СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

ВСТУП

На сьогоднішній час, чисельність населення та промисловий розвиток у всьому світі стрімко зростають. Це призводить до великих глобальних проблем, одними з яких є забруднення навколишнього середовища та водоймищ. Вода – один з найпоширеніших ресурсів на землі; нею вкрито приблизно 70% земної поверхні. Вода також існує у повітрі та у живій природі. Вода важлива для всіх живих організмів, оскільки їх життєдіяльність неможлива без неї. Таким чином, якість та кількість води є головною проблемою сьогодення. За даними Всесвітнього фонду дикої природи, забруднення води – це погіршення її якості через токсичні речовини, що потрапляють та залишаються у водних об'єктах, таких як океани, річки та озера. Оскільки живий організм сильно залежить від води, зміна її якості, впливає на екосистеми та наше повсякденне життя [1].

Згідно зі статистичними даними, основними джерелами забруднення водоймищ являються побутові стічні води та промислові стоки. Крім того, самовільні джерела скиду стічних вод також вносять свій внесок у забруднення природних водоймищ. Самовільні джерела можна визначити як розсіяні, поверхневі стоки та такі, що утворюються в результаті сільськогосподарської діяльності [1].

Ефективність фотокаталітичного методу із застосуванням напівпровідникових фотокаталізаторів є порівняно новим, але дуже перспективним методом очищення стічних вод від політантів різної природи. Серед яких барвники представляють велику проблему, так як в розпорядженні є мало очисних технологій по їх видаленню, та розчинені барвники мало видаляються в комунальних очисних спорудах.

Таким чином, розробка нових та екологічних методів видалення забрудників стічних вод різної природи є актуальною проблемою сьогодення. В зв'язку з цим, метою представленої роботи була розробка економічного методу синтезу цинк(II) оксиду, вивчення його морфології і структурних характеристик, а також дослідження його фотокаталітичної активності по відношенню до органічних політантів із застосування різних режимів фотокаталітичного процесу.

Для цього необхідно було вирішити декілька завдань: 1) відпрацювати методику синтезу та синтезувати лабораторні серії цинк(II) оксиду; 2) дослідити морфологію, розмір часточок, фазовий склад, оптичну ширину забороненої зони, структурно-адсорбційні характеристики та кислотно-основні поверхневі центри синтезованих

зразків; 3) вивчити їх фотокаталітичну активність в модельних лабораторних процесах фотодеградації органічних поллютантів на прикладі барвників аніонного (конго червоний) та катіонного (метиловий синій, метиловий зелений) типів із застосуванням статичного та динамічного режимів; 4) встановити раціональні параметри організації фотокаталітичних процесів із застосуванням статичного та динамічного режимів.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Основні характеристики цинк(II) оксиду

Напівпровідники є невід'ємною частиною сучасного світу, вони складають основу багатьох електронних пристроїв. Недорогий, поширений і нетоксичний цинк(II) оксид (ZnO) відноситься до перспективних напівпровідникових матеріалів. Цинк(II) оксид, з його унікальними фізичними та хімічними властивостями, такими як, висока хімічна стійкість, високий електрохімічний коефіцієнт, широкий діапазон поглинання випромінювання та висока фотостабільність, є багатofункціональним матеріалом [2].

Цинк(II) оксид приділяють багато уваги завдяки його напівпровідниковим властивостям: ширина його забороненої зони становить $\sim 3,3$ еВ, а енергія зв'язку складає 60 меВ. Він характеризується високою теплопровідністю, рухливістю електронів та механічною стійкістю [2]. Кристалічна решітка цинк(II) оксиду представляє собою аніон, що тетраедрально оточений чотирма катіонами і навпаки, як це показано на Рис. 1.1.

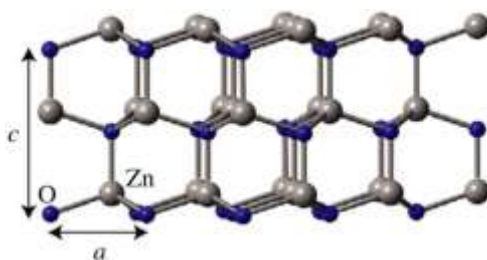


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура ZnO[3].

Дана структура належить до класу полярних кристалів, так як в одиничній комірці немає наявного інверсійного центру. Площини в напрямку $[001]$ є полярними, оскільки складаються або з катіонів (Zn), або з аніонів(O). З цієї причини ZnO проявляє п'єзoeлектронні властивості [2].

У матеріалознавстві цинк(II) оксиду класифікується як напівпровідник II-VI групи, ковалентність якого знаходиться на межі між іонними та ковалентними напівпровідниками. Завдяки своїй твердості, жорсткості та п'єзoeлектричній постійності він є важливим матеріалом у керамічній промисловості, а його низька токсичність, біосумісність та здатність до біорозкладання роблять його цікавим для біомедицини та екологічних систем [4, 5].

Різноманітність структур нанорозмірного цинку(II) оксиду означає, що ZnO можна віднести до нових матеріалів з потенційним застосуванням у багатьох областях нанотехнологій. Цинк(II) оксид може зустрічатися в одно- (1D), дво- (2D) та тривимірній (3D) структурах. Одновимірні структури складають найбільшу групу, і включають: зубці [6], спіралі, пружини [7], рубці [8], трубки [9] смуги [10], проводи [11]. Цинк(II) оксид може бути отриманий у двовимірних структурах, таких як нанопластини та нанопалети [12,13]. Прикладами 3D-структур цинку(II) оксиду є квітка, кульбаба, сніжинки, хвойні їжаки тощо [14-17]. ZnO забезпечує один з найбільших асортиментів різноманітних структур частинок серед усіх відомих матеріалів (Рис. 1.2).

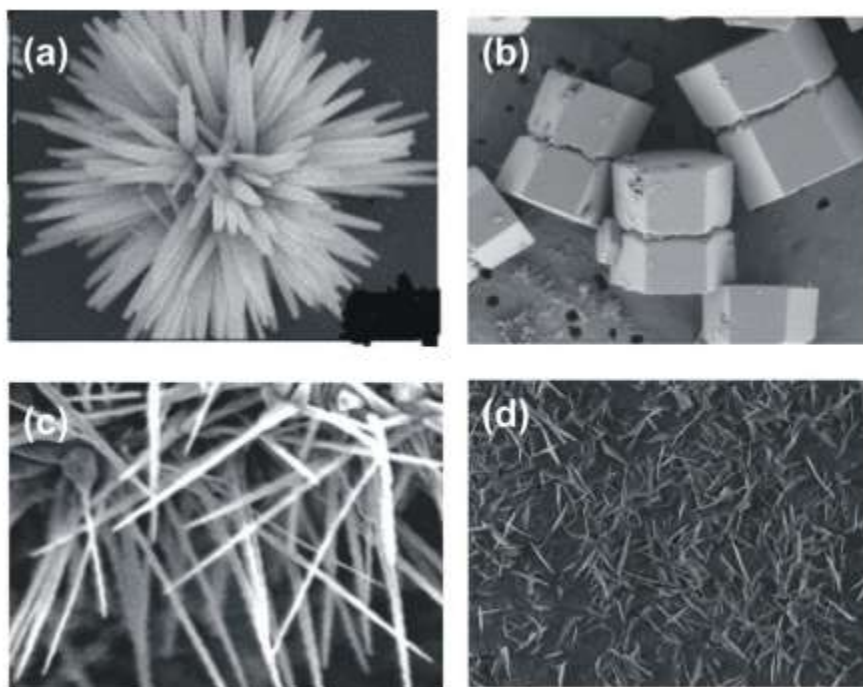


Рисунок 1.2 – Приклади будови цинку(II) оксиду: квітка (a); прути (b); дроти (c, d) [18,15,17].

Цинк(II) оксид не тільки зустрічається в різноманітних структурах і має наявний широкий спектр властивостей, для нього існує велика різноманітність методів отримання, що надає можливість отримувати продукт з частинками, що різняться не тільки формою, а і розміром та просторовою структурою.

1.2 Методи синтезу цинк(II) оксид

Для отримання цинк(II) оксиду використовують два основних метода: металургійний та хімічний, які в свою чергу поділяються на підметоди.

1.2.1 Металургійний метод

Металургійні методи отримання цинк(II) оксиду ґрунтуються на обпалюванні цинкової руди. Відповідно до стандарту ISO 9298 [19], цинк(II) оксид класифікують на: тип А, отриманий прямим методом (американський процес); тип В, отриманий непрямим методом (французький процес).

Прямий (американський) метод передбачає відновлення цинкової руди шляхом нагрівання вугіллям з подальшим окисненням пари цинку в тому ж реакторі за один виробничий цикл. Цей процес був розроблений Семюелем Ветеріллом і відбувається в печі, в якій перший шар – це вугілля, над яким розташований другий шар у вигляді цинкової руди, що змішана з вугіллям. Доменне повітря подається знизу для кращої подачі тепла на обидва шари і переносу карбону(IV) оксиду для зменшення втрат цинку.

Отриманий цинк(II) оксид (типу А) містить домішки у вигляді сполук інших металів, що містились у цинковій руді. Отримані частинки ZnO в основному мають голкоподібну форму, а іноді і сферичну. Для отримання продукту з постійним білим кольором свинець(II) оксид, залізо(III) оксид та кадмій оксид, які також присутні, перетворюються на сульфати [20].

При непрямому (французькому) методі металевий цинк плавиться в печі і випарюється приблизно при 910°C. Безпосередня реакція парів цинку з киснем призводить до утворення ZnO. Частинки цинк(II) оксиду транспортуються через охолоджуючий канал і збираються на фільтрі. Непрямий процес був популяризований Леклером в 1844 році, і з тих пір відомий як французький процес. Продукт складається з агломератів із середнім розміром частинок від 0,1 до декількох мікрометрів [21]. Частинки ZnO мають переважно сфероїдальну форму. Французький процес здійснюється у вертикальних печах, з вертикальною рафінуючою колоною, випарником з електричною дугою та обертовою камерою згоряння [22]. Цинк(II) оксид типу В має більш високий ступінь чистоти, ніж тип А.

1.2.2 Хімічний метод

Через свої цікаві властивості цинк(II) оксид був і є предметом вивчення багатьох дослідників, що призвело до розробки великої кількості різноманітних методик його отримання. Нажаль, методи, які працюють в лабораторії, не завжди можуть

застосовуватися в промислових масштабах. Так як там важливо, щоб процес був економічно ефективним, високопродуктивним та простим у здійсненні [23].

Механіко-хімічний метод – це дешевий і простий метод отримання наночастинок у великих масштабах. Він передбачає сухе подрібнення, яке ініціює реакцію через удар керамічних (або металічних) кульок в кульовому млині за низьких температур. До системи додається «розріджувач» у вигляді твердої речовини (зазвичай це NaCl), яка діє як реакційне середовище і відокремлює утворені наночастинок [24].

Основним недоліком цього методу є нерівномірне подрібнення порошку, висока тривалість та енергоємність процесу подрібнення часточок до потрібного розміру [24].

Перевагами цього методу є низькі виробничі витрати, невеликі розміри частинок, низька схильність до їх агломерації, а також висока однорідність кристалічної структури [24].

Вихідними матеріалами, що використовують в механіко-хімічному методі, є безводний ZnCl_2 та Na_2CO_3 . NaCl, що додається в систему, служить реакційним середовищем і відокремлює наночастинок. Проміжна сполука, що утворюється (ZnCO_3), надалі при прожарюванні за температури 400-800°C розкладається. Процес описується наступними реакціями:



Механіко-хімічний метод був розроблений китайськими вченими [25], які синтезували ZnO із середнім розміром кристалітів 21 нм. Вони проводили процес подрібнення протягом 6 год, отримуючи ZnCO_3 як попередник цинк(II) оксиду. Подальше прожарювання ZnCO_3 за 600°C, надало можливість отримати ZnO з шестикутною структурою. Детальне вивчення показало, що розмір кристалітів ZnO залежить від тривалості процесу розмелювання та температури самого прожарювання. Збільшення часу подрібнення до 2-6 год призвело до зменшення розмірів кристалітів (21,5-25,0 нм), а підвищення температури прожарювання з 400 до 800°C спричинило збільшення розміру кристалітів (18-35 нм). Все це свідчить про існування так званого «критичного моменту» [25].

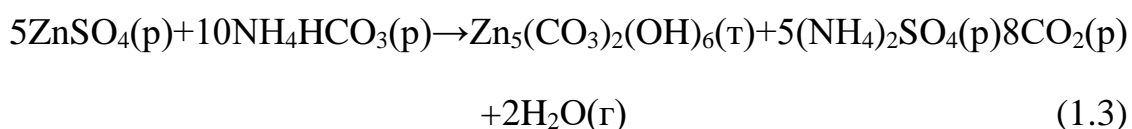
Метод осадження широко застосовуваним методом отримання цинк(II) оксиду. Цей метод передбачає швидке та самочинне відновлення розчину солі цинку за

допомогою відновника, з подальшим осадженням проміжної сполуки з розчину. Після осадження з розчину отриманий осад проходить термічну обробку та подрібнюється. Руйнувати агломерати, які утворюються, дуже важко, тому отримані порошки мають високий рівень агломерації частинок. Процес випадіння осаду контролюється такими параметрами, як рН, температура та тривалість процесу [26].

Автори роботи [26] отримували цинк(II) оксид методом осадження також з водних розчинів цинк(II) хлориду та цинк(II) ацетату. Параметри, що контролювались в цьому процесі це, : концентрація реагентів, швидкість додавання субстратів та температура. Отримуваний цинк(II) оксид володів площею поверхні $\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$ [26].

Метод осадження також використовували Хонг та інші [27]. Вони проводили процес осадження цинк(II) оксиду з використанням цинк(II) ацетату ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та амоній(II) карбонату $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Їх дозували у водний розчин поліетиленгліколю, що енергійно перемішувався. Отриманий осад прожарювали двома різними методами. У першому випадку, прожарювання проводили за 450°C протягом 3 годин, і утворений ZnO позначали як "порошок А". У другому процесі прожарювання проводили після гетерогенної азеотропної перегонки, і отриманий цинк(II) оксид позначали як "порошок В". Рентгенівська спектроскопія та морфологічний аналіз показали, що порошок А містив частинки діаметром 40 нм, тоді як порошок В – діаметром 30 нм. Наявність стадії гетерогенної азеотропної дистиляції унеможливило появу агломератів, що призвело до зменшення розміру частинок отриманого ZnO [27].

Автори роботи [28] нанорозмірний цинк(II) оксид отримували осадженням з водних розчинів NH_4HCO_3 та $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Цей процес описується наступними реакціями:



Цей синтез проводили за допомогою мембранного реактора, що складався з двох пластин політетрафторетилену (ПТФЕ) та нержавіючої сталі, як дисперсійного середовища. Отриманий ZnO мав вузький діапазон розмірів частинок: від 9 до 20 нм. XRD аналіз показав, що і попередник, і кінцевий ZnO мають виключно структуру

вюрциту. Вчені прийшли до висновку, що на розмір частинок вплив чинили такі параметри як температура, час прожарювання, швидкість потоку [28].

Отримання нанопорошків ZnO золь-гель методом викликає великий інтерес з огляду на простоту, низьку вартість, надійність, повторюваність та відносно м'які умови синтезу, які, до того ж, дозволяють модифікувати поверхню цинк(II) оксиду. Це змінює властивості отриманого цинк(II) оксиду та розширює сферу його застосування. Розвинені оптичні властивості отримуваних наночастинок, що були отримані золь-гель методом, стали загальною темою досліджень, що відображено у численних наукових публікаціях [29].

Науковець Бенхебаль та ін. [30] отримували порошки ZnO золь-гель методом з цинк(II) ацетату дигідрату та оксалатної кислоти, з використанням етанолу як розчинника. Отриманий продукт вони характеризували за допомогою таких методів, як низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, дифракція рентгенівських променів, електронна мікроскопія, УФ-спектроскопія [30].

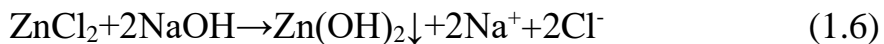
Золь-гель метод також використовувався для отримання нанокристалічного цинк(II) оксиду в роботі [31]. Отриманий цинк(II) оксид мав шестикутну структуру вюрциту з частинками сферичної форми. Площа поверхні ZnO після прожарювання становила $10 \text{ м}^2/\text{г}$, а таке значення характерне для кристалізованого матеріалу.

Юе та ін. [32] також отримували ZnO золь-гель методом. За допомогою цього методу вони готували високо наповнені уніфіковані нанотрубки ZnO.

Гідротермальний метод, що також використовується для синтезу цинк(II) оксиду, не вимагає використання органічних розчинників або додаткової обробки напівпродуктів (подрібнення, прожарювання тощо), що робить його простим та екологічно чистим методом. Синтез відбувається в автоклаві, де суміш субстратів поступово нагрівають до температури $100\text{-}300^\circ\text{C}$, і залишають на кілька днів. В результаті нагрівання з подальшим охолодженням утворюються кристалічні ядра, які в подальшому розростаються. Цей процес має безліч переваг, включаючи можливість проведення синтезу за низьких температур, та отримання різноманітних форм і розмірів отримуваних кристалів, в залежності від складу вихідної суміші, температури і тиску процесу [33,34].

Прикладом гідротермального методу є синтез цинк(II) оксиду, що запропонований Ченом та іншими [35], з використанням таких вихідних реагентів, як

ZnCl₂ та NaOH у співвідношенні 1:2 у водному середовищі. Процес перебігав за реакцією [35]:



Надалі отримуваний білий осад Zn(OH)₂ проходив фільтрацію та промивання, після чого рН коригувалось до значення 5-8 за допомогою HCl. В автоклаві гідротермічне нагрівання відбувається при запрограмованій температурі протягом заданого часу з подальшим охолодженням. Кінцевим продуктом процесу є цинк(II) оксид, що описується наступною реакцією [35]:



Середній розмір та морфологію одержуваних частинок ZnO аналізували за допомогою рентгенівського дифрактометра та трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ). На основі отриманих даних вчені зробили висновок, що температура та час реакції суттєво впливають на структуру та розмір частинок ZnO. Було також встановлено, що з підвищенням рН розчину відбувається збільшення ступеня кристалічності та розміру частинок, що знижує ефективність процесу [35].

1.3 Класифікація барвників

За даними [36], забруднювачі води можна класифікувати як органічні, неорганічні, металічні, а також радіоактивні ізотопи. Прикладами органічних забруднювачів є масла, барвники та миючі засоби. Добрива, такі як нітрати та фосфати, можна розглядати як неорганічні забруднювачі. З іншого боку, такі метали, як плумбум, кальцій, калій та марганець, також відносяться до забруднюючих речовин. Що стосується радіоактивних ізотопів, то при їх розпаданні утворюються чотири типи частинок – це альфа, бета, гама та нейтрони. Ці частинки мають різну потужність проникнення і можуть спричиняти пошкодження живих тканин. Забруднювачі мають різні способи впливу на живі організми, в залежності від властивостей забруднюючих речовин. Деякі забруднювачі можуть отруїти організми, потрапляючи всередину, і хвороба може призвести до смертельного результату. Крім того, забруднювачі, які важко піддаються біологічному руйнуванню, можуть збільшити біохімічний попит на кисень у воді, таким чином, зменшуючи наявний у воді кисень і, отже, призводити до нестачі розчиненого кисню [36]. Серед

забруднюючих речовин найбільші екологічні проблеми викликають барвники [37]. Це зумовлено тим, що барвники, як правило, важко розкладаються у воді, завдяки їх композиційним молекулярним структурам, які роблять їх стійкими проти світла, та здатності протистояти біодеградації [38].

Основним джерелом барвників являються промислові процеси у текстильній промисловості, при обробці шкіри, виготовленні косметики, паперу, у харчовій промисловості, при перегонці, при фарбуванні тканин, пластику, у виробництві чорнил, в сільському господарстві та при виробництві фармацевтичних препаратів, які передбачають використання барвників. Світове виробництво барвників становить 7×10^5 тон на рік, причому близько 15% втрачається під час процесу відмирання, а утворені промивні води скидаються у водойми без належної обробки [39]. Забруднення кольорових стічних вод навіть у низьких концентраціях може мати токсичний вплив на людину та тварин, а також зменшувати проникнення світла у забруднену воду [38]. Тому існують потреби у розробці методів очищення, які зможуть призвести до повного знищення молекул барвника у стічних водах.

Існує ряд різних класів барвників. Прикладами таких класів барвників є реактивні, прямі, дисперсні, сірчані, катіонні азо-, катіонні метинові, кислотні, розчинники, металокомплексні, нафтохінонові та бензохінонові. Серед цих барвників клас кислотних вважається найбільшим за кольоровим індексом [39]. Кислотні барвники можна додатково класифікувати в три групи, залежно від різниці спорідненості, яка пов'язана з розміром молекули:

- 1) Нівелюючі барвники мають молекули порівняно невеликого розміру, які здатні утворювати сольоподібні зв'язки з білковим волокном.
- 2) Фрезерувальні барвники являють собою молекули з великим об'ємом, для яких утворення солі з волокном є лише другорядним процесом, та сили адсорбції між білковим волокном та гідрофобними областями переважають силу молекули барвника.
- 3) Барвники з проміжними молекулярними розмірами здатні утворювати сольовий зв'язок з вовняним волокном, а також зв'язуватися з волокном міжмолекулярними силами.

Основними сферами застосування кислотних барвників є фарбування вовни, шовку, поліаміду, акрилу тощо, а також відмивання продуктів харчування, шкіри, паперу та хутра. Кислотні барвники можуть мати різноманітні хімічні формули, вони

можуть бути азо-, антрахінон-, трифенілметан- та нітро-сполуками. Однак у них є спільна характеристика, а саме наявність водорозчинних та іонних замісників. Серед сполук аніонних барвників найбільш використовуваним типом є азо-барвники [39].

Барвники азо-групи в основному складаються з нафталінового кільця, що пов'язаний з бензольним кільцем через азо-зв'язок (N=N). Ці кільця можуть містити одну, дві або три сульфонатні групи. Азо-барвники є найбільш часто використовуваними синтетичними барвниками харчової промисловості [40]. Приблизно половину всіх барвників, що випускаються, складають азо-барвники. Крім харчової промисловості, їх застосовують у текстильній, поліграфічній, паперовій, шкіряній, косметичній та інших промисловостях. Групи, що вивільняють електрон в азо-барвниках, викликають дефіцит електронів у молекулі барвника і, таким чином, змушують барвники чинити опір деградації. Багато азобарвників та продуктів їх розкладання шкідливі для живих організмів [41].

Конго червоний, як і метил-оранжевий, і метил-червоний, належать до групи азо-барвників і використовується, серед іншого, для визначення рН. Колір конго червоного змінюється від синьо-фіолетового до червоно-оранжевого при рН 3,0 до 5,2. Тому він підходить як індикатор при титруванні основ [42].

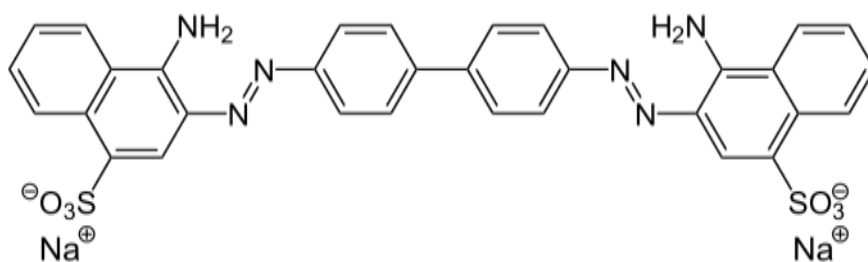


Рисунок 1.3 – Структурна формула конго червоного [43].

Конго червоний був першим прямим барвником і був розроблений Полом Беттігер у Байері в 1883 році [44]. Колір конго червоного змінюється від синьо-фіолетового до червоного при рН від 3,0 до 5,2. Максимум поглинання показаний у фотометрі приблизно при 500 нм (рН>6) або 647 нм та 590 нм (рН<3) [44].

Метиленовий синій – похідна фенотіазину. Цей катіонний барвник використовується в хімії, медицині та технології фарбування.

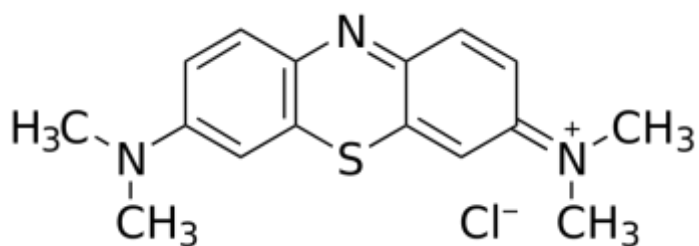


Рисунок 1.4 – Структурна формула метилового синього [45].

Як чистий барвник, метиленовий синій проявляється у вигляді темно-зеленого порошку або у вигляді темно-зелених кристалів. Також він комерційно доступний у вигляді подвійної солі з цинк(II) хлориду, який є порошком коричневого кольору [45].

Метиленовий синій був вперше синтезований хіміком Генріхом Каро в BASF в 1876 році [46]. Близько 1900 року метиленовий синій був випробуваний в якості медичного засобу від психічних захворювань. Фенотіазини (хлорпромазин) були виявлені як психотропні препарати [47]. Метиленовий синій поглинає світло в діапазоні приблизно від 530 до 700 нм; його максимум поглинання становить 660 нм.

Метиленовий синій використовується як окислювально-відновний індикатор. Це хороший акцептор водню, який окислює спирти до альдегідів у присутності платини. Аналогічна реакція може бути також проведена з глюкозою та атмосферним киснем, як експеримент із синьою пляшкою [46]. Відповідна окислювально-відновна реакція має місце, якщо в розчин метилового синього додати розведену сульфатну кислоту та трохи порошку цинку. Метиленовий синій знебарвлюється. Безбарвний розчин знову синіє після струшування на повітрі, оскільки лейко-форма окислюється атмосферним киснем до метилового синього [46].

Метилевий синій використовують для синього фарбування волокон або паперу. Він добре розчиняється у воді з інтенсивним синім кольором (звідси і назва), навіть невеликі кількості призводять до видимого забарвлення води [48].

Також це важливий антидот в медицині при отруєнні нітритами та аніліном, оскільки прискорює повторну конверсію метгемоглобіну у функціональний гемоглобін. Також використовується як антисептик, для боротьби з малярією, [49] протиревматичним та з діагностичною метою. У ветеринарії використовується разом з малахітовим зеленим як засіб від захворювання білої плямистості, що зустрічається у риб.

Метиловий зелений (CI 42585) – це катіонний барвник, що пов'язаний з метиловим синім, що використовується для фарбування ДНК з 19 століття [50]. Він використовувався для фарбування ядер клітини або як частина класичної плями Унна-Паппенгайма.

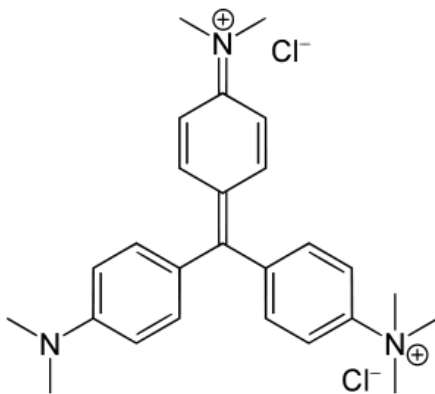


Рисунок 1.5 – Структурна формула метилового зеленого [51].

Метиловий зелений поглинається в збудженому стані при 244 або 388 нм, а у нейтральному водному розчині метиловий зелений поглинається при 488 або 633 нм відповідно [52]. Комерційні препарати метилового зеленого часто забруднені фіолетовим кристалом. Кристалеу фіалку можна видалити хлороформом [52].

1.4 Основи процесу фотокаталізу

Використання світла для введення енергії в реакційне середовище може прискорити хімічну реакцію. Такого типу фотокаталітичні реакції вважаються особливо чистими, оскільки фотони вводяться в реакційне середовище без будь-якого контакту та залишку. Завдяки використанню регенеративно виробленої електроенергії фотокаталітичні процеси вважаються високо екологічними. Завдяки високому окислювальному потенціалу, фотокаталітичну технологію можна також використовувати для руйнування небажаних забруднюючих речовин не тільки у воді, а й у повітрі, або на твердих поверхнях. Складність таких процесів полягає в їх ефективному здійсненні та масштабуванні, оскільки світло, як правило, проникає не більше ніж на міліметр в реакційне середовище [53].

Фотоактивована молекула взаємодіє з каталізатором, який знаходиться в своєму стабільному електронному стані. Без фотохімічного збудження субстрату (А) жодна реакція не відбувається, незважаючи на наявність каталізатора (ліва сторона). Реакцію

каталізують каталізатором (K) лише після фотохімічного збудження субстрату (A'), як це показано на Рис. 1.6 [54].

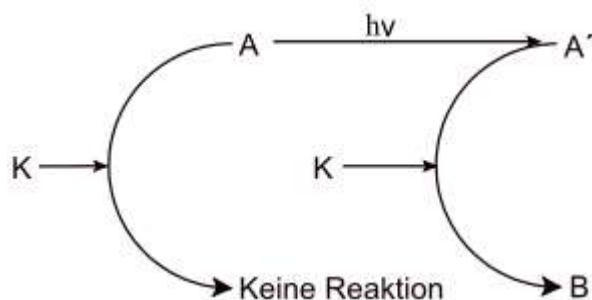


Рисунок. 1.6 – Принципова схема фотокаталітичної реакції [54].

Каталізатор переводиться безпосередньо в електронно-збуджений стан. Кажуть, що каталізатор має той же ефект, що і в класичному каталізі за Вільгельмом Оствальдом, однак при описанні ходу реакції повинні враховуватися особливі властивості електронно-збуджених напівпровідників [54].

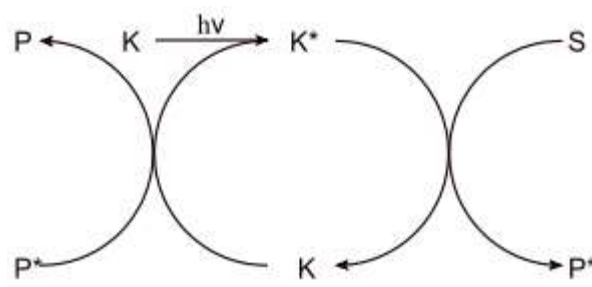


Рисунок 1.7 – Принципова схема фотоіндукованої каталітичної реакції [54].

Одноразовий фотохімічно збуджений каталізатор (K*) викликає перетворення каталітичного субстрату (S) у перехідний стан (P*), за допомогою якого молекула каталізатора знову збуджується, як це показано на Рис. 1.7 [54].

Фотокаталітичне розщеплення води описує процес, при якому фотони використовуються безпосередньо для електрохімічного розділення молекули води на водень і кисень. Ця реакція є частиною штучного фотосинтезу і в самому простому вигляді може бути описана як [55]:



Відтворюваність експерименту базується на наукових методах і є основою, на якій прогресує наука. Це стосується і фотохімії. Виконуючи фотохімічну реакцію, хіміки працюють із спеціальним реагентом: світлом. Ефективність процесу,

викликаного світлом, може бути змінена за багатьма параметрами, такими як інтенсивність світла, джерело світла та його відстань до реакційного середовища. Нещодавно фотокаталітичне співтовариство визнало необхідність більш високої відтворюваності, що буде відповідати стандартам надійності, необхідним у науковій та промисловій галузях. Все більше уваги приділяється виявленню більш надійних експериментальних установок для стандартизації фотохімічних процесів [56]. Тому важливо ретельно зважувати та контролювати конкретні параметри під час налаштування модельних та практичних фотохімічних процесів.

Перший закон фотохімії (закон Гроттуса-Дрейпера) зазначає, що світло повинно бути поглинене, щоб викликати фотохімічну реакцію [57]. При виборі радіаційної системи основну увагу приділяють досягненню вибіркового та ефективного випромінювання хромофору, яке може бути як субстратом (пряма фотохімія), так і фотокаталізатором (фотокаталіз). Це вимагає максимізувати накладання між профілем випромінювання джерела світла та спектром поглинання поглинаючої речовини, мінімізуючи при цьому збудження інших компонентів реакції, оскільки це може призвести до небажаної реактивності. Отже, вибір найбільш підходящої довжини хвилі (λ) залежить від оптичних властивостей фотоактивного виду, які можна легко оцінити за допомогою абсорбційної спектроскопії [57].

Керування хімічними процесами за допомогою сонячного світла є захоплюючою можливістю, і приклади ефективної сонячної фотохімії вже існують [58]. Однак із застосуванням сонячного світла відтворюваність процесу втрачається через обмежену кількість сонячних годин на день, залежність від погоди та неоднорідних умов опромінення. Серед штучних джерел світла компактні люмінесцентні лампи (CFL) є вагомим вибором для початкових досліджень. Хоча лампи CFL мають помірну інтенсивність світла, вони дозволяють опромінювати в широкому діапазоні довжин хвиль (приблизно від 250-720 нм) до УФ-діапазону. А от високоефективні світлодіоди (LED) є кращим джерелом світла для синтетичної фотохімії, оскільки вони мають вузькі смуги випромінювання (± 20 нм), які необхідні для селективного опромінення хромофору, уникаючи небажаних побічних реакцій. Загалом, світлодіоди є дешевими та доступними у широкому діапазоні довжин хвиль (приблизно від 250 до понад 800 нм), що підкреслює їх придатність для широкого кола реакції. Ексімерні лампи – це УФ-фотохімія [59]. Hg- і Xe-лампи високого тиску, що оснащені монохроматорами

через їх високу інтенсивність випромінювання, використовуються для більш точних аналітичних досліджень (наприклад, для квантових вимірювань ефективності). Це ж стосується лазерів, які мають потужну, однотонну та надійну емісію. Однак ці властивості пов'язані з високими витратами та низькою універсальністю, що перешкоджає їх використанню для отримання синтетичних матеріалів.

Ще один фундаментальний параметр, який необхідно ретельно перевіряти – це інтенсивність світла або прикладене опромінення (мВт/см^2). Загальна думка полягає в тому, що зростаючий потік фотонів, що призводить до пропорційно більшого захоплення фотонів, повинен лінійно співвідноситися зі швидкістю фотохімічного процесу. Однак так відбувається лише в тому випадку, коли процес працює в режимі, що визначається фотонами. Метою оптимізації умов фотокаталітичних реакцій є використання опромінення найменшої інтенсивності, яке все ще призводить до світлового насичення. Цього легко досягти при роботі зі субстехіометричними кількостями хромофору. Наприклад, у випадку фоторедоксального каталізатора, присутність якого необхідна у мінімальних концентраціях, а насиченість світлом досягається при відносно низькому опроміненні. Ситуація може кардинально змінитися, якщо за збудження реактивності (пряма фотохімія) відповідає пряме збудження субстрату. Слід пам'ятати, що надмірна інтенсивність може призвести до неконтрольованого утворення високореактивних проміжних продуктів, що, в свою чергу, може призвести до небажаних побічних реакцій, або до розкладання субстратів та продуктів. Використання зовнішнього джерела живлення, підключеного до джерела світла, дозволяє легко модулювати інтенсивність світла, що забезпечує відтворювані та оптимальні умови реакції [60].

Хімія збуджених станів зазвичай не залежить від впливу температури. Однак багато процесів, що каталізуються фоторедоксами, ґрунтуються на утворенні радикалів, які потім потрапляють у реакцію проміжних речовин, таких як органокаталітичні види або комплекси перехідних металів. Це класичні проміжні продукти теплових реакцій, які можуть бути сильно залежними від температури [61]. Тому контроль температури фотохімічної реакції може допомогти у фазі оптимізації. Регулювання температури можна досягти за допомогою дайвінг-апарата, вентилятора, встановленого поблизу джерела світла для відведення тепла, або шляхом підключення

тримача реакційної посудини до регульованого пристрою (охолоджувача або нагрівача) за допомогою циркуляційної системи [62].

Наявність кисню та зовнішніх забруднень також може вплинути на ефективність та надійність фотохімічного процесу. Кисень може ретельно перехоплювати довготривалі триплетні стани, але менше впливає на короточасні збуджені стани. Крім того, розчинники та реагенти часто забруднені іншими речовинами, що присутні в розчинах, і які можуть взаємодіяти з фотогенерованими часточками. Цього можна уникнути загальноприйнятими лабораторними методами, такими як технологія Шленка, застосуванням рукавички, дегазацією за допомогою методу Freeze Pump Thaw, пропускання інертного газу та стандартними методами очищення [63].

Форма фотохімічного реактору має велике значення. Орієнтація реакційної ємності повинна відповідати орієнтації системи освітлення, щоб максимально збільшити площу, на яку реакційна суміш піддається опроміненню і впливу фотона. Оптимальну орієнтацію посудини та відстань від джерела світла слід спочатку визначити, а потім підтримувати постійними під час оптимізації реакції для забезпечення відтворюваності. Тому може бути вигідним розробити тверді тримачі труб і використовувати відбивні поверхні (дзеркала), які спрямовують падаюче світло на реакційний розчин. Інша геометрична вимога задається законом Ламберта Бера. Відповідно до цього закону, інтенсивність світла швидко зменшується до центру розчину. Для невеликих масштабів експериментів цього можна уникнути шляхом перемішування опроміненої реакційної суміші. Однак цей ефект посилюється у великих тестових схемах і тому сильно впливає на ефективність реакції, якщо він не компенсується посиленням опроміненням. Проточна техніка та реактори падіння плівки є ефективними рішеннями, оскільки вони мають майже ідеальне співвідношення опроміненої поверхні до об'єму [63].

Використання проточних фотореакторів має явні переваги з точки зору масштабування технологічних процесів, а також продуктивності, що часто дозволяє скоротити загальну тривалість реакції. Тим не менш, поршневі вузли коштують дешевше, їх простіше контролювати, тим самим оптимізуючи фотокаталітичні реакції. Отже, поршневі пристрої виглядають найбільш придатними для початкових фотохімічних досліджень. Однак, лише масштаб фотохімічної реакції диктує вибір реактора [64].

Фотохімія – одна з галузей хімії, на яку найбільше впливають технологічні розробки. Очікується, що невтомне впровадження новаторських технологій, таких як 3D-друк [65], сонячні концентраторні реактори [66] та імпульсне випромінювання світла [67], відкриє нові можливості для розробки більш ефективних та надійних механізмів реакції.

Перша стадія в будь-якому фотохімічному процесі – це поглинання світла молекулою та її перехід із основного стану в електронно збуджений стан. На початку досліджень слід проводити механічні дослідження властивостей світлопоглинальних молекул в їх основному стані з метою визначення хромофору (для досягнення його селективного та ефективного опромінення) та оцінки його окислювально-відновних властивостей. Все це вимагає від дослідників знання хроматичних та електрохімічних властивостей компонентів реакції [68,69].

Таким чином, підсумовуючи все вище сказане, розробка нових та екологічних методів видалення забрудників із стічних вод є актуальною проблемою сьогодення. А отримання фотокаталізатора, високоактивного по відношенню до поллютантів різної природи є складним науковим та практичним завданням. Оскільки, цинк(II) оксид є напівпровідником, важливою його характеристикою являється ширина забороненої зони, а як для фотокаталізатора важливу роль відіграють його структурно-адсорбційні характеристики. Безумовно важливий вплив на ефективність процесу фотодеградації мають також параметри організації фотокаталітичного процесу.

2 МЕТОДИКА СИНТЕЗУ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ

2.1 Методика синтезу

Для синтезу зразків цинк(II) оксиду використовували метод осадження, що передбачає швидке та самочинне відновлення розчину солі цинку, за допомогою відновника з подальшим осадженням проміжної сполуки з розчину та наступною її термічною обробкою.

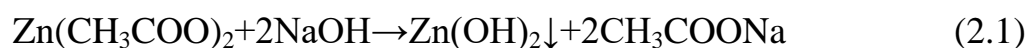
Лабораторна установка, за допомогою якої проводили синтез, зображена на Рис. 2.1.



Рисунок 2.1 – Схема лабораторної установки:

1 – термопара; 2 – стакан; 3 – магнітна мішалка.

На першій стадії процесу синтезу готували вихідний розчин прекурсору ZnAc_2 , 26,9 г якого розчиняли у 100 см^3 дистильованої води при постійному перемішуванні за температури 50°C для повного розчинення, а потім не вимикаючи перемішування та нагріву, до цих 100 см^3 розчину цинк(II) ацетату повільно по краплях додавали 20 см^3 1М NaOH ($\sim 5,0\text{-}7,0 \text{ см}^3/\text{хв}$). Після додавання останньої краплі NaOH суміш залишали додатково при постійному перемішуванні та нагріванні при 50°C впродовж 1 години для повної хімічної взаємодії компонентів. Цей процес супроводжувався спочатку помутнінням вихідного розчину, а потім випадінням в осад білих опалісцентних пластівців; він може бути описаний наступною реакцією [70]:



Отриманий осад Zn(OH)_2 відділяли на вакуумному мембранному фільтрі, кілька разів промивали дистильованою водою, висушували в сушильній шафі за температури 70°C впродовж 3 годин, а потім прожарювали в муфельній печі за температури 500°C протягом 3 годин. Цей процес супроводжується формуванням кристалічної решітки та утворенням твердої фази ZnO , і може бути описаний наступним рівнянням [70]:



Після прожарювання отриманий порошок ZnO подрібнювали в агатовій ступці, переносили в герметичний контейнер і зберігали в ексикаторі з кальцій(II) хлоридом [70].

Послідовність стадій синтезу зображено на Рис. 2.2



Рисунок 2.2 – Послідовність стадій лабораторного процесу синтезу цинк(II) оксиду

2.2 Фотокаталітичне розкладання барвників в статичних умовах

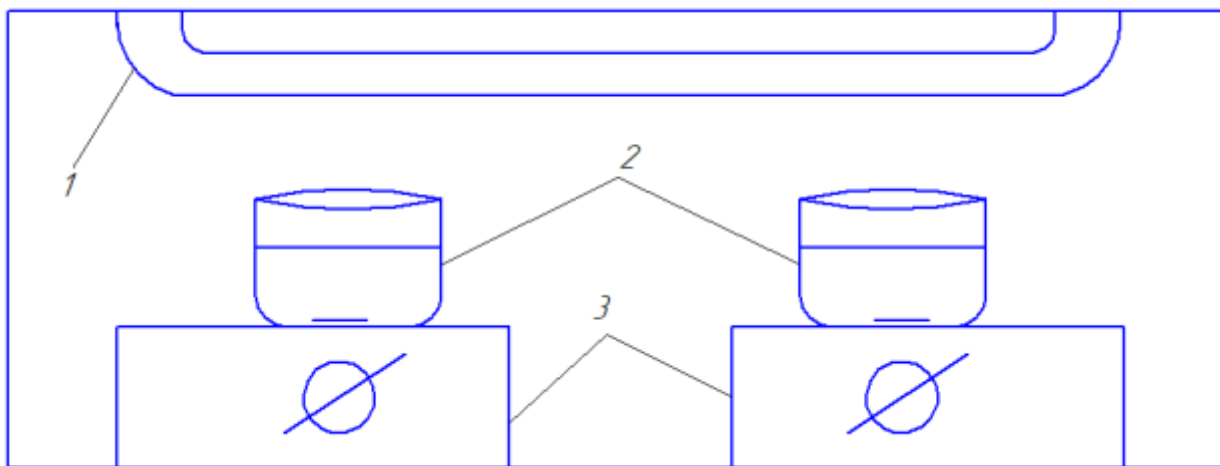


Рисунок 2.3 – Схема лабораторної установки для фотокаталітичного розкладання барвників в статичних умовах:

1 – УФ-лампа; 2 – скляні стакани; 3 – магнітні мішалки.

Лабораторний процес фотокаталітичного розкладання барвників в статичних умовах реалізовували наступним чином. Точну наважку (0,01 г) фотокаталізатора переносили у хімічний стакан з носиком (висотою 4,5 см та шириною 7,5 см) та приливали 15,0 см³ вихідного водного розчину барвника. Цей хімічний стакан спочатку розміщували в ультразвуковій ванні протягом різних проміжків часу (1,0; 2,5 та 5,0 хвилин). Потім його ставили на магнітну мішалку, де протягом 5,0 хвилин відбувалась стадія адсорбції, але в деяких дослідженнях цю стадію виключали. Після цього зразок піддавали опромінюванню ультрафіолетовою лампою з довжиною хвилі 254 нм потужністю 24 Вт впродовж різних проміжків часу: 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 60,0 хвилин. Останньою стадією було фільтрування суспензії на шприцевому мембранному фільтрі з метою відділення відпрацьованого фотокаталізатора. Після чого знімали спектр поглинання отриманого розчину для встановлення його кінцевої концентрації (C , мг/дм³), яку розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A}, \%; \quad (2.1)$$

$$C = \frac{A \cdot C_0}{A_0}. \quad (2.2)$$

де A_0 – оптична густина вихідного розчину; A – оптична густина отриманого розчину; C_0 – концентрація вихідного розчину барвника (мг/дм³).

2.3 Фотокаталітичне розкладання барвників в динамічних умовах

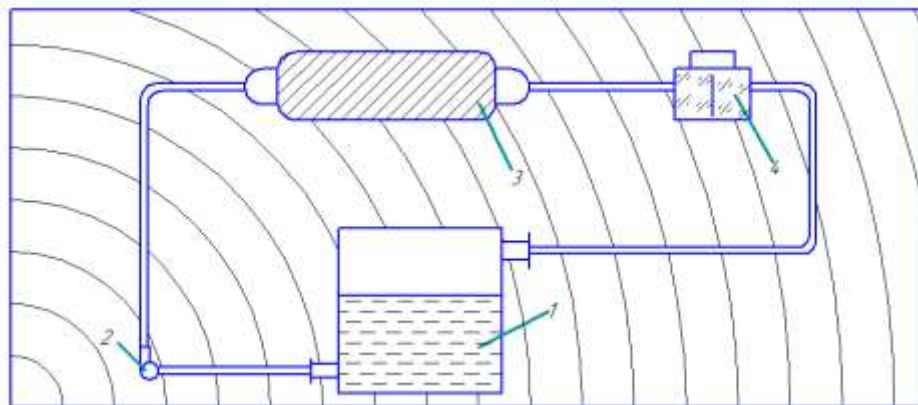


Рисунок 2.4 – Схема лабораторної установки для фотокаталітичного розкладання барвників в динамічних умовах:

1 – скляна ємність; 2 – насос; 3 – УФ-лампа; 4 – мембрана.

Лабораторний процес фотокаталітичного розкладання барвників в динамічних умовах реалізовували наступним чином. У скляну посудину ємністю 5 дм³ приливали 3 дм³ досліджуваного водного розчину барвника та додавали точну наважку (0,2; 0,4; 0,6; 2,0 г) фотокаталізатора, який попередньо був диспергований в невеликому об'ємі цього ж розчину в ультразвуковій ванні. Після чого включали насос. Перші двадцять хвилин установка працювала в холостому режимі (без включення УФ-лампи) для повного розподілення часточок фотокаталізатора в об'ємі розчину. Потім включали УФ-лампу і через 10, 30, 50, 60, 90, 120 хвилин за допомогою піпетки відбирали проби (~5 см³) розчину барвника, які після фільтрування на шприцевому мембранному фільтрі аналізували на спектрофотометрі. В момент відбору проби також вимірювали рН досліджуваного розчину. Після чого знімали спектр поглинання розчину барвника для встановлення його точної концентрації (С, мг/дм³), яку розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A}, \%; \quad (2.3)$$

$$C = \frac{A \cdot C_0}{A_0}. \quad (2.4)$$

де A_0 – оптична густина вихідного розчину; A – оптична густина отриманого розчину; C_0 – концентрація вихідного розчину барвника.

2.3 Інструментальні методи аналізу

Ідентифікацію фазового складу проводили за допомогою рентгенівського порошкового дифрактометра TTR3 Rigaku (Японія) з випромінюванням Cu K α ($\lambda=1,5406$ Å), 30 мА та 30 кВ в сертифікованій лабораторії RIGAKU інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Модель Кубелка-Мунка (К-М) має особливо просте рішення. Усі геометричні особливості неоднорідної вибірки зведені в єдиний параметр, який називається коефіцієнтом розсіювання (s). З його врахуванням можна розрахувати дифузійне відбиття (R_∞) за формулою:

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left(2 + \frac{k}{s} \right)}; \quad (2.1)$$

де k – коефіцієнт поглинання зразка ($k=4\pi k/\lambda$); де λ – довжина хвилі.

Ця відносно проста форма легко прирівнюється до k/s , після чого отримуємо:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}; \quad (2.2)$$

Перетворення К-М вимірюваного спектроскопічного рівня, що спостерігається, приблизно пропорційне коефіцієнту поглинання і приблизно пропорційне концентрації. Коефіцієнт розсіювання був введений в теоретичний опис дифузійного відбиття як напівемпіричний параметр для врахування внутрішніх процесів розсіювання. Коефіцієнт розсіювання s залежить від розміру частинок та показника заломлення. Тому модель К-М вважає коефіцієнт розсіювання постійною величиною. Насправді коефіцієнт розсіювання дійсно повільно змінюється в залежності від довжини хвилі [71].

Морфологію поверхні та форму частинок отриманих зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) SELMI REM-106I при напрузі 10 KeV та отримали зображення об'єкта в широкому діапазоні збільшень.

Низькотемпературну ізотерму адсорбції-десорбції азоту на синтезованому зразку цинк(II) оксиду отримували на приладі Quatachrome Nova 1000e. Для розрахунку структурно-адсорбційних характеристик отримані дані обраховувались із застосування відомих моделей адсорбції: Баррета-Джойнера-Халенди (БДХ), Брюнера-Еммета-Теллера (БЕТ), Хорвата-Кавазое (ХК) та теорії функціонала густини (DFT).

Однією з характеристик, що найкращим чином характеризує реакційну здатність поверхні матеріалу до донорно-акцепторних взаємодій, являється кислотно-основні властивості, в яких проявляються всі фундаментальні параметри і функціональні властивості твердої речовини [72]. Виходячи з цього, ціллю дослідження було вивчення кислотно-основних властивостей поверхні цинк(II) оксиду.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Ренгенофазовий аналіз

Результати ренгенофазового аналізу синтезованого зразку фотокаталізатора представлені на Рис. 3.1 та Рис. 3.2.

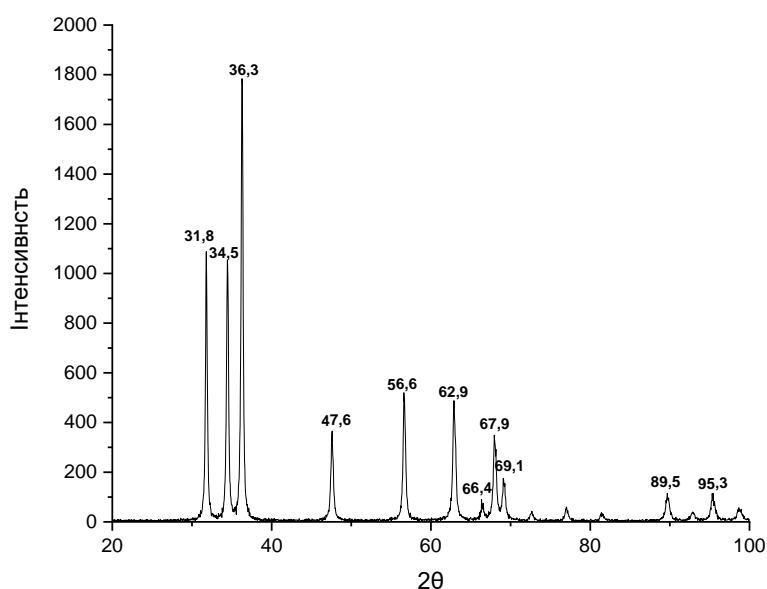


Рисунок 3.1 – Дифрактограма синтезованого зразку цинк(ІІ) оксиду [73].

Як видно з дифрактограми синтезованого зразку цинк(ІІ) оксиду, його можна ідентифікувати як чисту фазу цинк(ІІ) оксиду гексагональної сингонії, за мінеральною класифікацією типу вюрит, згідно стандартної картки 00-036-1451 International Centre for Diffraction Data.

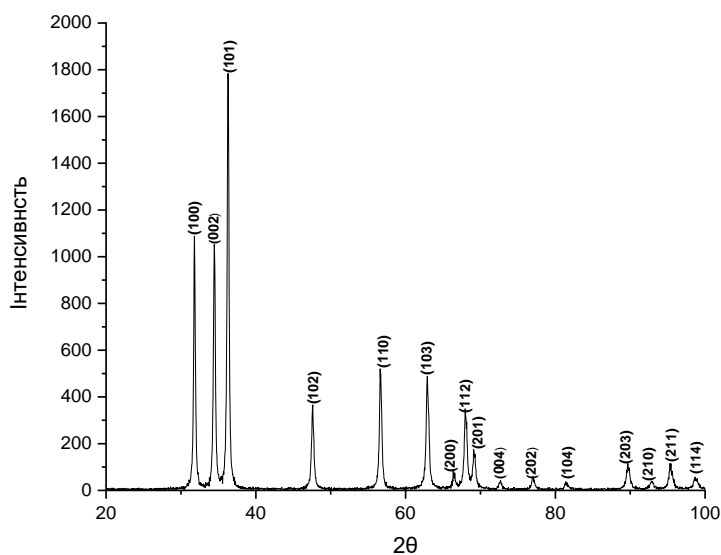


Рисунок 3.2 – Кристалограма синтезованого зразку цинк(ІІ) оксиду.

Як видно на кристалограмі синтезованого зразку цинк(II) оксиду він містить усі найбільші площини гексагональної сингонії вюрциту, згідно стандартної картки 00-036-1451 International Centre for Diffraction Data.

Математичний обрахунок отриманих дифрактограм за формулою Шерера [74] дозволив встановити розмір кристалітів отриманого ZnO, який становить 26,7 нм.

3.2 Оптична ширина забороненої зони

Оптичну ширину забороненої зони розраховували згідно [73], використовуючи формулу Кубелка-Мунка.

Для визначення оптичної ширини забороненої зони 1 мг отриманого порошку цинк(II) оксиду диспергували в 4 дм³ дистильованої води під дією ультразвуку для утворення рівномірної суспензії, для якої знімали спектр поглинання, що представлений на Рис. 3.3 [76].

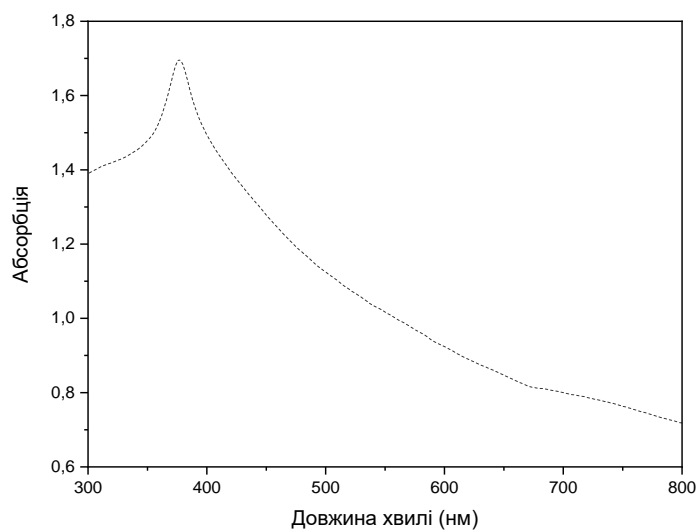


Рисунок 3.3 – Спектр поглинання суспензії синтезованого цинк(II) оксиду [76].

Отримані дані спектрофотометричного дослідження обраховували з використанням формули Кубелка-Мунка в середовищі Excel і будували залежність, що представлена на Рис. 3.4. Дані для побудови графіку наведені в Додатку А. Проведення дотичної до отриманої кривої дозволяє визначити оптичну ширину забороненої зони [76].

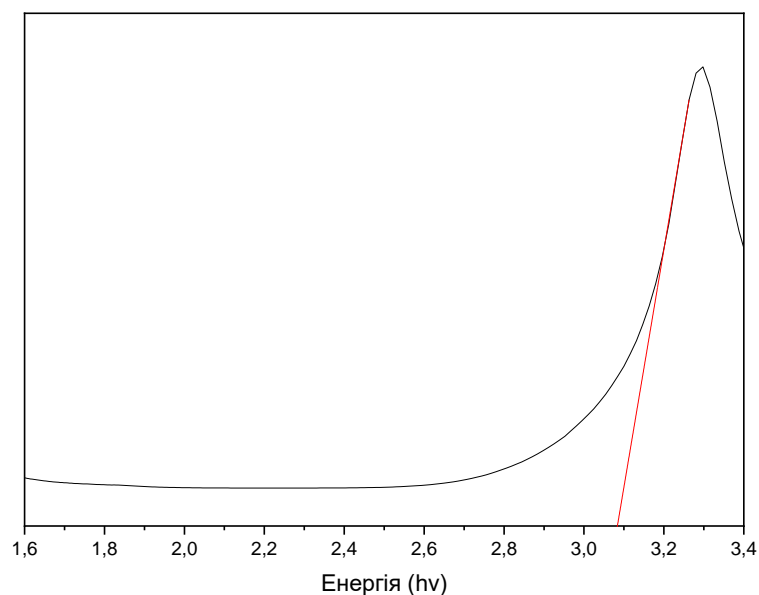


Рисунок 3.4 – Оптична ширина забороненої зони синтезованого цинк(II) оксиду [76].

З даних Рис. 3.4 можна констатувати, що оптична ширина забороненої зони отриманого порошку становить [76].

3.3 Скануюча електронна мікроскопія

Отримані СЕМ-зображення представлені на Рис. 3.5, з яких видно, що часточки синтезованих зразків мають форму пластівців, що легко агломеруються в агрегати різного розміру і складної форми. Однак на електронному зображенні також видно, що поодинокі відокремлені частинки мають розмір менший за 0,1 мкм (100 нм), тобто знаходяться в нанометровому діапазоні [76].

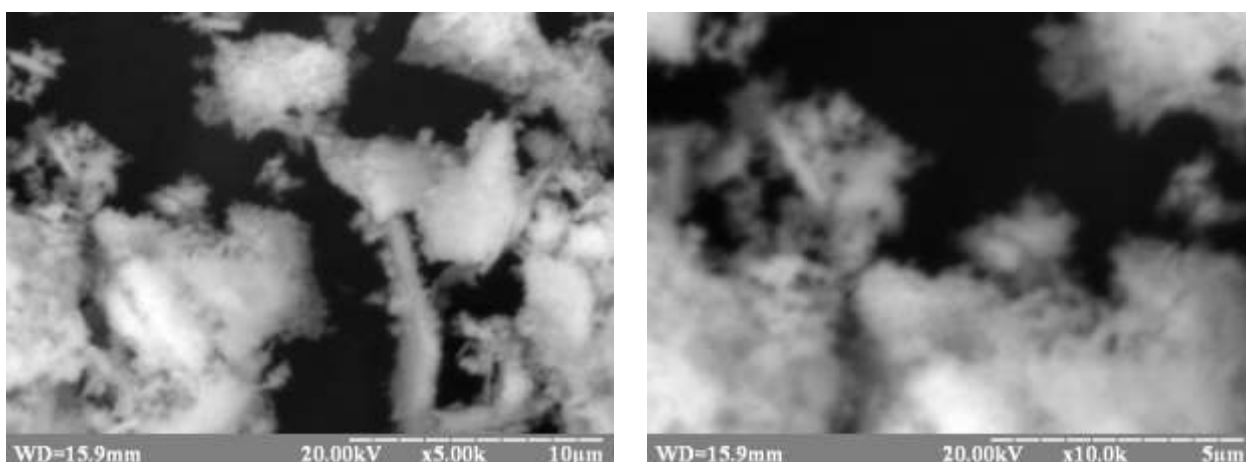


Рисунок 3.5 – СЕМ-зображення отриманого цинк(II) оксиду [76].

3.4 Низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту

На Рис.3.6 представлена ізотерма низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на отриманому зразку цинк(II) оксиду. Вона належить до типу III, за класифікацією ізотерм адсорбції Брунауера. Ізотерми типу III відповідають випадкам, коли енергія, що виділяється при утворенні моношару мало відрізняється від енергії полішарової адсорбції, а сили притягування між адсорбованими молекулами та поверхнею адсорбенту менші ніж сили взаємодії між адсорбованими молекулами.

На отриманій ізотермі не чітко, але видно петлю гистерезиса, яка розпочинається близько 0, а закінчується біля 1,0, що характерно для мезопоруватих адсорбентів.

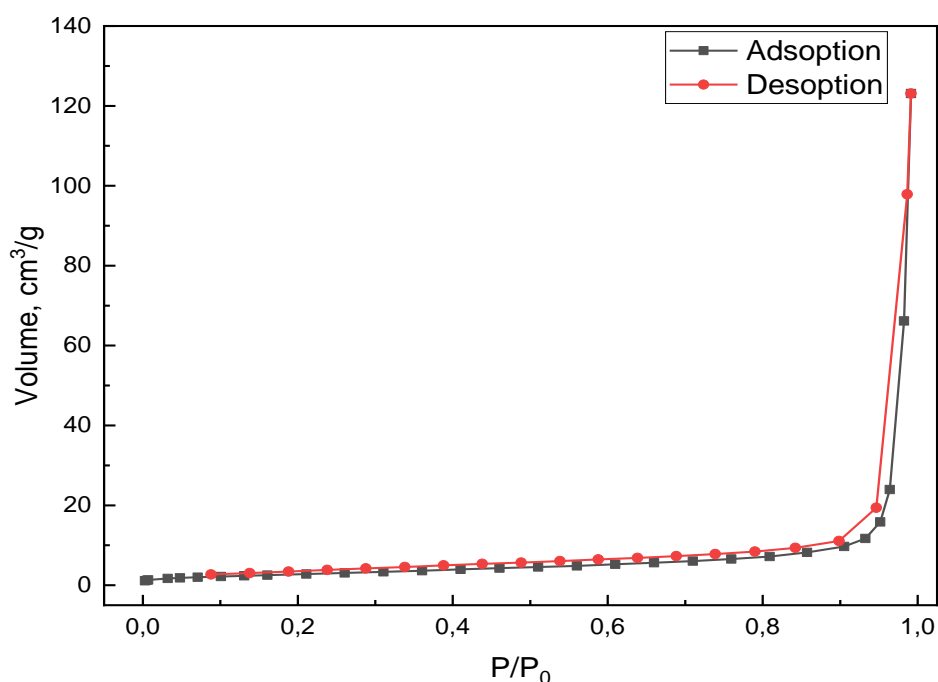


Рисунок 3.6 – Ізотерма низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту синтезованим зразком цинк(II) оксиду.

Структурно-адсорбційні характеристики синтезованого зразку цинк(II) оксиду представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Структурно-адсорбційні характеристики синтезованого цинк(II) оксиду

$S_{\text{nut}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мікропор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$
22	0,13	0,06	3

Як видно з табл.3.1. синтезований зразок цинк(II) оксиду має дуже невелику площу поверхні, внаслідок чого його сумарна поруватість та об'єм мікропор також

дуже незначні. Ці дані підтверджують, що отриманий ZnO є добре закристалізованим непоруватим матеріалом. Знайдений середній діаметр пор у 3 нм пояснює наявність петлі гистерезису на вихідній ізотермі (див. Рис.3.6).

3.5 Фотокаталітичне розкладання барвників в статичних умовах

3.5.1 Конго червоний

Для досліджень фотокаталітичної активності синтезованих зразків по відношенню до конго червоного використовували три різні вихідні концентрації цього барвника: 8,0; 25,0 та 50,0 мг/дм³.

Суспензію фотокаталізатора у розчині досліджуваного барвника спочатку піддавали дії ультразвуку (протягом 1,0; 2,5 та 5,0 хв); потім залишали для адсорбції з перемішуванням впродовж 5,0 хв (в половині експериментів цю стадію виключали). Наприкінці експерименту досліджувані суспензії піддавали УФ-опроміненню за допомогою лампи потужністю 24 Вт з довжиною хвилі 254 нм продовж різних проміжків часу: від 1,0 до 15,0 хвилин. Потім суспензії відфільтровували через шприцевий мембранний фільтр. Отримані експериментальні дані у вигляді таблиць наведені в Додатку Б, а у вигляді гістограм – на Рис. 3.7; 3.8 та 3.9.

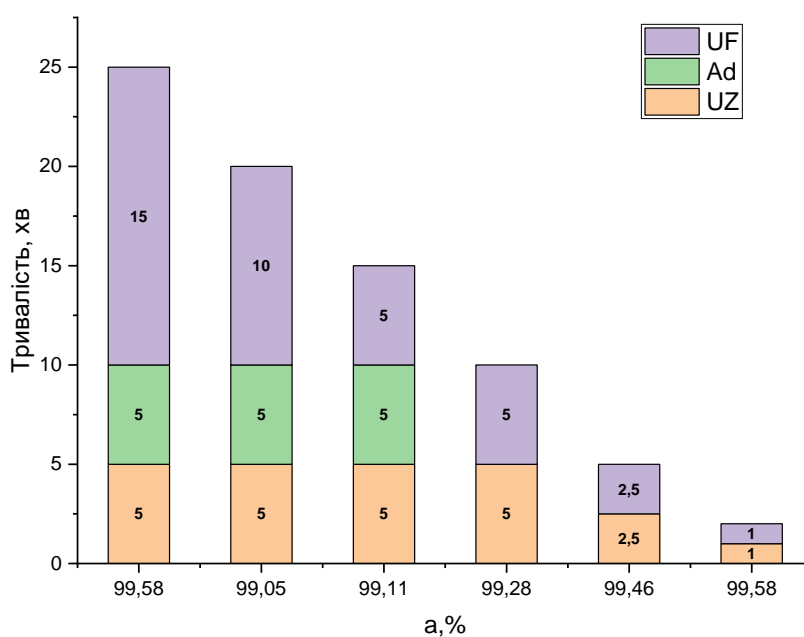


Рисунок 3.7 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного ($C_0=8$ мг/дм³) в залежності від організації процесу [77].

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.7, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 8 мг/дм³ піддається знебарвленню майже повністю (на 99 %), незалежно від способу організації процесу. Тобто ступінь розкладання конго червоного залишається однаково високим і не залежить від комбінації стадій

каталітичного процесу та їх тривалості [77]. Це свідчить про велику спорідненість синтезованого матеріалу до барвників аніонного типу, яким є конго червоний.

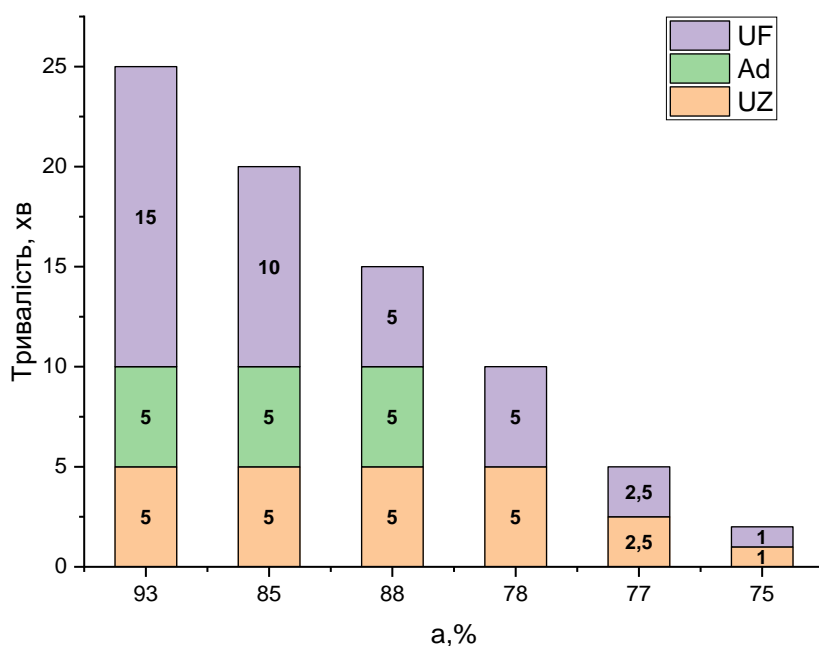


Рисунок 3.8 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного ($C_0=25$ мг/дм³) в залежності від організації процесу [73].

Як видно з гістограми, представленої на Рис. 3.8, при підвищенні вихідної концентрації конго червоного до $C_0=25$ мг/дм³ ступінь його розкладання у досліджуваних умовах починає залежати від загальної тривалості фотокаталітичного процесу, а також від тривалості його окремих стадій. Наприклад, коротка організація процесу (1 хвилина ультразвукової обробки та 1 хвилина ультрафіолетового опромінення без проміжного перемішування) призводить до ступеня знебарвлення конго червоного на 74%, що свідчить про дуже високу активність синтезованого фотокаталізатора цинк(II) оксиду. Найвищий ступінь видалення конго червоного (93%) спостерігається за такої організації процесу: 5,0 хвилин ультразвукової обробки; 5,0 хвилин перемішування без опромінення; 15,0хвилин освітлення ультрафіолетовою лампою потужністю 24 Вт і довжиною хвилі 254 нм (див. Рис.3.8) [73].

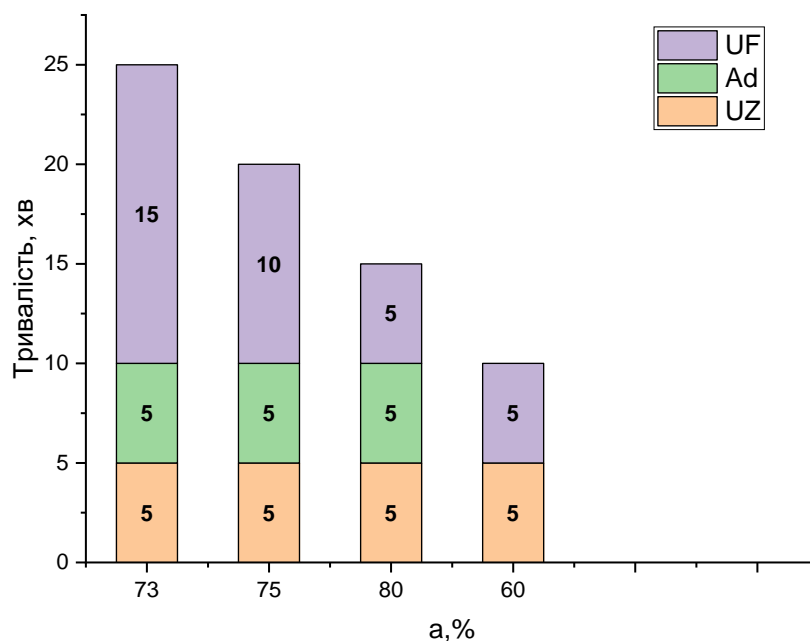


Рисунок 3.9 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного ($C_0=50$ мг/дм³) в залежності від організації процесу.

Як видно з гістограми, представленої на Рис. 3.9, ступінь видалення конго червоного, як і при концентрації 25 мг/дм³, безпосередньо залежить від загальної тривалості фотокаталітичного процесу, а також від тривалості його окремих стадій. Так, при організації процесу з 5-ти хвилинною ультразвуковою обробкою та 5-ти хвилинним ультрафіолетовим опроміненням без проміжного перемішування досягається ступінь деградації конго червоного не вище 60%. Найбільший ступінь знебарвлення цього барвника у 80% спостерігається при такій організації процесу: 5,0 хвилин ультразвукової обробки; 5,0 хвилин перемішування без опромінення; 5,0 хвилин освітлення ультрафіолетовою лампою потужністю 24 Вт і довжиною хвилі 254 нм.

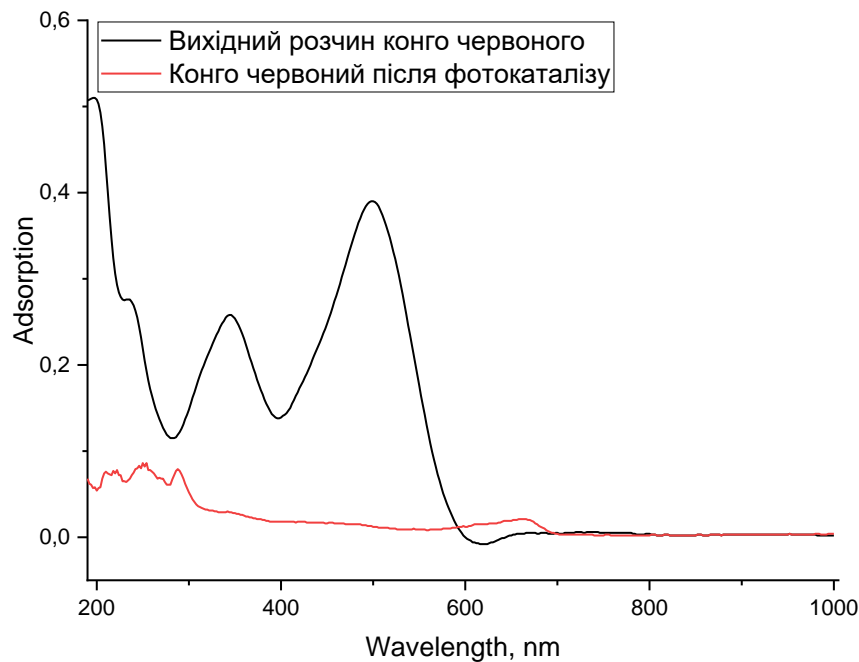


Рисунок 3.10 – Спектр поглинання конго червоного до та після фотокаталітичного процесу в статичних умовах.

3.5.2 Метилловий синій

Для досліджень фотокаталітичної активності синтезованих зразків по відношенню до метилового синього використовували дві різні концентрації цього барвника: 8,0 та 15,0 мг/дм³.

Суспензію фотокаталізатора у розчині досліджуваного барвника спочатку піддавали дії ультразвуку (протягом 1,0; 2,5 та 5,0 хв); потім залишали для адсорбції з перемішуванням впродовж 5,0 хв (в половині експериментів цю стадію виключали). Наприкінці експерименту досліджувані суспензії піддавали УФ-опроміненню за допомогою лампи потужністю 24 Вт з довжиною хвилі 254 нм продовж різних проміжків часу: від 1,0 до 15,0 хвилин. Потім суспензії відфільтровували через шприцевий мембранний фільтр і вимірювали залишкову концентрацію барвника, як описано в пункті 2.2. Отримані експериментальні дані у вигляді таблиць наведені в Додатку В, а у вигляді гістограм – на Рис. 3.11 та 3.12.

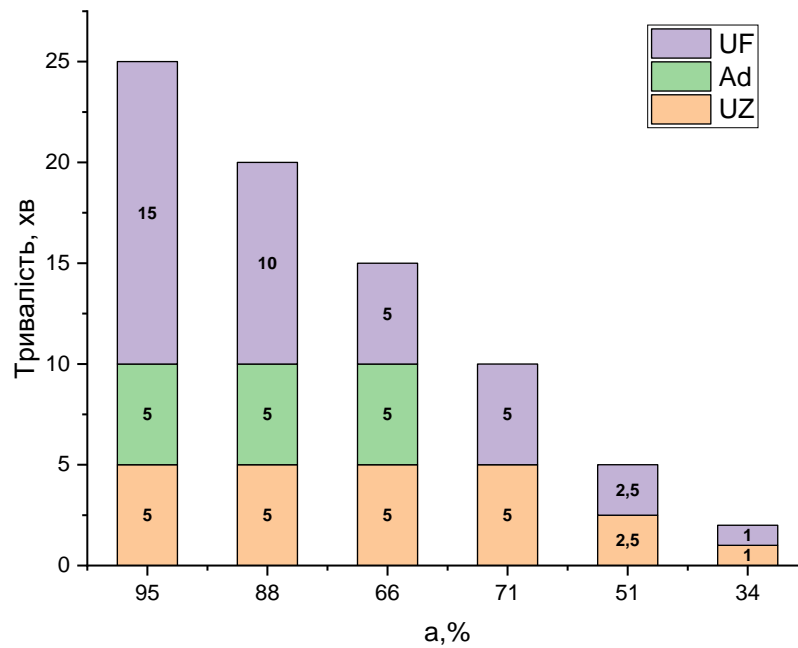


Рисунок 3.11 – Ступінь фотокаталітичного розкладання метилового синього ($C_0 = 8,0$ мг/дм³) в залежності від організації процесу [77].

Як видно з гістограми, що зображена на Рис. 3.11, ступінь видалення метилового синього дослідженим фотокаталізатором на пряму залежить від загальної тривалості фотокаталітичного процесу, а також від тривалості його окремих стадій. Найвищий ступінь розкладання метилового синього (96 %) спостерігається при такій організації процесу: 5,0 хв ультразвукової обробки; 5,0 хвилин перемішування без опромінення; 15,0 хвилин освітлення ультрафіолетовою лампою потужністю 24 Вт і довжиною хвилі 254 нм.

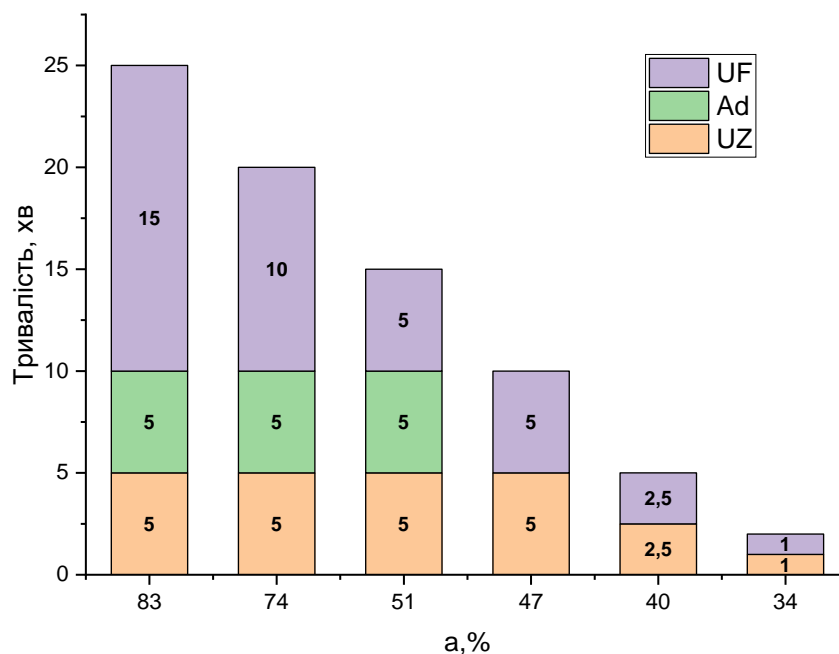


Рисунок 3.12 – Ступінь фотокаталітичного розкладання метилового синього ($C_0 = 15,0$ мг/дм³) в залежності від організації процесу [78].

З гістограми, що представлена на Рис. 3.12 видно, що кількість стадій та тривалість кожної з них впливає на загальну ефективність фотокаталітичного процесу розкладання метилового синього. Цікаво, що навіть при 2,5-хвилинній обробці ультразвуком з наступним 2,5-хвилинним опроміненням ультрафіолетом досягається 40%-вий ступінь фотокаталітичного розкладання дослідженого барвника. Найвищий ступінь фотокаталітичного розкладання (83 %) був досягнутий після послідовної 5-ти хвилинної обробки ультразвуком, 5-ти хвилинного перемішування на магнітній мішалці та 15-хвилинному ультрафіолетовому опроміненні [78].

3.5.3 Метилловий зелений

Для досліджень фотокаталітичної активності синтезованих зразків по відношенню до метилового зеленого використовували дві різні концентрації цього барвника: 8,0 та 15,0 мг/дм³.

Суспензію фотокаталізатора у розчині досліджуваного барвника спочатку піддавали дії ультразвуку (протягом 1,0; 2,5 та 5,0 хв); потім залишали для адсорбції з перемішуванням впродовж 5,0 хв (в половині експериментів цю стадію виключали), після чого досліджувані суспензії опромінювали УФ- лампою потужністю 24 Вт з довжиною хвилі 254 нм продовж різних проміжків часу: від 1,0 до 60,0 хвилин. Потім суспензії відфільтровували через шприцевий мембранний фільтр і встановлювали залишкову концентрацію барвника, як описано в пункті 2.2. Отримані експериментальні дані у вигляді таблиць наведені в Додатку Г, а у вигляді гістограм – на Рис. 3.13 та 3.14.

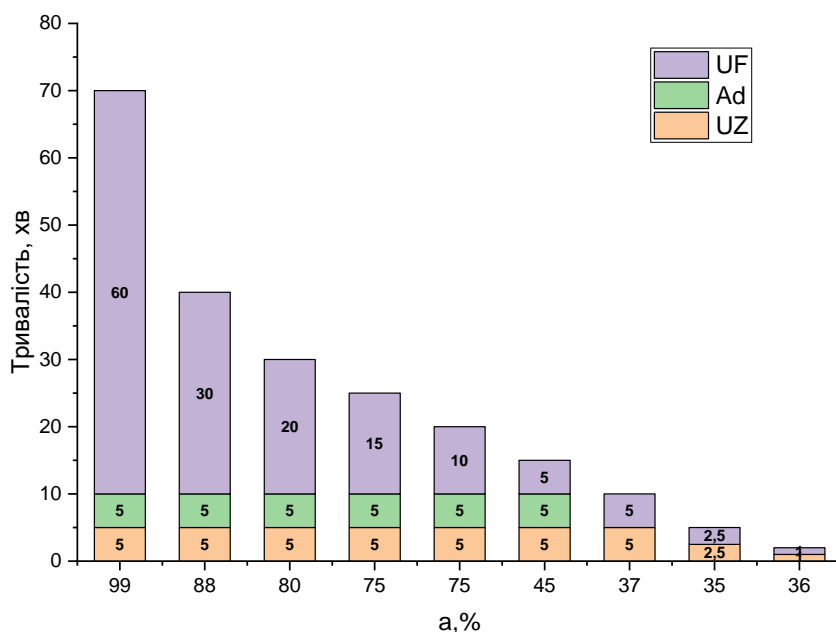


Рисунок 3.13 – Ступінь фотокаталітичного розкладання метилового зеленого, ($C_0 = 8,0$ мг/дм³) в залежності від організації процесу [79].

З гістограми на Рис. 3.13, видно, що метиловий зелений показав найкращий результат при: 5 хв ультразвукової обробки, 5 хв адсорбції, 60 хв ультрафіолетового опромінення. На цій гістограмі також видно, що для розкладання барвника метиленового зеленого вихідної концентрації 8,0 мг/дм³ необхідне більш тривала ультрафіолетове опромінення ніж для метилового синього такої ж концентрації (див. Рис. 3.11 та 3.12) [79].

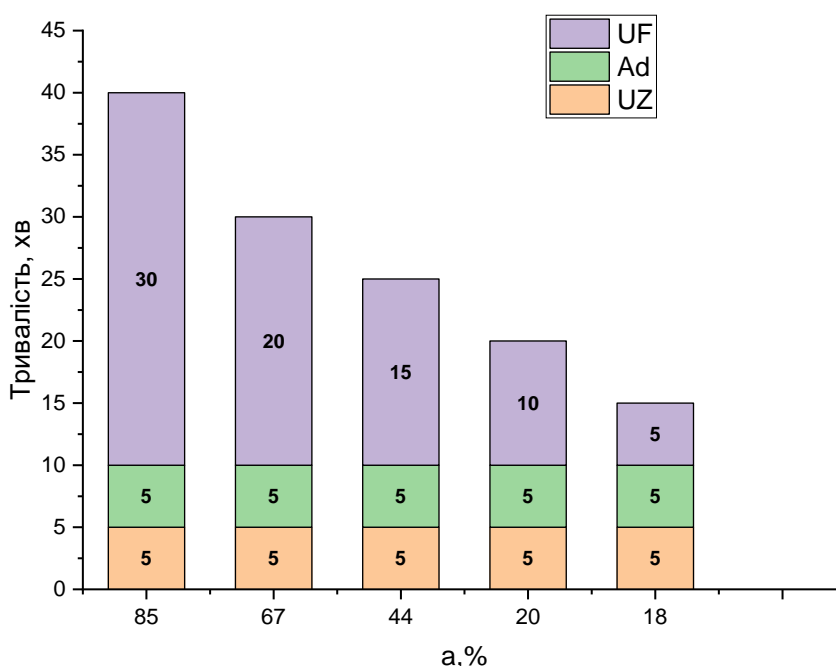


Рисунок 3.14 – Ступінь фотокаталітичного розкладання метилового зеленого, ($C_0 = 15,0 \text{ мг/дм}^3$) в залежності від організації процесу.

З гістограми на Рис. 3.14, видно, що метиловий зелений вихідної концентрації 15 мг/дм^3 не піддається повній фотокаталітичній деструкції, і навіть 30-ти хвилинне його опромінення ультрафіолетом (після 5 хв ультразвуку і 5 хв перемішування) не призводить до ступеня вилучення вище 85 %.

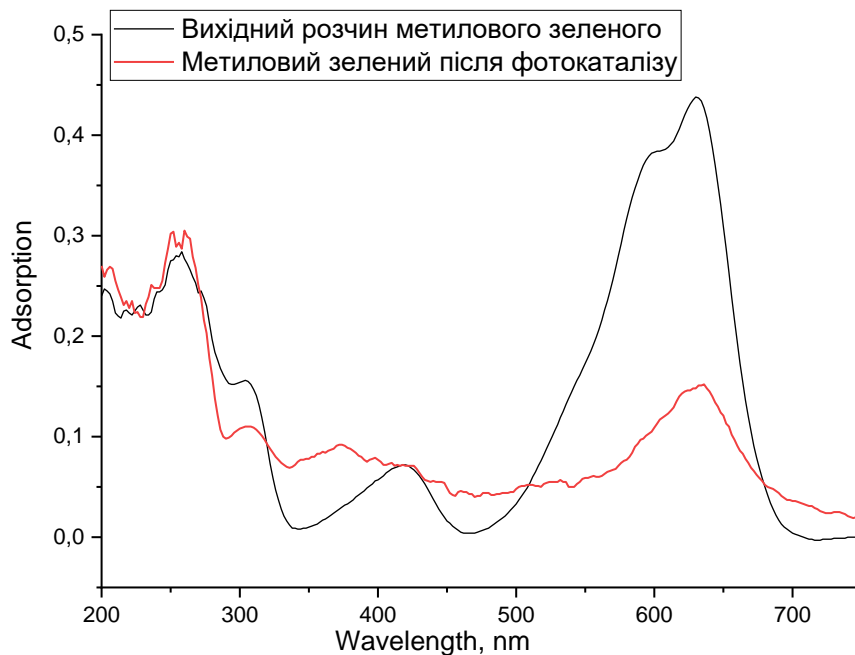


Рисунок 3.15 – Спектр поглинання метилового зеленого до та після фотокаталітичного процесу в статичних умовах.

3.5.4 рН робочих розчинів

Метою даного експерименту було відстежування рН робочих розчинів досліджуваних барвників (конго червоного, метиленового синього та метилового зеленого) під час стандартної процедури лабораторного фотокаталітичного процесу у присутності та за відсутності фотокаталізатора цинк(II) оксиду.

Стандартна процедура лабораторного фотокаталітичного процесу складалась із наступних стадій: 1) диспергування наважки фотокаталізатора в досліджуваному розчині барвника на ультразвуковій бані за кімнатної температури протягом 5 хвилин; 2) перемішування на магнітній мішалці за кімнатної температури протягом 5 хвилин; 3) опромінювання ультрафіолетом потужністю 24 Вт за кімнатної температури протягом 10 хвилин.

Результати цього дослідження представлені на Рис. 3.16; 3.17 та 3.18.

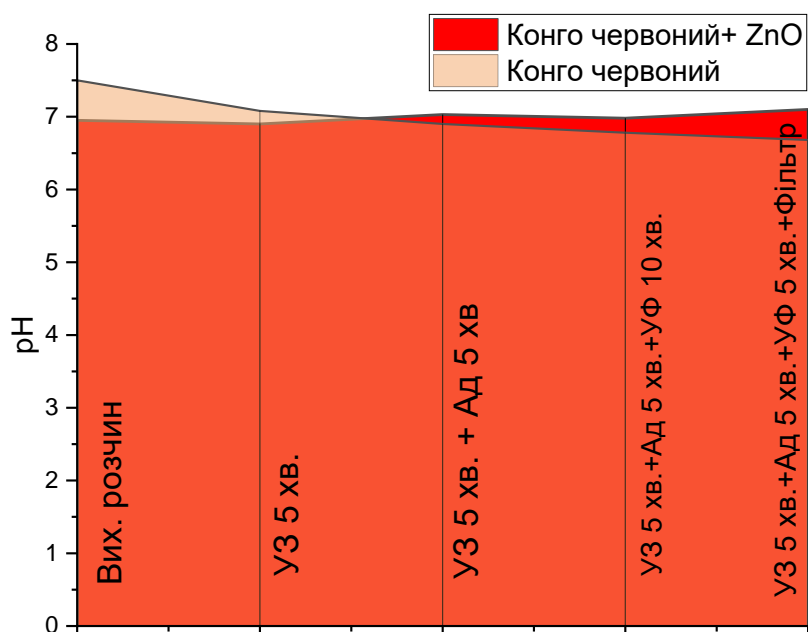


Рисунок 3.16 – Зміна рН підчас проведення процесу фотокаталітичного розкладання конго червоного без фотокаталізатора та у його присутності [80].

рН вихідного розчину конго червоного становить ~7,5; після ультразвукової обробки та перемішування на магнітній мішалці рН знижується до ~7,0, а от обробка ультрафіолетом протягом 10 хвилин призводить до зниження рН до значення ~6,5. У присутності фотокаталізатора цинк(II) оксиду рН водного розчину дослідженого барвника змінюється іншим чином. Після ультразвукового диспергування порошку фотокаталізатора з барвником рН його розчину майже не змінюється; подальше перемішування на магнітній мішалці сприяє зміщенню рН в лужну область, а ультрафіолетова обробка з подальшим фільтруванням призводять до збереження рН в діапазоні 7,1-7,2 [80].

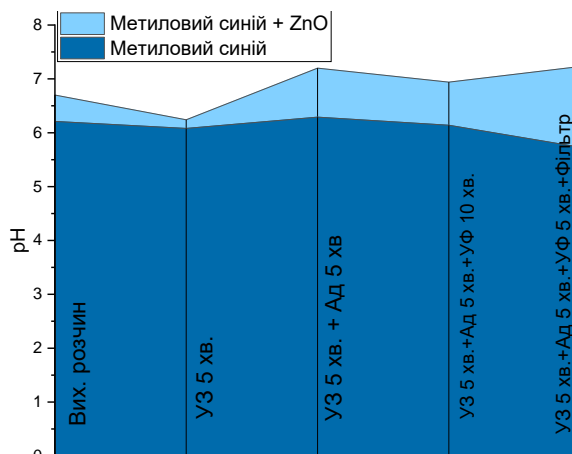


Рисунок 3.17 – Зміна рН підчас проведення процесу фотокаталітичного розкладання метилового синього без фотокаталізатора та у його присутності [81].

рН вихідного розчину метилового блакитного становить ~6,2; після ультразвукової обробки та перемішування на магнітній мішалці рН майже не змінюється, а от обробка ультрафіолетом протягом 10 хвилин призводить до помітного зниження рН. У присутності фотокаталізатора цинк(ІІ) оксиду рН водного розчину дослідженого барвника змінюється іншим чином. Після ультразвукового перемішування порошку фотокаталізатора з барвником рН його розчину зміщується від рН 6,7 до 6,2; подальше перемішування на магнітній мішалці сприяє зміщенню рН в лужну область (7,2), а ультрафіолетова обробка з подальшим фільтруванням призводять до збереження рН в діапазоні 7,1-7,2 [81].

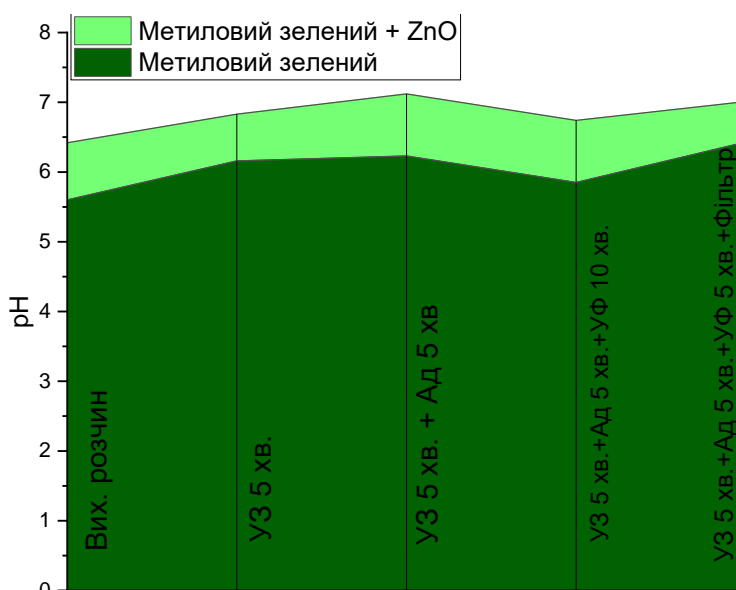


Рисунок 3.18 – Зміна рН підчас проведення процесу фотокаталітичного розкладання метилового зеленого без фотокаталізатора та у його присутності [79].

pH вихідного розчину метилового зеленого становить $\sim 5,6$; після ультразвукової обробки та перемішування на магнітній мішалці pH становить $\sim 6,2$, а от обробка ультрафіолетом протягом 10 хвилин призводить до зниження pH до значення 5,9. У присутності фотокаталізатора цинк(II) оксиду pH водного розчину дослідженого барвника змінюється іншим чином. Після ультразвукового перемішування порошку фотокаталізатора з барвником pH його розчину зміщується від pH 6,4 до 6,8; подальше перемішування на магнітній мішалці сприяє зміщенню pH в лужну область (7,1), а ультрафіолетова обробка з подальшим фільтруванням призводять до збереження pH в області значень pH близько 7,0 [79].

Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про високу фотокаталітичну активність синтезованого зразка цинк(II) оксиду по відношенню до барвників як аніонного так і катіонного типів, а також про майже відсутню залежність від організації фотокаталічного процесу в статичних умовах для аніонних барвників та дуже сильну залежність для катіонних барвників. Причому отриманий ZnO показує високу спорідненість до аніонного типу барвників, що, на нашу думку, відбувається завдяки присутності на поверхні синтезованого зразку достатньої кількості аніонообмінних центрів. Спостереження pH протягом кожної стадії модельного фотокаталітичного процесу показує підкислення розчину барвників конго червоного та метилового синього без фотокаталізатора та підлучення при реалізації цього ж процесу у присутності наважки фотокаталізатора ZnO. Для метилового зеленого pH з і без фотокаталізатора змінювався однаково, але його значення відрізнялись на 0,5-0,6 одиниць pH на кожній із стадій.

3.6 Фотокаталітичне розкладання барвників в динамічних умовах

3.6.1 Конго червоний

Для досліджень фотокаталітичної активності синтезованого зразка по відношенню до конго червоного в динамічних умовах використовували концентрацію цього барвника 25 мг/дм^3 .

Суспензію фотокаталізатора у невеликому об'ємі розчину досліджуваного барвника спочатку піддавали дії ультразвуку впродовж 5 хвилин. Отриману суспензію кількісно переносили у посудину ємністю 5 дм^3 до загального об'єму розчину барвника. Після чого вмикали насос для перекачування розчину та через 20 хвилин вмикали УФ-лампу. Проби відбирали після 10, 30, 50, 60, 90, 120 хвилин від початку процесу. Потім суспензію відфільтровували через шприцевий мембранний фільтр та визначали залишкову концентрацію барвника. Отримані експериментальні дані у вигляді таблиць наведені в Додатку Д, а у вигляді гістограм – на Рис. 3.19; 3.20; 3.21; 3.22.

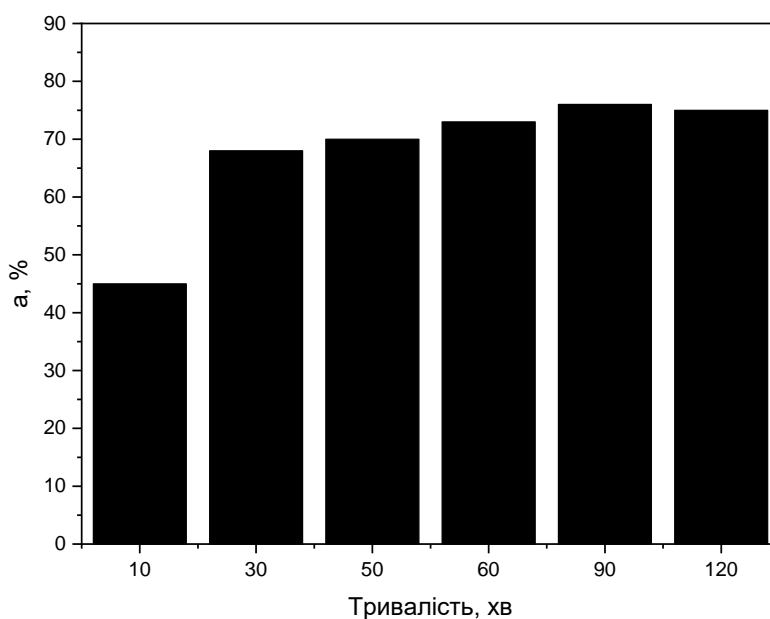


Рисунок 3.19 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного, ($C_0 = 25,0 \text{ мг/дм}^3$) в динамічних умовах з наважкою ZnO масою $0,2 \text{ г}$.

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.19, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм^3 об'ємом 3 дм^3 піддається знебарвленню до 75% при тривалості процесу опромінення ультрафіолетом впродовж 120 хв та наважці

цинк(II) оксиду 0,2 г. В перші 10 хвилин розчин знебарвлюється до 45%, а от в наступні 40 хвилин досягає 70% знебарвлення розчину.

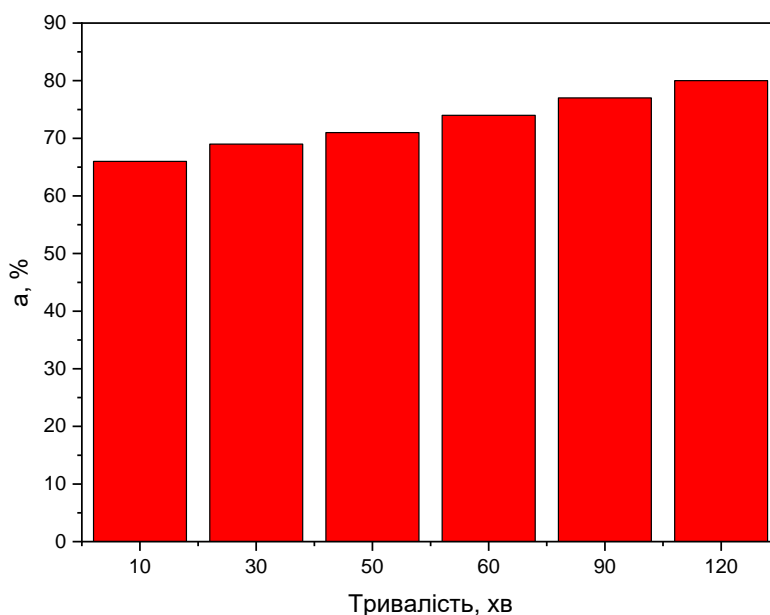


Рисунок 3.20 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного, ($C_0 = 25,0$ мг/дм³) в динамічних умовах з наважкою ZnO масою 0,4 г.

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.20, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм³ об'ємом 3 дм³ піддається знебарвленню лише до 80% при тривалості процесу опромінення ультрафіолетом впродовж 120 хв та наважці цинк(II) оксиду 0,4 г. В перші 10 хвилин розчин знебарвлюється тільки на 65%, на відміну від попереднього експерименту.

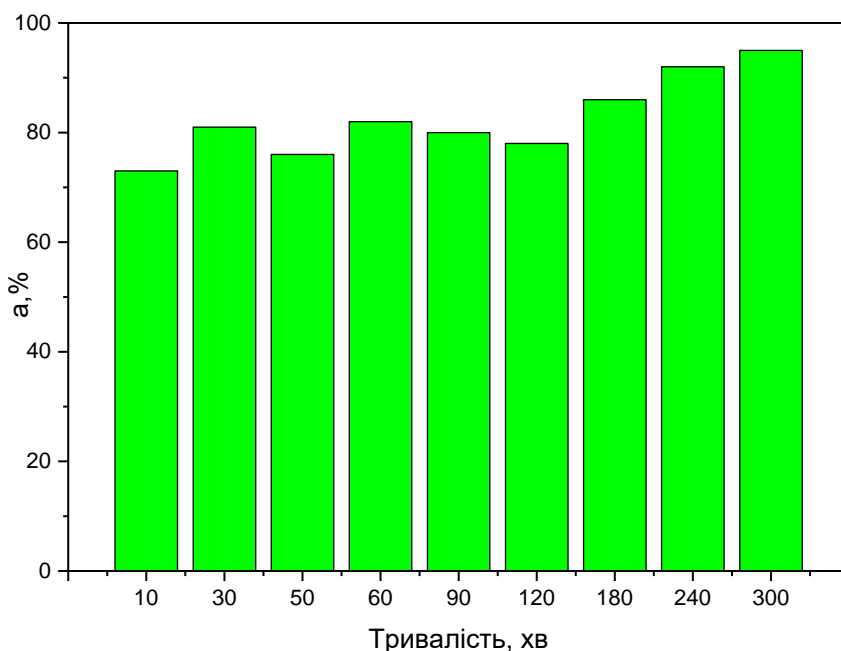


Рисунок 3.21 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного, ($C_0 = 25,0$ мг/дм³) в динамічних умовах з наважкою ZnO масою 0,6 г.

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.21, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм³ об'ємом 3 дм³ піддається знебарвленню лише до 77% при тривалості процесу опромінення ультрафіолетом впродовж 120 хв та наважці цинк(II) оксиду 0,6 г. Але при продовженні процесу до 300 хвилин ступінь знебарвлення досягає 95%.

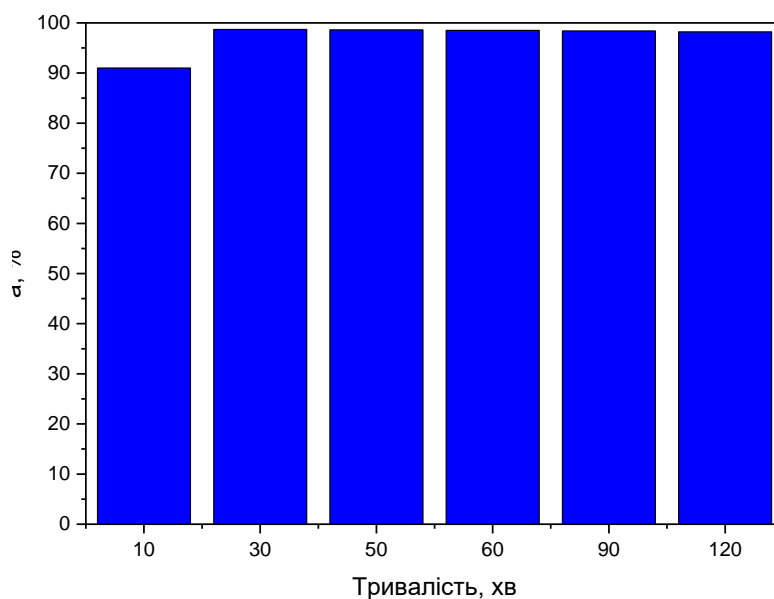


Рисунок 3.22 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного, ($C_0 = 25,0$ мг/дм³) в динамічних умовах з наважкою ZnO масою 2,0 г.

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.22, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм³ об'ємом 3 дм³ піддається знебарвленню майже повністю (на 98%) при тривалості процесу опромінення ультрафіолетом впродовж 120 хв та наважці цинк(II) оксиду 2,0 г. За перші 10 хвилин ступінь вилучення становить 90%, а з продовженням процесу зростає до 98% та залишається постійним.

Сумарна порівняльна гістограма ступеня фото каталітичного розкладання конго червоного в динамічних умовах у присутності різної маси досліджуваного фотокаталізатора наведено на Рис. 3.21.

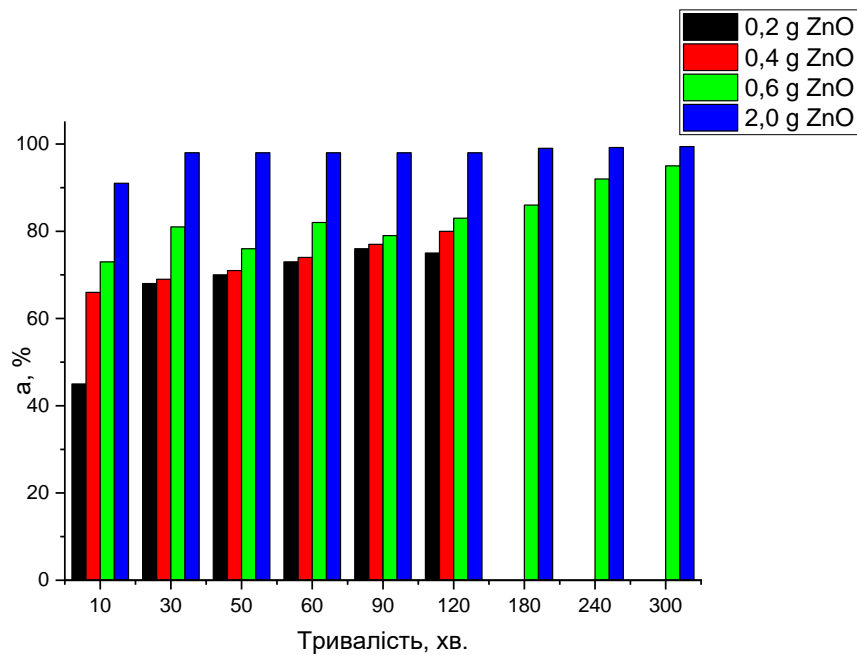


Рисунок 3.23 – Порівняння ступеня фотокаталітичного розкладання конго червоного ($C_0 = 25,0 \text{ мг/дм}^3$) в динамічних умовах з різними наважками ZnO.

Як видно на гістограмі 3.23 ефективність фотокаталітичного процесу в динамічних умовах дуже сильно залежить від кількості доданого фотокаталізатора, але не сильно залежить від тривалості процесу. В результаті проведеного експериментального дослідження було встановлено оптимальні тривалість процесу та дозу фотокаталізатору, як це показано на Рис. 3.24 і 3.25.

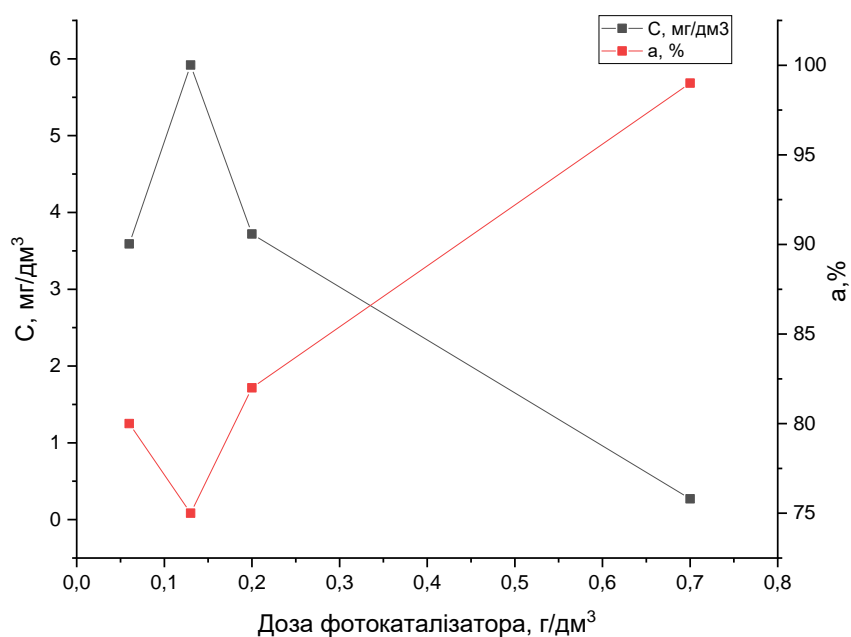


Рисунок 3.24 – Визначення оптимальної дози фотокаталізатора.

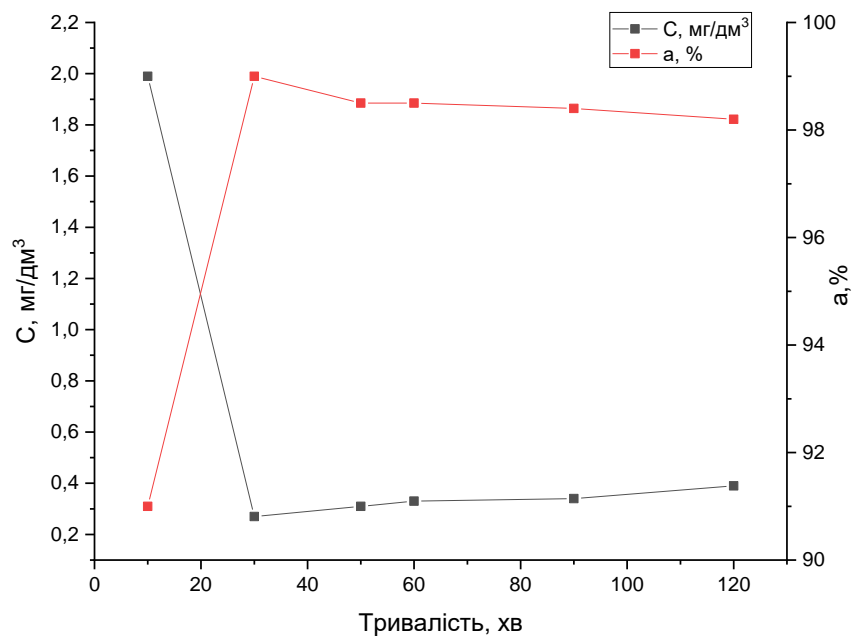


Рисунок 3.25 – Визначення оптимального часу для процесу деградації барвника в присутності фотокаталізатора.

3.6.2 pH робочих розчинів

Метою даного експерименту було відстежування pH робочих розчинів досліджуваного барвника конго червоного під час лабораторного фотокаталітичного процесу в динамічних умовах у присутності фотокаталізатора цинк(II) оксиду.

Результати цього дослідження наведені на Рис. 3.26.

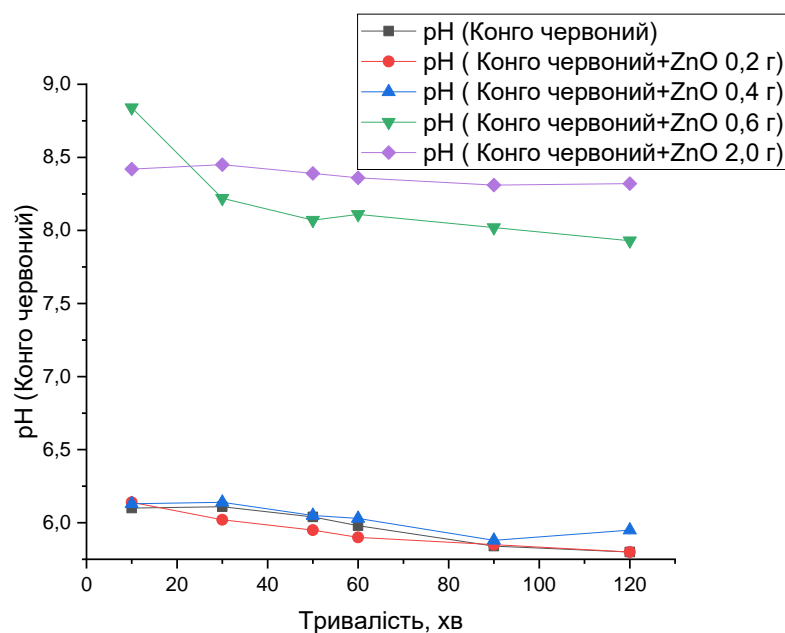


Рисунок 3.26 – pH підчас проведення процесу фотокаталітичного розкладання конго червоного без фотокаталізатора та у присутності різної його маси.

pH суспензії цинк(II) оксиду масою 0,2 та 0,4 г у розчині барвника конго червоного після ультразвукової обробки становить ~6,0 як і pH чистого барвника. Зниження pH до ~5,8 спостерігається після 90 хвилин з моменту початку експерименту. Дане зниження спостерігається як і для чистого розчину барвника, так і у присутності фотокаталізатора цинк(II) оксиду. Після наступних 30 хвилин експерименту в розчині барвника без та з фотокаталізатором масою 0,2 pH знижується до 5,7, а от в суміші з цинк(II) оксидом масою 0,4 збільшується до 5,9. Для наважок 0,2 та 0,4 г спостерігається однакова тенденція змінювання pH, що ідентична зміні pH вихідного розчину барвника за такої ж організації процесу але без фотокаталізатора.

При наважці фотокаталізатора 0,6 та 2,0 г pH знаходиться в межах 8. За наважки цинк(II) оксиду масою 2,0 г pH в продовж всього процесу тривалістю 120 хвилин знаходиться в межах 8,42-8,32. Наважка цинк(II) оксиду 0,6 г в перші 10 хвилин змінює pH до 8,24; через 50 хвилин pH змінюється на 8,07. По закінченню процесу pH становить 7,93.

Таким чином збільшення дози фотокаталізатора до 0,2 та 0,07 г/дм³ викликає суттєве (на ~2,0-2,8 одиниць pH) підлучення досліджуваного розчину барвника.

3.6.3 Відпрацювання цинк(II) оксиду

Для дослідження швидкості втрати фотокаталітичної активності синтезованого фотокаталізатора, тобто його «відпрацьовування» проводили наступні експерименти. При дослідженні конго червоного в динамічних умовах використовували концентрацію цього барвника у 25 мг/дм³.

Суспензію фотокаталізатора у невеликому об'ємі розчину досліджуваного барвника спочатку піддавали дії ультразвуку впродовж 5 хвилин. Отриману суспензію кількісно переносили у посудину ємністю 5 дм³ до загального об'єму розчину барвника. Після чого вмикали насос для перекачування розчину та через 20 хвилин вмикали УФ-лампу. Проби відбирали через кожні 5 хвилин впродовж 30 хвилин. Потім суспензію відфільтровували через шприцевий мембранний фільтр. Отримані експериментальні дані у вигляді таблиць наведені в Додатку Е, а у вигляді гістограм – на Рис. 3.27; 3.28; 3.29 та 3.30.

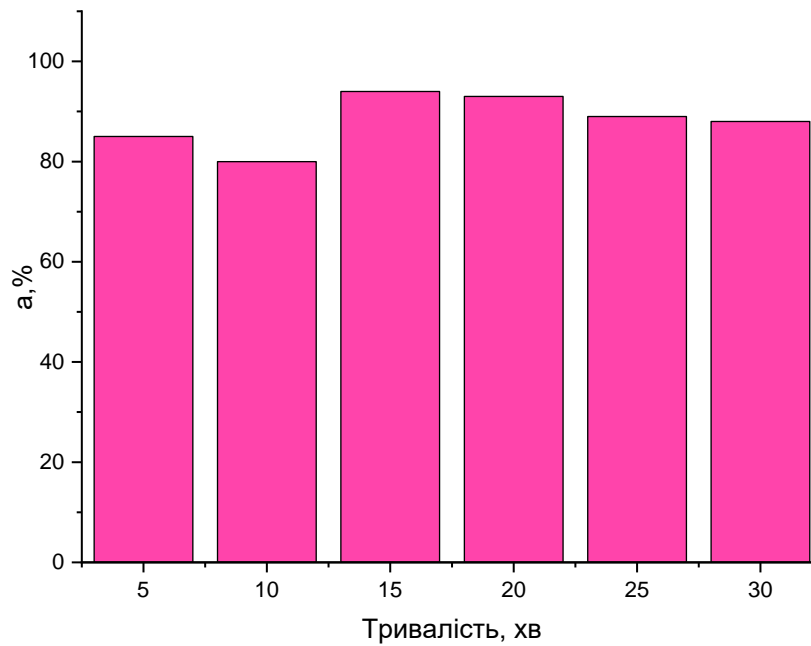


Рисунок 3.27 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного, ($C_0 = 25,0$ мг/дм³) в присутності чистого фотокаталізатора.

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.27, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм³ об'ємом 3 літри піддається знебарвленню до 90% при тривалості процесу опромінення ультрафіолетом впродовж 30 хв та наважці цинк(II) оксиду 2,0 г.

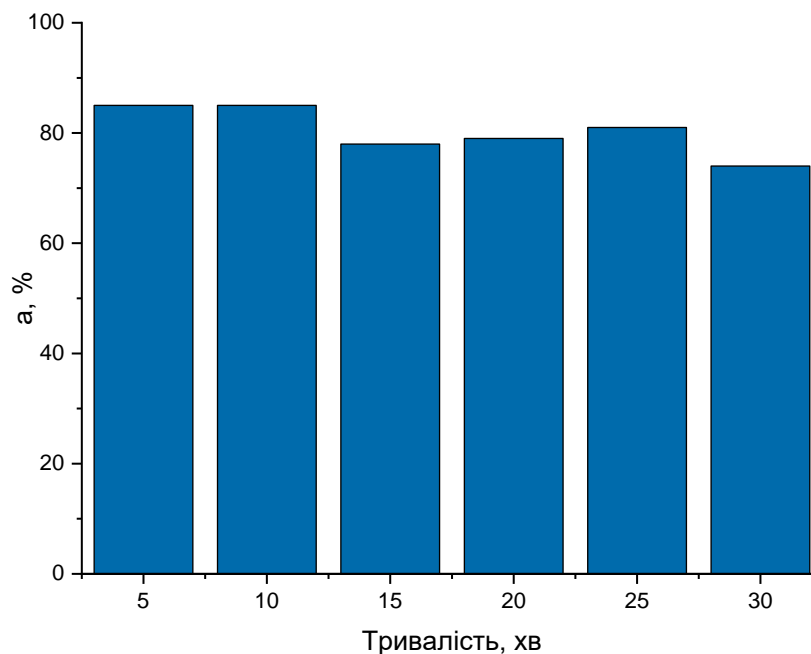


Рисунок 3.28 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного, ($C_0 = 25,0$ мг/дм³) в присутності відпрацьованого фотокаталізатора 1 раз.

Відпрацьований цинк(II) оксид перед повторною роботою відфільтровувався на вакуумному фільтрі та висушувався за температури 100 °С впродовж 3 годин. Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.28, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм³ об'ємом 3 літри піддається знебарвленню до ~80% при тривалості процесу опромінення ультрафіолетом впродовж 30 хв та наважці цинк(II) оксиду 1,9 г.

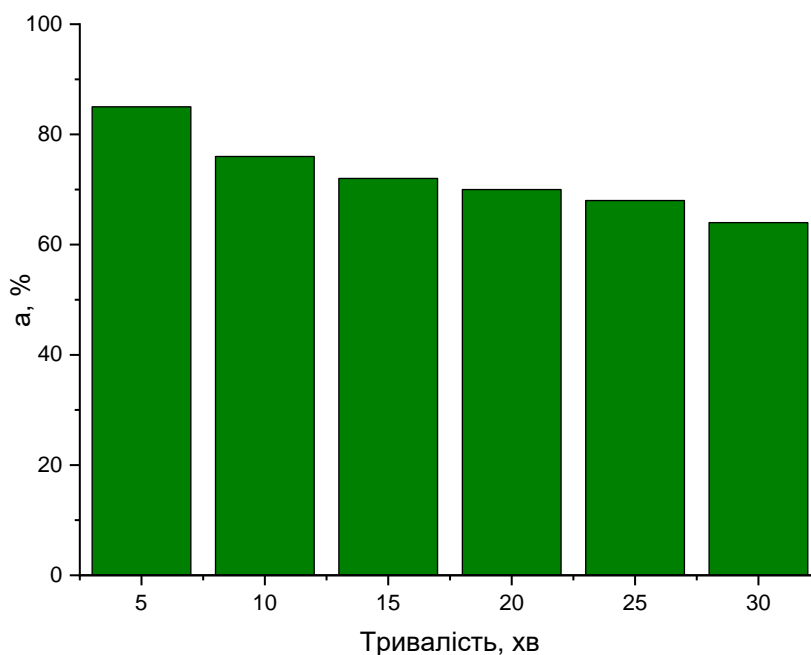


Рисунок 3.29 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного, ($C_0 = 25,0$ мг/дм³) в присутності відпрацьованого фотокаталізатора 2 раз.

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.29, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм³ об'ємом 2 літри піддається знебарвленню до ~ 80% при тривалості процесу опромінення ультрафіолетом впродовж 5 хв та наважці цинк(II) оксиду 1,33 г. При продовженні процесу ступінь знебарвлення падає.

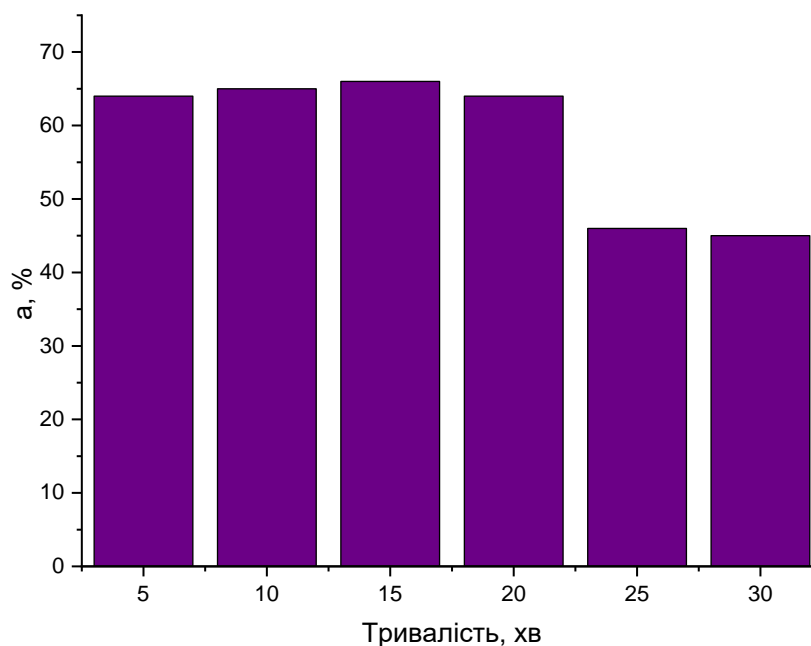


Рисунок 3.30 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного, ($C_0 = 25,0$ мг/дм³) в присутності відпрацьованого фотокаталізатора 3 раз.

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.30, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм³ об'ємом 1,4 літри піддається знебарвленню до ~60% при тривалості процесу опромінення ультрафіолетом впродовж 30 хв та наважці цинк(II) оксиду 0,91 г.

З отриманих результатів можна зробити висновок що представлений зразок цинк(II) оксиду синтезованого в лабораторії методом осадження можна використовувати повторно для очищення стічних вод від барвників.

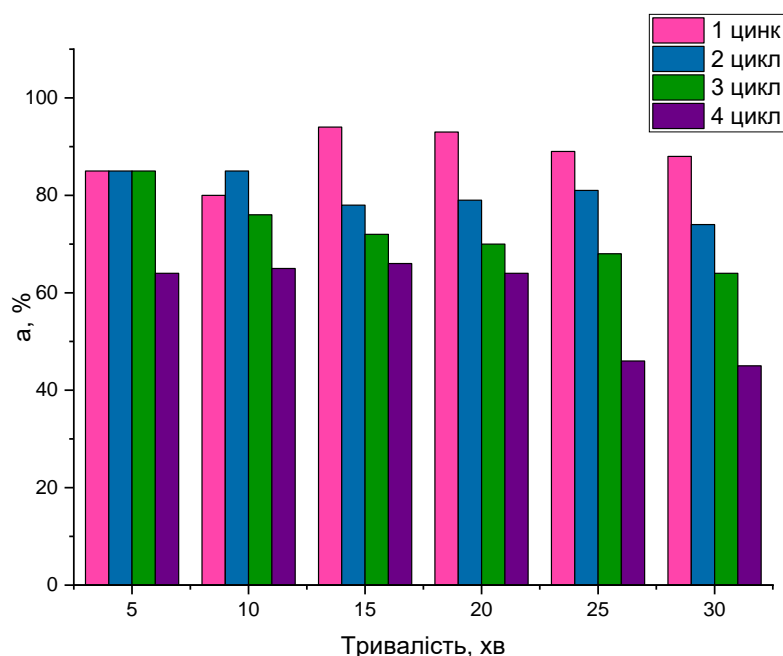


Рисунок 3.31 – Залежність фотокаталітичної активності цинк(II) оксиду від тривалості динамічного фотокаталітичного процесу при повторному використанні від 1 до 4 циклу для конго червоного ($C_0 = 25,0$ мг/дм³).

Як видно на гістограмі 3.31, фотокаталітична активність синтезованого і дослідженого зразка фотокаталізатора без регенерації (!) повільно знижується з кожним циклом, але, не дивлячись на це, залишається достатньо високою. Цікаво, що фотокаталітична активність в перші 5 хв експерименту в перші 3 цикли є однаковою, рівною 83%.

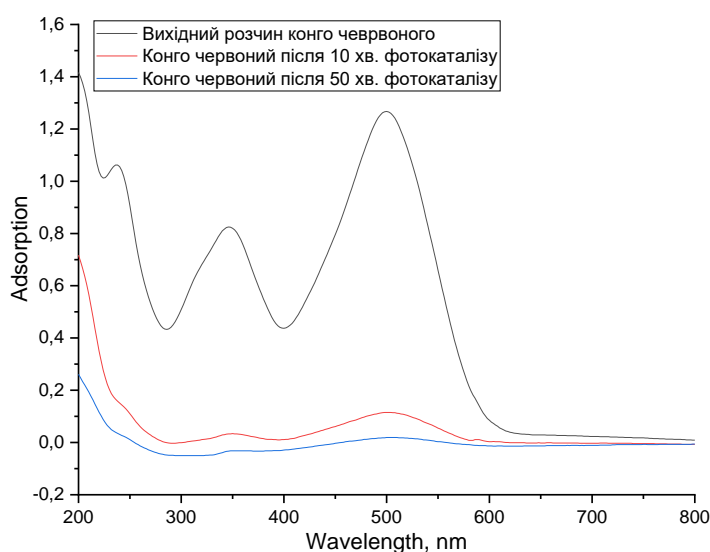


Рисунок 3.32 – Зміна спектр поглинання конго червоного до та після фотокаталітичного процесу в динамічних умовах.

3.6.4 Кисотно-основні властивості поверхні

Для дослідження розподілення поверхневих центрів за ступенем кислотності (кисотно-основними властивостями) застосовували метод Гаммета з використанням 13 індикаторів з різним значенням pK_a : в інтервалі від +0,80 до +12,8, перелік та характеристики яких представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Характеристики використаних кислотно-основних індикаторів

	Назва індикатора	pK_a	λ_{max} , нм
1	Кристалічний фіолетовий	+0,80	580

2	Бріліантовий зелений	+1,30	610
3	Метилловий оранжевий	+3,46	460
4	Бромфеноловий синій	+4,10	590
5	Метилловий червоний	+5,00	430
6	Хризоїдин	+5,50	448
7	Бромкрезоловий пурпурний	+6,40	540
8	п-Нітрофенол	+7,15	360
9	Бромтимоловий синій	+7,30	430
10	Тимоловий синій	+8,80	430
11	Пірокатехин	+9,45	274
12	Тропеолін 00	+12,00	440
13	Індигокармін	+12,8	610

На спектрофотометрі вимірювали оптичну густину вихідного розчину індикатора (D_0). Після чого готували суспензію фотокаталізатора в розчинах перелічених індикаторів (маса наважки ZnO становила 0,01 г, а об'єм розчину індикатора становив 15 см³). Після встановлення адсорбційної рівноваги розчин декантували та визначали його оптичну густину (D_1). Кількість центрів кислотної сили (q , моль/г), еквівалентне кількості адсорбційного індикатора q_{pK_a} , розраховували за формулою:

$$q_{pK_a} = \frac{c_{ind}V_{ind}}{D_0} \left[\frac{|D_0 - D_1|}{\alpha_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{\alpha_2} \right], \quad (3.1)$$

де c_{ind} та V_{ind} – концентрація та об'єм індикатора; α_1 та α_2 – наважки зразка при вимірюваннях D_1 та D_2 . Знак «-» відповідає однонаправленій зміні D_1 та D_2 , відносно D_0 . Знак «+» – різнонаправленому [82].

Дане дослідження проводили відносно зразка цинк(II) оксиду. Отримані результати дослідження наведені в Додатку Ж.

На основі отриманих результатів було побудовано криві розподілу поверхневих центрів цинк(II) оксиду за ступенем кислотності, що представлені на Рис. 3.33.

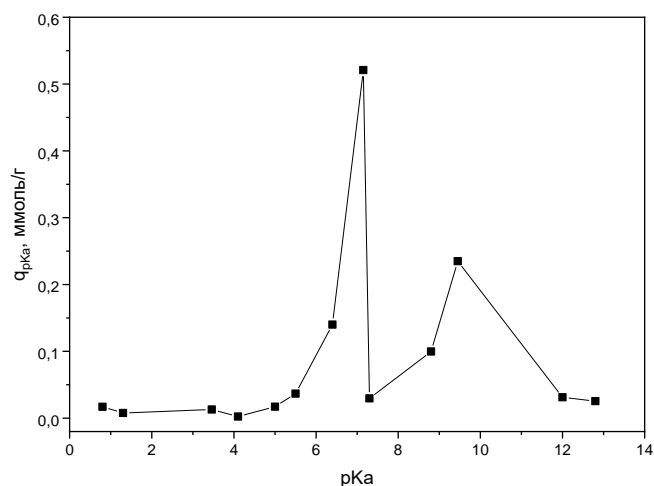


Рисунок 3.33 – Розподіл поверхневих центрів вихідного цинк(II) оксиду за ступенем кислотності

Зліва від точки нейтральності ($pK_a=7$) знаходяться кислі центри, на яких адсорбуються індикатори-основи з $pK_a<7$. Зправа – основні центри, на яких відбувається адсорбція індикаторів-кислот ($pK_a>7$). В точці $pK_a=7$ поверхневі центри і молекули адсорбата порівну володіють як кислотними, так і основними властивостями.

Для досліджуваного зразка цинк(II) оксиду властивості поверхні визначаються наявністю інтенсивних піків в нейтральній ($pK_a=6,4-7,15$) та основній області Бренстеда ($pK_a=8,80-9,45$). Зразок характеризується електронно-акцепторними властивостями. Але зважаючи на наявність піків в нейтральній області можливе зміщення встановленої рівноваги в сторону прояву центрами протонно-донорних або протонно-акцепторних властивостей.

Таке ж дослідження проводилося відносно зразка цинк(II) оксида, що відпрацьовувався впродовж 4 циклів фото каталітичного процесу.

На основі отриманих результатів було побудовано криві розподілу центрів адсорбції індикаторів на поверхні досліджуваного відпрацьованого зразку цинк(II) оксиду, що представлені на Рис. 3.34.

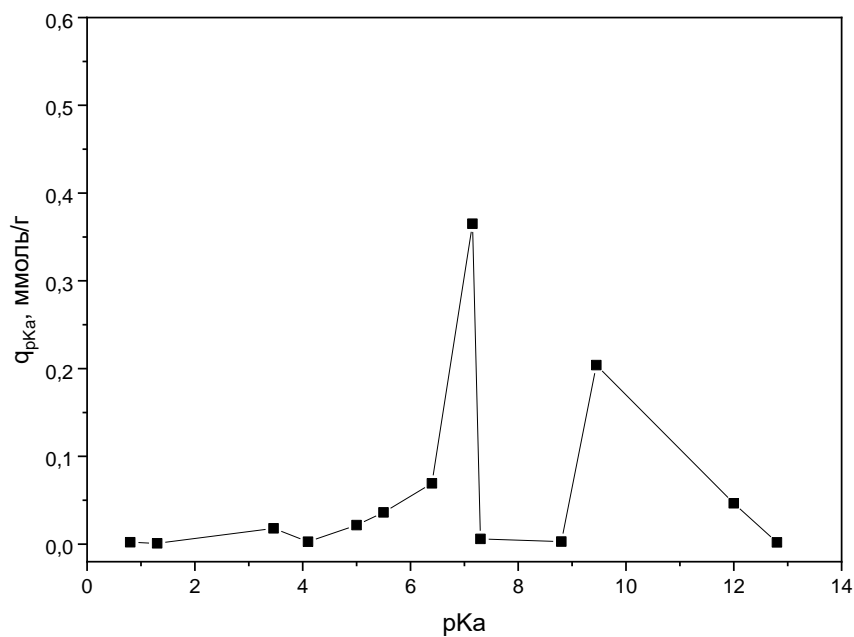


Рисунок 3.34 – Розподіл поверхневих центрів відпрацьованого цинк(II) оксиду за ступенем кислотності.

Даний зразок, як і чистий цинк(II) оксид, визначаються наявністю інтенсивних піків в нейтральній ($pK_a=6,4-7,15$) та основній області Бренстеда ($pK_a=9,45$). Зразок характеризується електронно-акцепторними властивостями. Але значення самих показників є нижчими. Порівняння отриманих результатів наведено на Рис. 3.35.

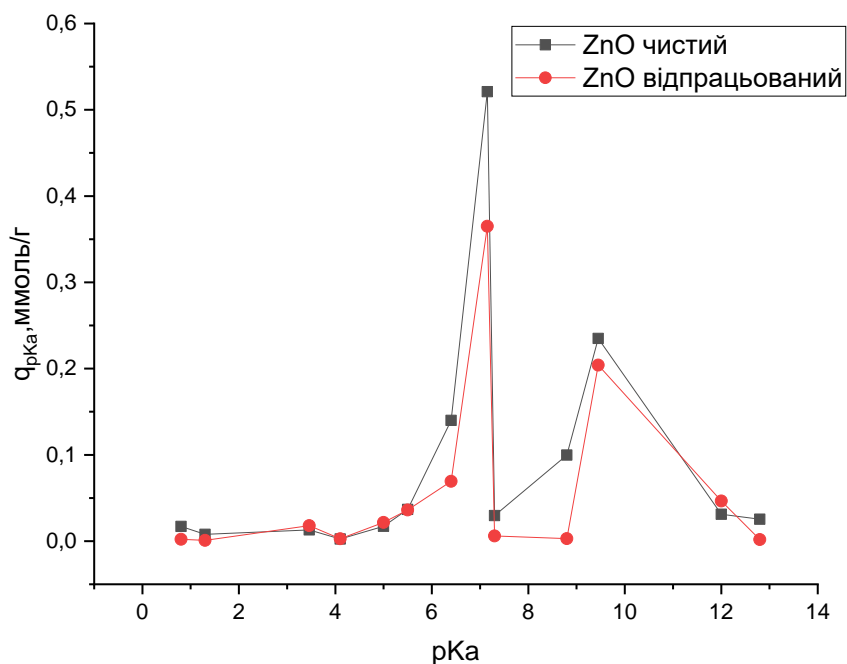


Рисунок 3.35 – Порівняння розподілу поверхневих центрів чистого та відпрацьованого цинк(II) оксиду за ступенем кислотності.

Порівняння залежності розподілу поверхневих центрів чистого та відпрацьованого цинк(II) оксиду за ступенем кислотності показує, що після 4 циклів застосування досліджений фотокаталізатор втрачає майже третину кількості своїх поверхневих центрів. Це на нашу думку пояснюється безпосередньою участю знайдених поверхневих кислото-основних центрів поверхні ZnO у фотокаталічному процесі деградації барвника конго червоного.

3.6.5 Порівняння фотокаталітичної активності центрів синтезованого та промислового цинк(II) оксиду

При порівнянні фотокаталітичної активності синтезованого зразка та промислового цинк(II) оксиду по відношенню до конго червоного в динамічних умовах використовували концентрацію цього барвника 25 мг/дм³.

Суспензію фотокаталізатора у невеликому об'ємі розчину досліджуваного барвника спочатку піддавали дії ультразвуку впродовж 5 хвилин. Отриману суспензію кількісно переносили у посудину ємністю 5 дм³ до загального об'єму розчину барвника. Після чого вмикали насос для перекачування розчину та через 20 хвилин вмикали УФ-лампу. Проби відбирали через кожні 5 хвилин впродовж 30 хвилин. Потім суспензію відфільтровували через шприцевий мембранний фільтр. Отримані експериментальні дані у вигляді таблиць наведені в Додатках Е та З, а у вигляді гістограм – на Рис. 3.36.

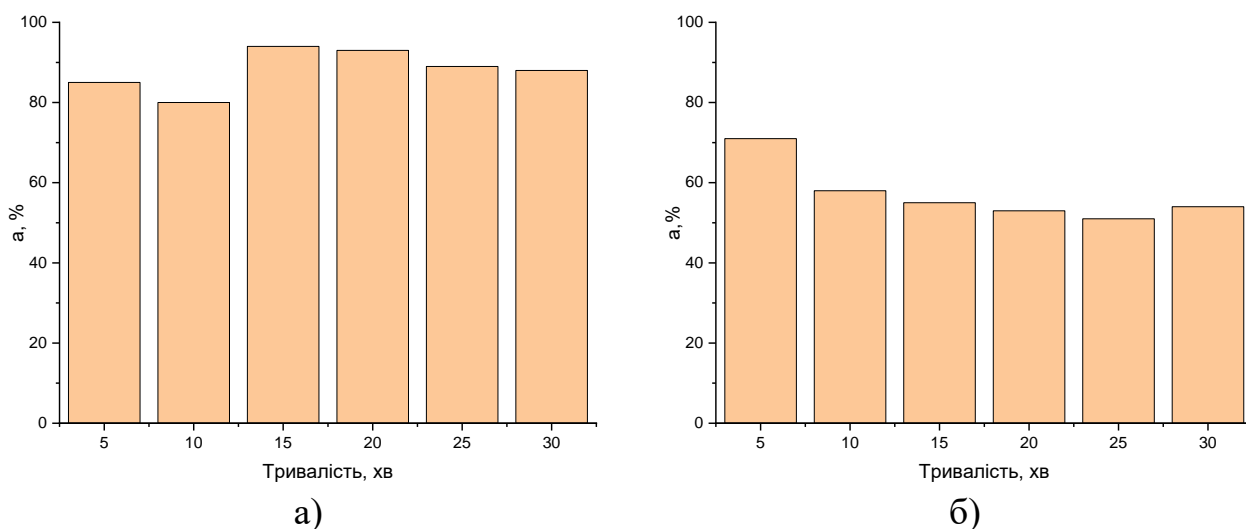


Рисунок 3.36 – Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного, ($C_0 = 22,0$ мг/дм³) в присутності: а) синтезованого ZnO, б) промислового ZnO.

Як видно з гістограми, що представлена на Рис. 3.36 а, розчин барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм^3 в присутності синтезованого цинк(II) оксиду піддається знебарвленню на 90% при тривалості процесу опромінення ультрафіолетом впродовж 30 хв. А от у присутності промислового зразку конго червоний знебарвився лише на ~50%.

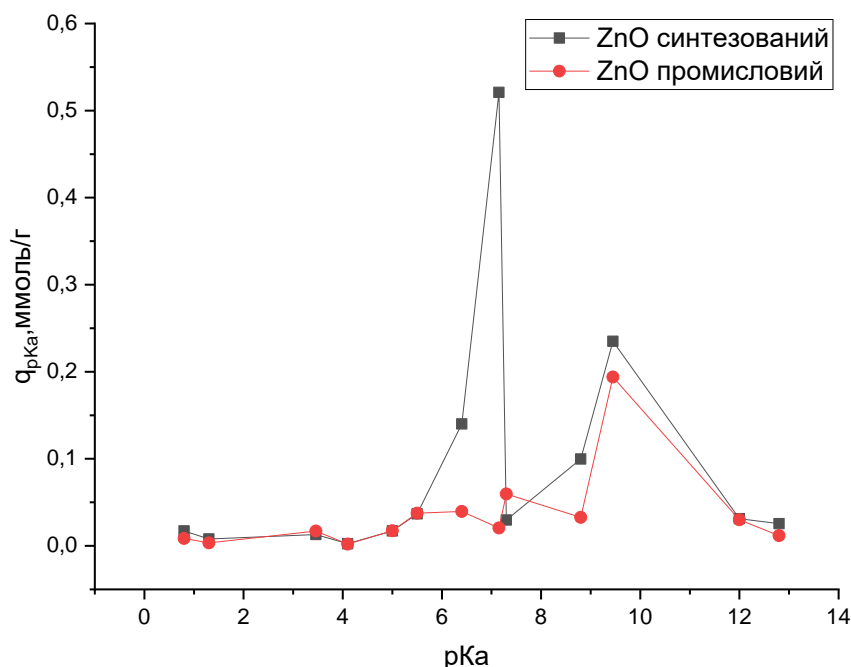


Рисунок 3.37 – Порівняння розподілу поверхневих центрів синтезованого та промислового цинк(II) оксиду за ступенем кислотності.

3.6.6 Метилловий синій

Для дослідження швидкості втрати фотокаталітичної активності синтезованого фотокаталізатора, тобто його «відпрацьовування» проводили наступні експерименти. При дослідженні метилового синього в динамічних умовах використовували концентрацію цього барвника у 15 мг/дм^3 .

Суспензію фотокаталізатора у невеликому об'ємі розчину досліджуваного барвника спочатку піддавали дії ультразвуку впродовж 5 хвилин. Отриману суспензію кількісно переносили у посудину ємністю 5 дм^3 до загального об'єму розчину барвника. Після чого вмикали насос для перекачування розчину та через 20 хвилин вмикали УФ-лампу. Проби відбирали через кожні 5 хвилин впродовж 30 хвилин. Потім суспензію відфільтровували через шприцевий мембранний фільтр. Отримані експериментальні дані у вигляді таблиць наведені в Додатку К, а у вигляді гістограм – на Рис. 3.37.

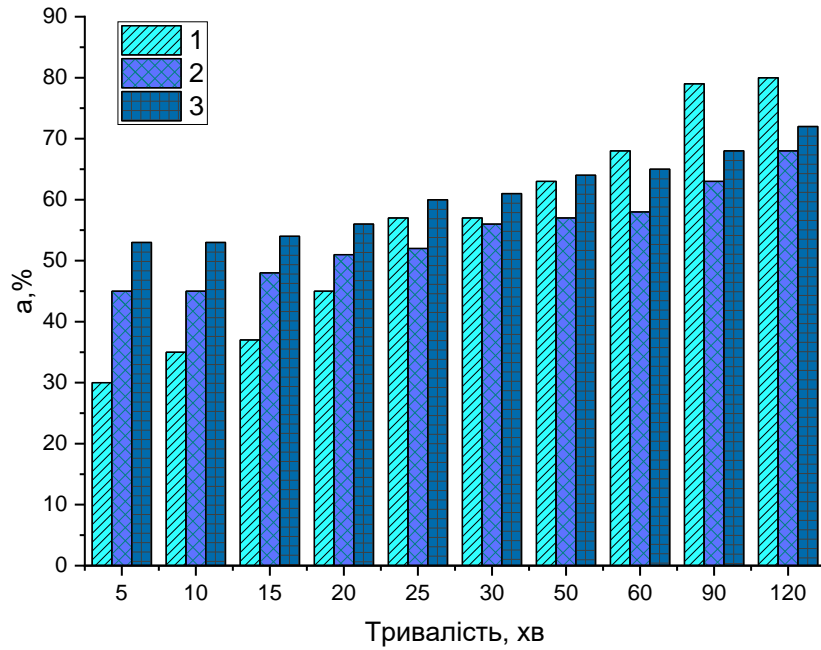


Рисунок 3.38 – Залежність фотокаталітичної активності цинк(II) оксиду від тривалості динамічного фотокаталітичного процесу при повторному використанні від 1 до 3 циклу для метилового синього ($C_0 = 15,0 \text{ мг/дм}^3$).

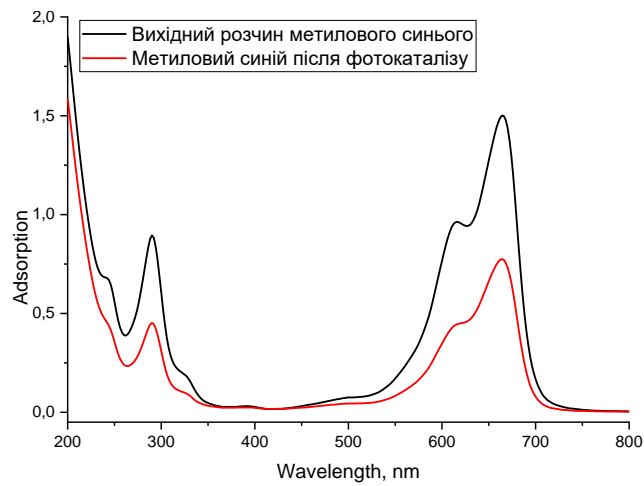


Рисунок 3.39 – Зміна спектра поглинання метилового синього до та після фотокаталітичного процесу в динамічних умовах.

4 ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОТРИМАННЯ ЦИНК(ІІ) ОКСИДУ

Схема виробництва оксиду цинку для видалення органічних поллютантів зі стічної води зображена на рисунку 4.1. Отримання цинк(ІІ) оксиду відбувається за періодичним процесом. Спочатку паралельно в реакторах 4 та 8 готуються розчини NaOH (1M) та ZnAc за температури 50°C . Для приготування цих розчинів використовують знесолений конденсат.

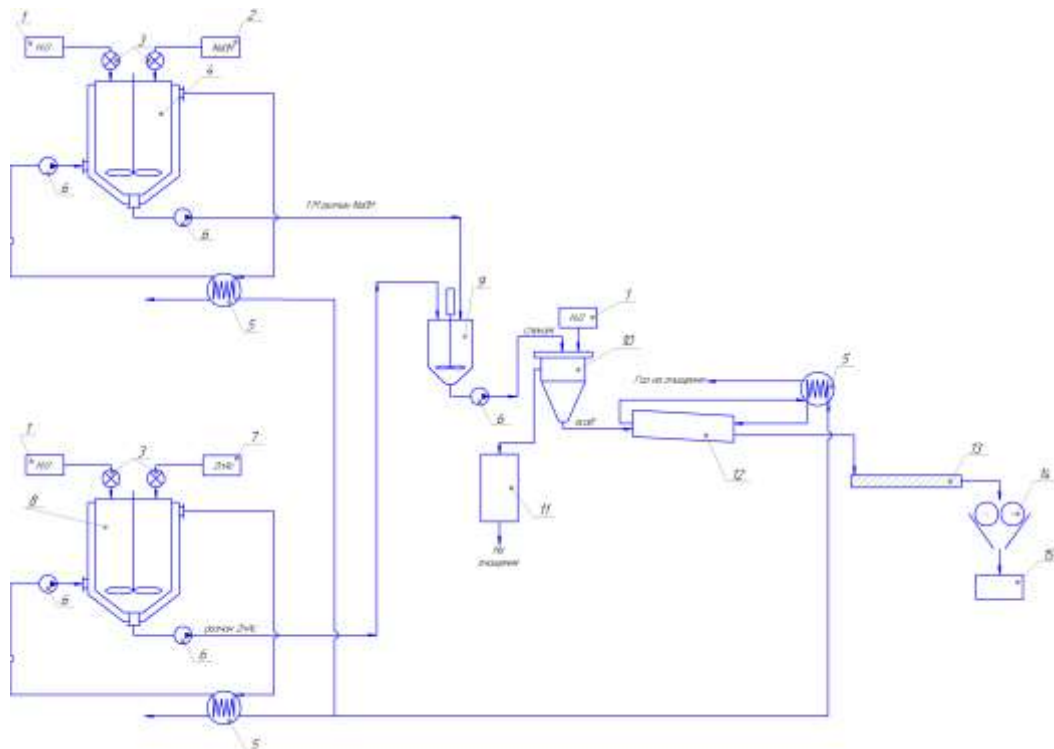


Рисунок 4.1 – Технологічна схема виробництва цинку(ІІ) оксиду.

- 1 – бак з водою; 2 – бункер NaOH ; 3 – дозатор; 4 – реактор з мішалкою;
5 – економайзер; 6 – насоси; 7 – бункер ZnAc ; 8 – реактор з мішалкою;
9 – змішувач; 10 – декантатор; 11 – збірник розчину; 12 – барабана піч;
13 – конвеєр; 14 – валкова дробарка; 15 – бункер прийому готової продукції.

Отримані розчини подаються в змішувач, де відбувається осадження ZnO впродовж 1-2 годин за температури 50°C . Отриману суспензію направляють в декантатор 10, де впродовж певного часу відбувається відстоювання. Після зливу рідини згущену суспензію ще 3 рази декантують. Освітлену рідину зливають в збірник, після чого її відправляють на очищення.

Отриману масу відправляють у барабанну піч 12. На вході в піч температура складає 100°C , де відбувається осушка отриманої маси впродовж 8-9 годин.

Температура на виході з печі становить 500°C; саме там відбувається прожарювання впродовж 3 годин.

Пічні гази, які виходять з печі 12, поступають у економайзер 5, після чого поступають на підігрів води для обігріву реакторів 4 та 8, а також для власних потреб. Гази, які вийшли з економайзерів 5, у подальшому йдуть у відділення очистки газу.

Після прожарювання отриманий ZnO конвеєром 13 подається у валкову дробарку 14, де відбувається руйнування агрегатів цинк(II) оксиду. Подрібнений порошок цинк(II) оксиду направляється у бункер готової продукції 15, а потім на склад.

5 ОЦІНКА РИНКОВИХ ПЕРСПЕКТИВ РЕАЛІЗАЦІЇ РОЗРОБКИ

5.1 Загальна характеристика розробки

Загальна характеристика розробки та основні техніко-економічні показники наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Резюме стартап-проекту

Показник	Характеристика
Сутність ідеї	Фотокаталізатор очистки стічних вод для видалення азотистих барвників на основі оксиду цинку.
Наявність аналогів або прототипів ідеї	Аналог ідеї – це фотокаталізатор для стічних вод з видалення азобарвників на основі TiO_2 . Прототипом є системи фотокаталітичного очищення води від барвників, фенолів та інших органічних поллютантів.
Основна потреба, яку задовольнить реалізований стартап	Стартап спрямований на задоволення потреб підприємств, що працюють з барвниками безпосередньо (текстильні, фармацевтичні, целюлозні підприємства та інші.) для очищення стічних вод, а також для станцій очистки стічних вод.
Ступінь розробленості технології реалізації	Лабораторна схема виробництва фотокаталізатора цинк(II) оксиду.
Класифікація продукту стартапу за міжнародною класифікацією товарів	Клас 1 (Хімікати, призначені для використання в промисловості, науці та фотографії, а також у сільському господарстві, плідівництві та лісівництві).
КВЕД, до якого може належати дане виробництво	Секція С (Переробна промисловість), 20.59Виробництво іншої хімічної продукції, н.в.і.у..
Очікувана потужність стартапу	Мале підприємство.
За масштабом виробництва	Серійне.
За рівнем спеціалізації	Вузькопрофільне.
За ресурсами, що споживатимуться	Матеріаломістке.
За чисельністю персоналу	Мале.
Органи управління при реалізації стартапу	Національні та зарубіжні.
Бажане географічне розташування	Великі міста (Київ, Одеса, Дніпр) або їх пригорода. Можливе розташування закордоном. Як можливий варіант Німеччина, Карсруе (промисловий центр Німеччини).

Місце ідеї у ланцюжку цінностей інноваційного процесу	Впровадження технології у виробництво (масштабування лабораторної схеми у виробничу).
Гранична корисність ідеї стартапу	Споживач отримує високо активний фотокаталізатор який дає можливість видалити барвники з стічних вод від 60% до 99%. З правильним компонуванням процесу фотокаталізу.
Бізнес-модель стартапу	B2B.
Конкуренти вітчизняні	В Україні для видалення барвників з стічних вод використовують коагуляцію, напірну флотацію, сорбцію на активованому вугіллі, зворотній осмос, ультрафільтрація, пропускання через колонку заповнену іонітами, та дією на розчинені в воді барвники ультрафіолетовим та сонячним світлом в присутності окисників (O ₂ , O ₃ , Cl ₂ і т.п.). ОДО «ПХЗ «КОАГУЛЯНТ»; ТОВ «Новафілтер Технології»; ТзОВ «Науково-виробниче об'єднання» Екософт»; ТОВ «Світловодський завод адсорбентів».
Конкуренти іноземні	На підприємствах Європи цинк(II) оксид реалізують з ціною від 499 грн. до 2 600 грн. за 1 кг готової продукції. «HCH Highchem Hamburg»; «SuboLab»; «CSC JÄKLECHEMIE GmbH & Co. KG.»; «Calmags».
Ключові фактори успіху стартапу	Простота (до 7 одиниць обладнання в технологічній схемі) й короттривалість (до 7 годин на 1 синтез) методу виробництва та можливість отримувати з одного синтезу до 20 кг/місяць високоактивного порошку в лабораторних масштабах. Який можна використовувати в процесі очистки стічних вод, в фармацевтичних та косметичних підприємствах.
Споживачі (основні на етапі впровадження, групи, орієнтовна чисельність)	Локальні станції очистки стічних вод (~350), для очистки стічних вод безпосередньо на базі текстильного (~112), лакофарбового (~15), целюлозного (~7), фармацевтичного (~160) і т.п. підприємства.
Планова кількість продукту розробки для першого етапу реалізації	До 20 кг/місяць.
Споживачі на етапі розвитку	На етапі розвитку основними клієнтами будуть – 37 станції очистки стічних вод.
Споживачі на етапі зрілості	10. Виробництво харчових продуктів; 11.0 Виробництво напоїв; 13. Текстильне виробництво; 15.11 Дублення шкір і оздоблення шкіри; вичинка та фарбування хутра; 17.2 Виготовлення виробів з паперу та картону; 20.3 Виробництво фарб, лаків і подібної продукції, друкарської фарби та мастик; 20.4 Виробництво мила та мийних засобів, засобів для чищення та полірування, парфумних і косметичних засобів; 21.20 Виробництво

	фармацевтичних препаратів і матеріалів.
Конкурентна ціна на продукт стартапу	300 грн/ 10 г.
Плановий рівень рентабельності	34 %.
Капіталовкладення в проект	1 450 000 грн.
Період повернення капіталовкладень у проект	~3 роки це період повернення капіталовкладень на виробництво в лабораторних умовах фотокаталізатора.
Джерела фінансування	Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України – 20%; Українська асоціація підприємств водопровідно-каналізаційного господарства «Укрводоканалекологія» – 20%; Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Німецька федеральна служба довкілля) – 30%; часні підприємства легкої промисловості – 30%.
Основні компоненти продукції стартапу	100 % цинк(II) оксид без домішок
Потенційні постачальники складових компонентів розробки	Українські компанії, що мають документальне підтвердження якості та безпечності своєї продукції(ТОВ «Альтерред Карбон», ТОВ «Реагент-Плюс», ВАТ «Спецпромпостач ТД» (Україна))
Планове місце реалізації результату розробки	Планується особистий продаж підприємствам (80 %) та продаж через платформу prom.ua (20 %). При подальшому розширенні асортименту продукції, можливе створення сайту та продаж через нього.
Наявність посередників при реалізації	Без посередників.
Методи просування результатів розробки на ринок	Реклама, особистий продаж.

Присутність в промислових викидах великої кількості органічних поллютантів (до 60% від загальної кількості всіх забрудників стічних вод) є глобальною проблемою для довкілля. Найпоширенішими забрудниками довкілля є органічні барвники, так як вони застосовуються в текстильній, шкіряній та целюлозно-паперовій галузях промисловості. Щорічно у світі 20 % стоків від виробництва барвників потрапляє в довкілля. Фотокаталіз є одним з найбільш ефективних процесів вилучення органічних

поллютантів із водних розчинів. Такі органічні барвники, як метиловий синій, метиловий зелений, конго червоний та інші вилучаються фотокаталітичним способом із застосуванням ZnO.

Ще фотокаталітичну активність ZnO використовують для створення самоочисних поверхонь, бактерицидних покриттів для стін і стель у лікарнях. Крім того, порошок цинк(II) оксиду – перспективний матеріал як робоче середовище для порошкових лазерів. На основі цинк(II) оксиду створили світлодіод блакитного кольору.

Також цинк(II) оксиду використовують як білий пігмент при виробництві фарб і емалей, гуми, пластмас, паперу, парфумерії та косметики.

Тема: Виробництво фотокаталізатора цинку(II) оксиду.

Мета стартапу полягає у задоволенні потреб підприємств з великою кількістю забарвлених барвниками стічних вод в високоактивному фотокаталізаторі цинк(II) оксиду з наступним продажем їх потенційним споживачам (10. Виробництво харчових продуктів; 11.0 Виробництво напоїв; 13. Текстильне виробництво; 15.11 Дублення шкір і оздоблення шкіри; вичинка та фарбування хутра; 17.2 Виготовлення виробів з паперу та картону; 20.3 Виробництво фарб, лаків і подібної продукції, друкарської фарби та мастик; 20.4 Виробництво мила та мийних засобів, засобів для чищення та полірування, парфумних і косметичних засобів; 21.20 Виробництво фармацевтичних препаратів і матеріалів.).

Суб'єктом замовлення є наукова лабораторія кафедри неорганічної хімії, водоочищення та загальної хімічної технології НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського».

Об'єктом дослідження є технологія виробництва фотокаталізатора для видалення органічних поллютантів на основі цинку(II) оксиду.

За міжнародною класифікацією товарів, даний каталізатор можна віднести до 1 класу (хімікати, призначені для використання в промисловості, науці та фотографії, а також у сільському господарстві, плідівництві та лісівництві).

Цінність даної розробки полягає в тому, що цинк(II) оксид проявляє високу фотокаталітичну активність по відношенню до аніонних (конго червоний) та катіонних (метиловий синій та метиловий зелений) барвників; простота синтезу та відносно хороший вихід продукту.

Для реалізації даного проекту необхідно організувати роботу лабораторії з виробництва цинк(II) оксиду, в якій буде розроблено методику синтезу цинк(II) оксиду на замовлення споживачів (станції очистки стічних вод та легка промисловість). Отриманий зразок буде активним і проявлятиме високий ступінь очищення незначними кількостями і при не тривалому часі під ультрафіолетом.

Конкурентними перевагами даного продукту (на даних етапах дослідження його властивостей) є: фотокаталітично активним; відсутність токсичності для людини; можливість використання в різноманітному спектрі промисловості.

В інноваційному ланцюжку цінностей даний проект знаходиться на етапі впровадження технології у виробництво.

Функціонування розробленої лабораторії планується за моделлю B2B(бізнес для бізнесу), оскільки основним клієнтом виступають інші підприємства – станції очистки стічних вод та підприємства легкої промисловості.

5.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища стартапу

Для визначення стратегії поведінки продукту на ринку та планування подальших цілей необхідно проаналізувати зовнішнє і внутрішнє середовище виробництва. Середовище діяльності будь-якого підприємства можна охарактеризувати за допомогою наступної схеми [83]:



Рисунок 5.1 – Зовнішнє і внутрішнє середовище підприємства [83].

Таблиця 5.2 – Аналіз загроз та можливостей зовнішнього середовища

Економіка	
Можливості	Загрози
<ul style="list-style-type: none"> - немає аналогів в Україні, в наслідок чого збільшиться попит до 20% - лояльні умови для малого бізнесу (10-15%) - підвищення якості праці до 20% за рахунок підвищення заробітної плати працівників до 10% - зниження цін постачальників до 10% в результаті співпраці - поява великої кількості кваліфікаційних кадрів збільшить якість роботи персоналу до 15% - розширення ринку сприяє збільшенню можливостей підприємства до 25% 	<ul style="list-style-type: none"> - зменшення обігових коштів внаслідок до 5% в наслідок збільшення заробітної платні працівників до 10% - коливання валют може вплинути на товару, в результаті чого може зменшитись кількість відвідувачів на 5%, тому прибуток може зменшитись до 7% - скорочення роботи (місць) до 30% в результаті збільшення заробітної плати працівників та/або в результаті використання новітніх розробок які можуть замінити людську працю (наприклад, роботи, машини і т. п.) - недобросовісна конкуренція може знизити попит до 15%
Демографія	
<ul style="list-style-type: none"> - ріст чисельності населення (10%) - підвищення уваги різних груп населення до охорони навколишнього середовища до 20% 	<ul style="list-style-type: none"> - скорочення персоналу через скорочення робочої сили (з різних причин) може вплинути на якість роботи персоналу і як наслідок зменшиться кількість відвідувачів до 15%

Науково-технічний прогрес (НТП)	
- подальші дослідження продукту можуть дозволити використовувати його в інших сферах, або можуть дозволити його багаторазове використання та відновлення (30%).	- постійне оновлення обладнання сприятиме збільшенню обігових коштів до 10% - можливість співпраці і розробки нових функцій та ідей для покращення продукції потребуватиме додаткове фінансування, в результаті чого зменшиться дохід до 30% - подальші дослідження також можуть виявити негативні властивості даного продукту, які поки що невідомі до 30%
Географія	
- вигідне географічне розташування у Києві, що дає можливість зменшити витрати на транспорт (20%)	- географічне розташування безпосередньо знаходиться в залежності від погодних умов. Відповідно, можливі втрати товару при транспортуванні у випадку поганих погодних умов (40%)
Політика	
- державна підтримка ринку сприятиме розвитку підприємства до 10% - входження до ЄС та міжнародних торгових альянсів може відкрити закордонні ринки для продажу української продукції та сприятиме розвитку до 40%	- корупція та бюрократія сприяє зменшенню доходу на 30% - нестабільна ситуація в країні сприяє зменшенню доходу до 30% в результаті падіння економіки до 10% - високий рівень оподаткування збільшує собівартість на продукцію. Підвищення податкової ставки на 20%, збільшує ціну на 4% та зменшує попит на 3%. -євроінтеграція може призвести до потрапляння на ринок більшої кількості європейських підприємств, що виробляють фотокаталізатори це знизить прибуток на 30-40% .

Аналіз факторів внутрішнього середовища наведено у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Аналіз факторів інутрішного середовища

Фактор	Переваги	Недоліки
Постачаль- ник (наведені в табл. 5.1)	Конкуренція між постачальниками, дає можливість знизити ціну на сировину ~10%, що вплине на зниження собівартості на ~5%.	Погіршення якості кінцевого продукту, в зв'язку непередбаченого погіршення якості сировини сприяє зниженню доходу на ~30%.
Споживач	Підвищення якості продукту,	Велика ймовірність виникнення

(наведені в табл. 5.1)	пропозиція нових функціональних рішень для використання фотокаталізатора сприяє збільшенню нових клієнтів на 10% в результаті чого збільшить дохід підприємства на 15%	нових конкурентів, як наслідок зниження попиту до 15%
Кінцевий споживач	Розширення функціоналу фотокаталізатора (видалення фенолу, фармацевтичних препаратів) для задоволення якомога більшої кількості потреб споживачів сприяє збільшенню клієнтів до 20% і збільшенню прибутку до 30%	Зміни в потребах споживачів і як наслідок необхідність частого проведення повторних досліджень фотокаталізатора впливатиме на зменшення кількості прибутку до 5%
Конкурент	Практичність, можливість повторного використання та багатфункціональність продукції (конкурентна перевага) сприяє залученню нових клієнтів до 30%	Відсутність конкуренції, як стимул для зростання зменшується, тому можливість зменшення відвідувачів до 5%

Базуючись на тому, які загрози і можливості створює зовнішнє середовище можна оцінити їх вплив на реалізацію проекту (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Аналіз зацікавлених сторін

Зацікавлена сторона	Вплив на реалізацію	Цікавість її до проекту	Загальний коефіцієнт впливу на проект
Суб'єкти внутрішнього середовища			
Виробник	10	10	1
Постачальник	8	6	0,48
Посередники	5	5	0,3
Споживачі	10	8	0,8
Суб'єкти зовнішнього середовища			
Політичні структури	4	5	0,2
Суб'єкти економічного середовища	8	7	0,56
Суб'єкти демографічного середовища	7	6	0,42
Власники географічних об'єктів	5	3	0,15
Суб'єкти культурного середовища	0	0	0
Суб'єкти НТП	6	5	0,3

Внутрішнє середовище підприємства має не менший вплив на стабільність його роботи та розвиток.

5.3 Визначення ключових факторів успіху проекту

За допомогою методу Шонфільда визначаємо основні фактори успіху.

Таблиця 5.5 – Оцінка характеристики за методом Шонфільда

№ з/п	Характеристика	Коефіцієнт вагомості характеристики	Оцінка характеристик		
			Наша продукція	ТОВ «Світловодський завод адсорбентів»	«НСН Highchem Hamburg»
1	Ціна, грн	0,1	5	4	3
2	Питома поверхня, м ² /г	0,2	5	3	5
3	Прийняття замовлення, час	0,1	3	5	4
4	Нормативна документація, к-сть	0,2	5	4	5
5	Доставка, час	0,1	4	3	3
6	Збільшення питомої поверхні в разі модифікації продукту, м ² /г	0,1	5	3	5
7	Відділення відпрацьованого фотокаталізатору/адсорбенту від очищеної води, час	0,1	5	4	5
8	Відгуки клієнтів, бал	0,2	3	5	4
9	Вміст основного компоненту, %	0,2	5	3	4

Таблиця 5.6 – Бальна оцінка кожної характеристики

№ з/п	Характеристика	Коефіцієнт вагомості характеристики	Оцінка характеристик		
			Наша продукція	ТОВ «Світловодський завод адсорбентів»	«НСН Highchem Hamburg»
1	Ціна, грн	0,1	0,5	0,4	0,3
2	Питома поверхня, м ² /г	0,2	1	0,6	1
3	Прийняття замовлення, час	0,1	0,3	0,5	0,4
4	Нормативна документація, к-сть	0,2	1	0,8	1
5	Доставка, час	0,1	0,4	0,3	0,3
6	Збільшення питомої поверхні в разі модифікації продукту, м ² /г	0,1	0,5	0,3	0,5
7	Відділення відпрацьованого фотокаталізатору/адсорбенту від очищеної води, час	0,1	0,5	0,4	0,5
8	Відгуки клієнтів, бал	0,2	0,6	1	0,8
9	Вміст основного компоненту, %	0,2	1	0,6	0,8

З отриманих даних в табл. 5.6 будемо графік для порівняння конкурентних переваг запропонованого нами підприємства.

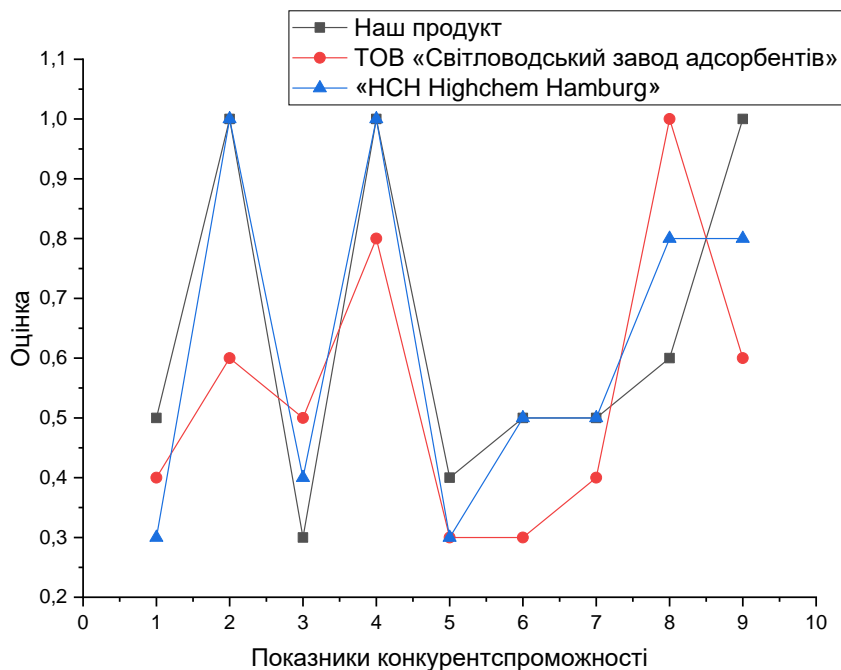


Рисунок 5.2 – Графік порівняння конкурентних переваг.

З отриманих результатів вагомими перевагами продукції нашого підприємства є доставка та вміст основного компоненту.

За показником «нормативна документації», «питома поверхня», «можливість модифікації» та «відділення відпрацьованого фотокаталізатору від очищеної води» основним конкурентом нашої компанії є іноземна компанія «НСН Highchem Hamburg» та українська компанія ТОВ «Світловодський завод адсорбентів».

Зниження за показником «відгуки клієнтів» можна пояснити тим, що продукція лише впроваджується у виробництво та є новою на ринку.

Таким чином, наше підприємство повинно підтримувати обрану цінову позицію та зосередити увагу на таких моментах як: обслуговування клієнтів та їх відгуки.

5.4 Визначення потенційних споживачів

Опитування проводиться серед потенційних споживачів, для встановлення їх потреб.

Вельми шановний респонденте!

Розробниками фотокаталізатора на основі цинк(II) оксиду проводить опитування щоб дізнатись Вашу думку щодо нового матеріалу для видалення органічних поллютантів з стічних вод. Вашій увазі пропонується декілька питань.

Оберіть найбільш прийнятний для Вас варіант та дайте письмову відповідь на відкриті питання.

ПІБ: _____
(у разі заповнення анкети від організації – назва організації)

Ваша посада: _____

1. Який ступінь вилучення (%) органічних поллютантів має метод очищення який, Ви, використовуєте?

2. Чи задовільняє, Вас, ефективність видаляються органічні поллютанти методом, який ви використовуєте?

☐ так ☐ ні

3. Чи відбувається вторинне забруднення в процесі очищення?

☐ так ☐ ні

4. Чи бажаєте, Ви, пришвидшити процес відділення відпрацьованого фотокаталізатора/адсорбенту від очищеної води?

☐ так ☐ ні

5. Яким методом на Вашому підприємстві відбувається очищення води?

6. Чи застосували би Ви новаторські фотокаталізатори для видалення органічних поллютантів?

☐ так ☐ ні

7. Які характеристики фотокаталізатора є важливими?

8. Яку суму коштів Ви готові витратити в місяць на фотокаталізатор?

В результаті опитування респондентів, у кількості 10 осіб, були отримані дані, що були проаналізовані та систематизовані. Дані представлені у табл. 5.8.

Таблиця 5.7 – Дані результатів опитування

Питання 1	Варіант відповіді/відсоток респондентів	
	2	3
1. Який ступінь вилучення (%) органічних поллютантів має метод очищення який, Ви, використовуєте?	Загалом ступінь вилучення органічних поллютантів серед опитаних респондентів знаходиться в інтервалі від 60-85%.	
2. Чи задовільняє, Вас, ефективність видаляються органічні поллютанти методом, який ви використовуєте?	а. так	б. ні
	50 %	50 %
3. Чи відбувається вторинне забруднення в процесі очищення?	а. так	б. ні
	40 %	60 %
4. Чи бажаєте Ви пришвидшити процес відділення відпрацьованого фотокаталізатора/адсорбенту від очищеної води?	а. так	б. ні
	75 %	25 %
5. Яким методом на Вашому підприємстві відбувається очищення води?	Відстоювання; реагентне очищення; флотація; адсорбція; йонний обмін; біологічна очистка.	
6. Чи застосували би Ви новаторські фотокаталізатори для видалення органічних поллютантів?	а. так	б. ні
	85 %	15 %
7. Які характеристики фотокаталізатора є важливими?	Висока активна поверхня; активність фотокаталізатора по відношенню до органічних поллютантів, повторне використання фотокаталізатора після проведення одного циклу очистки; високий ступінь вилучення поллютантів за малий період часу.	
8. Яку суму коштів Ви готові витратити в місяць на фотокаталізатор?	Загалом суми коштів респондентів знаходились в інтервалі 100 – 1000 грн/кг.	

За результатами опитування виявлена зацікавленість осіб у даному питанні (серед вітчизняних та зарубіжних підприємств) та підтверджена доцільність втілення ідеї в життя.

За отриманими матеріалами було розроблено паспорт клієнта.

Таблиця 5.8 – Паспорт клієнта

Критерій	Опис
Форма власності	Не важлива
За сферою діяльності	Виробничі
Юридична/фізична особа	Юридичні особи, діяльність яких пов'язана з процесами, де необхідна очистка води від органічних поллютантів.
За організацією виробничих процесів	Періодичні та безперервні
За динамікою росту регіону: - Регіон - Чисельність населення - Динаміка росту регіону - Структура регіону	Без різниці >10 000 чоловік Швидка Міста з розвинутою інфраструктурою
За ставленням до товару	Простота використання; достатня інформованість про товар.
Потенційний обсяг споживання розробки	Більше 5кг/місяць
За чисельністю, потужністю	Середні, великі
За інтенсивністю споживання товару	Разове використання
За інформованістю керівника	Самоосвіта, спеціальні джерела, ЗМІ

5.5 Розрахунок ціни іноваційної пропозиції на ринку

В Україні наявні 13 підприємств, що торгують цинк(II) оксидом деякі з них виробляють його (використовуючи металургійний метод отримання), деякі закупають закордоном і здійснюють розфасовку та продажу. Металургійний метод є досить енергозатратним, на відміну від хімічного. Для отримання цинк(II) оксиду хімічним методом найбільші витрати є на органічний розчинник (етиловий спирт) та довготривалість процесу.

Ціноутворення – це процес обґрунтування, затвердження та перегляду цін і тарифів, визначення їх рівня, співвідношення та структури [83].

Ціна, яку було встановлено для 10 г становить 300 грн.

Порівняємо ціну за різними методами ціноутворення на ринку.

Розглянемо метод повних витрат.

$$Ц = C + П, \quad (5.1)$$

де $Ц$ – ціна одиниці товару, грн;

C – собівартість одиниці товару, грн;

$П$ – величина прибутку, яку бажає отримати підприємство від реалізації одиниці товару, грн/упак.

$$Ц = 175,50 + 100 = 275,50 \text{ грн/упак.}$$

Головна перевага даного методу – легкість розрахунків.

Розглянемо метод точки беззбитковості.

$$П = Ц - C. \quad (5.2)$$

Отже, $Ц = C$, звідси $П = 0$.

Випуск продукції за рік становить 7 589 упаковок.

Знайдемо ціну, за якою необхідно продавати продукцію, щоб вийти на точку беззбитковості.

$$П = Ц_{\text{од}} \cdot V_p - (A + \text{ФОП} + \text{ОбФ}). \quad (5.3)$$

Нехай $Ц = x$, тоді:

$$x \cdot 7\,589 - (75\,000 + 1\,024\,800 + 650\,000) = 0$$

$$x = 230,57 \text{ грн/упак.}$$

Отже, для того, щоб $П=0$, необхідно понизити ціну до $Ц = 230,57$ грн/упак.

Досить обмежено використовують агрегатний метод. Його суть полягає в підсумовуванні цін окремих конструктивних частин виробів(деталей, вузлів, комплектуючих), що входять до параметричного ряду, а також додаванні нормативному прибутку [83].

Для встановлення ціни за параметричним методом, що враховує вагомість якісних параметрів товару і оцінку цих параметрів споживачем, використаємо бальну оцінку, яка розрахована раніше в методі Шонфільда (табл. 5.6) [83].

$$Ц_1 = Ц_2 \cdot (Б_1 / Б_2), \quad (5.4)$$

$Ц_1$ – ціна нашого продукту, грн/ 10 г;

$Ц_2$ – ціна відомого виробника цинк(II) оксиду, грн/ 10 г;

$Б_1$ – балова оцінка цинк(II) оксиду нашого виробництва;

$Б_2$ – балова оцінка відомого виробника цинк(II) оксиду.

$$Ц_1 = 190 \cdot (13,3 / 4,2) = 601,67 \text{ грн/упак.}$$

Отже, виходячи з розрахунків усіх методів формування ціни на ринку, можемо зробити висновок, що ціна, яку ми встановили на цинк(II) оксид 300 грн/од дозволяє бути конкурентно спроможними на ринку. Що дає можливість оперативно зменшувати/збільшувати відповідно до ситуації на ринку та модифікації данного продукту [83].

Для першого етапу реалізації планується випуск товару 7 589 упаковок/рік масою 10 г кожна для українських підприємств текстильного та паперово-целюлозного виробництва та для локальних станцій очистки стічних вод , та вихід на міжнародний ринок.

Першочергові вкладення на відкриття представлено в таблиці 5.9.

Таблиця 5.9 – Першочергові вкладення на запуск проекту

Назва	Сума, грн
Нематеріальні активи	20 000
Приміщення	500 000

Лабораторне устаткування	200 000
ЗП персоналу на 1 рік: Директор (завідуючий лабораторії) (1) Лаборант (2) Менеджер по закупках та роботі зі споживачами (1)	300 000 360 000 180 000
Сировина та матеріали (на 1 рік): Гідроксид настрію (ТОВ «Химснабжение», Україна) Цинк(II) ацетат (ТОВ «Реагент-Плюс», Україна) Поліетиленова упаковка («УкрПластик», Україна)	45 000 60 000 95 000
Електроенергія та інші витрати	104 000
Невраховані витрати	26 000
Реклама	50 000
Разом	1 760 000

Фонд оплати праці (ФОП) становить, грн/рік:

$$\text{ФОП} = \text{ЗП} \cdot (1 + 0,22), \quad (5.5)$$

де ЗП* - заробітна плата без нарахування, грн/рік.

$$\text{ФОП} = 840\,000 \cdot 1,22 = 1\,024\,800 \text{ грн/рік.}$$

Нарахування на заробітну плату, грн/рік:

$$H = \text{ЗП} \cdot 0,22. \quad (5.6)$$

$$H = 840\,000 \cdot 0,22 = 184\,800 \text{ грн/рік.}$$

Амортизаційні відрахування розраховуються за формулою, грн/рік:

$$A = \frac{Z_{\text{обл./машин}}}{T_{\text{експл}}} + \frac{Z_{\text{інвен}}}{T_{\text{експл}}} + \frac{Z_{\text{нем./акт.}}}{T_{\text{експл}}} + \frac{Z_{\text{спор./буд.}}}{T_{\text{експл}}}, \quad (5.7)$$

де $Z_{\text{обл./машин}}$, $Z_{\text{інвен}}$, $Z_{\text{нем./акт.}}$, $Z_{\text{спор./буд.}}$ – вартість обладнання і машин, інвентарю, нематеріальних активів, споруд і будівель відповідно, грн;

$T_{\text{експл}}$ – термін експлуатації основних фондів, рік.

$$A = \frac{200\,000}{5} + \frac{20\,000}{12} + \frac{500\,000}{15} = 75\,000 \frac{\text{грн}}{\text{рік}}.$$

У таблиці 5.10 представлена калькуляція продукції.

Таблиця 5.10 – Калькуляція собівартості продукції

Елементи затрат	Витрати		% від собівартості
	На річну програму,	На одиницю продукції, грн/ 10 г	

	грн/рік		
Амортизація	75 000	9,88	4,22
Оборотні фонди	650 000	85,65	36,60
Заробітна плата	840 000	110,68	47,30
Нарахування на ЗП	184 800	24,35	10,41
Невраховані витрати	26 000	3,42	1,46
Повна собівартість	1 775 800	233,98	100

Нижче наведено розрахунок техніко-економічних показників.

Кількість випущеної продукції за рік становить 7 589 упаковок.

Вартість 1 упаковки – 300 грн.

Річна собівартість продукції, грн/рік:

$$C_p = \text{ОбФ} + A + \text{ЗП} + \text{Нарахування}. \quad (5.8)$$

$$C_p = 650\,000 + 75\,000 + 840\,000 + 184\,800 + 26\,000 = 1\,775\,800 \text{ грн/рік}.$$

Вартість випущеної продукції за рік, грн/рік:

$$\text{Ц}_p = \text{Ц}_{\text{од}} \cdot \text{В}_{\text{рік}}. \quad (5.9)$$

$$\text{Ц}_p = 300 \cdot 7\,589 = 2\,276\,700 \text{ грн/рік}.$$

Собівартість одиної продукції, грн:

$$C = \frac{C_p}{\text{В}_{\text{рік}}}. \quad (5.10)$$

$$C = \frac{1\,775\,800}{7\,589} = 233,99 \text{ грн}.$$

Прибуток, грн/рік:

$$\Pi = \text{Ц}_p - C_p. \quad (5.11)$$

$$\Pi = 2\,276\,700 - 1\,775\,800 = 500\,900 \text{ грн/рік}.$$

Капіталовкладення, грн:

$$K = \text{ОФ} + \text{ОбЗ}. \quad (5.12)$$

$$K = 470\,000 + 980\,000 = 1\,450\,000 \text{ грн}.$$

Рентабельність виробництва, %:

$$P = \left(\frac{\Pi}{C_p} \right) \cdot 100\%. \quad (5.13)$$

$$P = \left(\frac{500\,900}{1\,775\,800} \right) \cdot 100\% = 28,20 \, \%.$$

Період повернення капіталовкладень, рік:

$$T_{\text{пов}} = \frac{K}{\Pi}. \quad (5.14)$$

$$T_{\text{пов}} = \frac{1\,450\,000}{500\,900} = 2,9 \text{ років.}$$

Ефективність підприємства:

$$E = \frac{\Pi}{K}. \quad (5.15)$$

$$E = \frac{500\,900}{1\,450\,000} = 0,34.$$

Фондовіддача, грн/грн:

$$\Phi B_{0\Phi} = \frac{\Pi_p}{0\Phi}. \quad (5.16)$$

$$\Phi B_{0\Phi} = \frac{2\,276\,700}{470\,000} = 4,84 \text{ грн/грн.}$$

$$\Phi B_{063} = \frac{\Pi_p}{063}. \quad (5.17)$$

$$\Phi B_{063} = \frac{2\,490\,000}{980\,000} = 2,54 \text{ грн/грн.}$$

Фондоємність, грн/грн:

$$\Phi E_{0\Phi} = \frac{1}{\Phi B_{0\Phi}}. \quad (5.18)$$

$$\Phi E_{0\Phi} = \frac{1}{4,84} = 0,21 \text{ грн/грн.}$$

$$\Phi E_{063} = \frac{1}{\Phi B_{063}}. \quad (5.19)$$

$$\Phi E_{063} = \frac{1}{2,54} = 0,4 \text{ грн/грн.}$$

Отже, прибуток становитиме 500 900 грн/рік при капіталовкладенні 1 450 000 грн. При цьому рентабельність становитиме 28,20 %, а коефіцієнт економічної ефективності – 0,34. Термін повернення капіталовкладень для даного стартапу становитиме 2,9 років.

5.6 Оцінка ризику впровадження нової технології

На кожній стадії життєвого циклу стартап проекту можна виділити ризики, що впливають на подальший розвиток проекту в тій чи іншій мірі, ступінь впливу яких індивідуальний для кожного проекту, продукту [83].

У таблиці 5.11 наведено ризики інноваційної діяльності, ймовірність їх настання та вплив на очікуваний результат.

Таблиця 5.11 – Ризики інноваційної розробки та ймовірність їх настання

Види ризиків	Назва ризику	Ймовірність настання	Вплив на очікуваний результат
Зовнішні ризики			
1. Загально-економічні	1. Економічна ситуація	3	2
	2. Рівень державного регулювання	1	2
	3. Рівень доходів населення	2	2
2. Конкурентні	1. Ймовірність технологічного відставання від інших підприємств	2	2
	2. Щільність ринку	1	2
	3. Можливість промислового шпionaжу	2	3
3. Правові	1. Ступінь розвитку законодавчої бази	1	1
	2. Ліцензійна політика, патентна захищеність	1	3
4. Форсма-жор	1. Ризик природних та техногенних катастроф	1	1
	2. Ризик різких соціальних змін	1	1
	3. Ризик падіння ділової репутації	2	3
5. Інші	1. Кримінальні	1	1
	2. Політичні	3	1
	3. Культурні та ін.	1	1
Внутрішні ризики			
6. Технологічні	1. Низький рівень розвитку технологій	1	2
	2. Застаріле обладнання	1	2
	3. Ризик конфлікту програмного забезпечення	1	1
7. Управлінські	1. Неправильний вибір пріоритетів інноваційної політики	3	3
	2. Поставка неадекватних цілей	2	3
	3. Неефективна організаційна структура	2	2
8. Фінансові	1. Нестача ресурсів	1	3
	2. Затримка фінансування, помилки в прогнозуванні затрат	3	3
	3. Подорожчання ресурсів	2	2
9. Кадрові	1. Низький професійний рівень виконавців	2	2

	2. Нестача персоналу 3. Відтік кваліфікованого персоналу 4. Конфлікти між співробітниками	2 2 2	2 2 1
10. Інженерно-наукові	1. Помилки в параметрах інноваційних проектів	2	3
11. Інші	1. Аварії 2. Позапланові перерви в діяльності 3. Порухення термінів реалізації проектів та ін.	1 2 1	2 1 2

З метою подолання та мінімізації ризиків, що відіграють найбільший негативний вплив на очікуваний результат, запропоновано план заходів, наведений у таблиці 5.12.

Таблиця 5.12 - Перелік заходів щодо подолання та мінімізації ризиків

Ризики	Заходи по подолання та мінімізації ризиків
Загальноекономічні ризики	Ефективне прогнозування і планування.
Конкурентні	Активна діяльність з вивчення та передбачення можливих дій конкурентів і їх облік в маркетинговій і виробничій діяльності.
Ризик падіння ділової репутації	Регулярний моніторинг. Надання гарантій, поручительства.
Управлінські	Ретельний підхід до організації виробництва. Ефективний підбір відповідних стратегій пропагування та впровадження інновацій.
Фінансові	Створення резервів в грошовій формі. Укладання взаємовигідних договорів з інвесторами. Страхування майна.
Кадрові	Розробка системи мотивації для кожної групи співробітників, яка дозволить знизити кількість помилок, що допускаються персоналом. Курси підвищення кваліфікації. Мінімізація цього ризику відбувається тільки в момент, коли інновація закріплюється на ринку.
Форс-мажорні	Страхування майна.

Після визначення основних ризиків додаємо витрати на їх усунення та мінімізацію в калькуляція продукції, що представлена в таблиці 5.13.

Таблиця 5.13 – Калькуляція собівартості продукції

Елементи затрат	Витрати		% від собівартості
	На річну програму, грн/рік	На одиницю продукції, грн/ 10 г	
Амортизація	75 000	9,88	4,15

Оборотні фонди	650 000	85,65	35,99
Заробітна плата	840 000	110,68	46,51
Нарахування на ЗП	184 800	24,35	10,23
Невраховані витрати	26 000	3,42	1,44
Витрати на страхування ризиків	30 000	3,95	1,66
Повна собівартість	1 805 800	237,93	100

Нижче наведено розрахунок техніко-економічних показників в випадку виникнення різного роду ризиків.

Річна собівартість продукції, грн/рік:

$$C_p = \text{ОбФ} + A + \text{ЗП} + \text{Нарахування}. \quad (5.20)$$

$$C_p = 650\,000 + 75\,000 + 840\,000 + 184\,800 + 26\,000 + 30\,000 = 1\,805\,800 \text{ грн/рік}.$$

Вартість випущеної продукції за рік, грн/рік:

$$\Pi_p = \Pi_{\text{од}} \cdot V_{\text{рік}}. \quad (5.21)$$

$$\Pi_p = 300 \cdot 7\,589 = 2\,276\,700 \text{ грн/рік}.$$

Собівартість одиничної продукції, грн:

$$C = \frac{C_p}{V_{\text{рік}}}. \quad (5.22)$$

$$C = \frac{1\,805\,800}{7\,589} = 237,95 \text{ грн}.$$

Прибуток, грн/рік:

$$\Pi = \Pi_p - C_p. \quad (5.23)$$

$$\Pi = 2\,276\,700 - 1\,805\,800 = 470\,900 \text{ грн/рік}.$$

Капіталовкладення, грн:

$$K = \text{ОФ} + \text{ОбЗ}. \quad (5.24)$$

$$K = 470\,000 + 1\,010\,000 = 1\,480\,000 \text{ грн}.$$

Рентабельність виробництва, %:

$$P = \left(\frac{\Pi}{C_p} \right) \cdot 100\%. \quad (5.25)$$

$$P = \left(\frac{470\,900}{1\,805\,800} \right) \cdot 100\% = 26,08 \, \%.$$

Період повернення капіталовкладень, рік:

$$T_{\text{пов}} = \frac{K}{\Pi}. \quad (5.26)$$

$$T_{\text{пов}} = \frac{1\,480\,000}{470\,900} = 3,1 \text{ років.}$$

Ефективність підприємства:

$$E = \frac{\Pi}{K}. \quad (5.27)$$

$$E = \frac{470\,900}{1\,480\,000} = 0,31.$$

Фондовіддача, грн/грн:

$$\Phi B_{0\Phi} = \frac{\Pi_p}{0\Phi}. \quad (5.28)$$

$$\Phi B_{0\Phi} = \frac{2\,276\,700}{470\,000} = 4,84 \text{ грн/грн.}$$

$$\Phi B_{063} = \frac{\Pi_p}{063}. \quad (5.29)$$

$$\Phi B_{063} = \frac{2\,490\,000}{1\,010\,000} = 2,46 \text{ грн/грн.}$$

Фондоємність, грн/грн:

$$\Phi E_{0\Phi} = \frac{1}{\Phi B_{0\Phi}}. \quad (5.30)$$

$$\Phi E_{0\Phi} = \frac{1}{4,84} = 0,21 \text{ грн/грн.}$$

$$\Phi E_{063} = \frac{1}{\Phi B_{063}}. \quad (5.31)$$

$$\Phi E_{063} = \frac{1}{2,46} = 0,4 \text{ грн/грн.}$$

З отриманих даних видно, що прибуток при витратах на страхування становитиме 470 900 грн/рік, тобто знизиться на 6 %. При цьому рентабельність знизиться на 2 %, а коефіцієнт економічної ефективності становитиме 0,31. А от термін повернення капіталовкладень для даного стартапу зросте до ~ 3 років.

6 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА ВНАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Як видно з методики проведення експериментальної частини, в експерименті використовувалися шкідливі речовини, скляний і порцеляновий лабораторний посуд, електрична енергія. Робота виконувалася в лабораторії кафедри загальної хімічної технології та технології неорганічних речовин хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Експериментальну частину виконано з урахуванням вимог охорони праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях [85].

6.1 Охорона праці

6.1.1 Виявлення і аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів. Заходи з охорони праці

6.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 роботи, які виконуються в лабораторії відносяться до категорії Іб – легкі роботи [42]. У таблиці 5.1 наведено санітарні норми мікроклімату та їх фактичні значення. Робота в лабораторії є небезпечною через ймовірність отримання працівниками професійних захворювань та отруєнь. Це пов'язано з тим, що в процесі роботи доводиться працювати з хімічними речовинами, здатними негативно впливати на організм людини [85].

Температура повітря в приміщенні є оптимальною і становить 18 °С в холодний період року та 21 °С в теплий період року. Також нормі відповідають

значення відносної вологості повітря та швидкості руху повітря в лабораторії. Отже мікроклімат в приміщенні відповідає вимогам нормативу. В холодний період року фактичні значення параметрів мікроклімату підтримуються за рахунок використання системи центрального водяного опалення [86].

У хіміко-технологічній лабораторії використовується вентиляційна система загальнообмінного типу та встановлено витяжні шафи, що представляють собою ковпак великої ємності, всередині якого проводяться роботи зі шкідливими речовинами [86].

Таблиця 6.1 – Санітарні норми мікроклімату в робочих приміщеннях

Категорія робіт	Період року	Параметри мікроклімату					
		Температура, ° С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
		Допустима	Фактична	Допустима	Фактична	Допустима	Фактична
Легка 1б	Теплий	28	28	40-60	51	< 0,3	0,3
	Холодний	20-24	20	до 75	60	до 0,2	0,1

Для нормалізації параметрів мікроклімату робочої зони реалізовані наступні заходи:

- кондиціонування повітря;
- використання засобів індивідуального захисту.

У таблиці 5.2 наведено санітарну характеристику приміщення лабораторії.

Таблиця 6.2 – Санітарна характеристика приміщення лабораторії

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливої дії	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, ГОСТ	Засоби долікарської допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони
1	2	3	4	5	6	7	8
Хіміко-технологічна	Цинк(II) ацетат	Нетоксична і не подразлива речовина, але вона може бути токсичною при внутрішньочеревинному введенні.	–	VIII	Халат ГОСТ 12.4.103-83, респіратор, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85	Дана речовина може використовуватися в медичних цілях. При потраплянні в середину, випити велику кількість води та викликати швидку допомогу.	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів хімічного аналізу
	Цинк(II) оксид	Малотоксичний, але його пил шкідливий для органів дихання	0,5 мг/м ³ (за ГОСТ 10262-73)	VII	Халат ГОСТ 12.4.103-83, респіратор, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85	Промивання місця ураження водою. При попаданні пилу в дихальні шляхи забезпечити доступ свіжого повітря.	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів хімічного аналізу
	Гідроксид натрію	Подразнює шкіру, токсична		II	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85	Промивання місця ураження водою, нейтралізація розчином оцтової кислоти	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів хімічного аналізу

6.1.1.2 Лабораторне освітлення

Роботи в лабораторії, згідно ДБН В.2.5-28:2018 відносяться до IV в розряді зорових робіт [43]. Приміщення лабораторії забезпечено природним і штучним освітленням, яке здійснюється за допомогою люмінесцентних ламп [85].

Норми освітлення робочих місць і КПО для зорової роботи середньої точності, згідно ДБН В.2.5-28:2018, представлено у таблиці 5.3. У приміщенні лабораторії природне бокове освітлення. В якості джерел штучного освітлення використовуються люмінесцентні світильники ВОД з лампами ЛБ, що розміщені на стелі приміщення для здійснення загального рівномірного та локалізованого освітлення. Світильники, що використовуються в лабораторії за своєю будовою являються захищеними від пилу, вологи і хімічно активного середовища. Напруга мережі 220В [87].

Таблиця 6.3 – Санітарні норми параметрів освітлення робочого місця

Освітлення робочих поверхонь при штучному освітленні, лк			КПО при боковому при природньому освітленні, %	КПО при сумісному освітленні, %
комбіноване	загальне	фактичне		
400	200	200	1	0,9

Для контролю освітленості двічі на рік у відповідності з ГОСТ 24940-96 заплановано проводити вимірювання освітлення за допомогою фотоелектричного об'єктивного люксметра типу Ю-116 та чищення віконного скла та плафонів [87].

6.1.1.3 Захист від шуму і вібрації

Шум в лабораторії виникає при роботі витяжних шаф, при перемішуванні та перетиранні твердих матеріалів вручну, при роботі дистильатора, вакуумного насоса та проточної установки для видалення барвників [85].

Згідно ДСН 3.3.6.037-99 допустимий рівень шуму при виконанні висококваліфікованої роботи, аналітичної та вимірювальної роботи складає 60 дБА.

Загальний фактичний рівень шуму при виконанні науково-дослідної роботи складав 40 дБА, що відповідає нормі. Відтак, розробляти додаткові заходи для зниження рівня шуму немає потреби.

Для зниження вібрації і шуму, що виникає при роботі деякого лабораторного обладнання, використовують наступні заходи: жорстке кріплення віброуючих деталей; балансування (врівноваження) рухомих деталей і механізмів; зміну числа оборотів джерела вібрації для збільшення розриву між власною частотою коливань і резонансною частотою; застосування динамічних віброгасників [87].

Для контролю шуму використовують шумоміри, для контролю вібрації вібратормір ВШВ-003.

6.1.1.4 Електробезпека

У приміщенні лабораторії передбачено живлення електрообладнання від трифазної чотирьохпровідної електричної мережі змінного струму промислової частоти напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю. Однією з причин ураження електричним струмом в лабораторії є випадковий дотик до струмопровідної частини з порушеною ізоляцією, або ситуація, коли людина доторкається до ушкодженого приладу, стоячи на вологій підлозі [86].

Згідно ГОСТ 12.1.038-82, гранично допустиме значення струму, що проходить через людину, і напруга дотику дорівнюють: при нормальному режимі: $I_{\text{л}} = 0.3 \text{ мА}$, $U_{\text{пр}} = 2 \text{ В}$, $t \leq 10 \text{ хв / добу}$; при аварійному режимі $I_{\text{л}} = 6 \text{ мА}$, $U_{\text{пр}} = 36 \text{ В}$, $t > 1 \text{ с}$.

Порівнянню піддається розрахункове із гранично допустимим значенням струму (I , мА) [85]:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\text{ф}}}{R_{\text{л}} + R_0} \cdot 10^3, \text{ мА} \quad (5.1)$$

де $R_{\text{л}}$ – опір тіла людини, Ом;

R_0 – опір нейтралі заземлення, Ом;

$U_{\text{ф}}$ – фазова напруга, В.

$$U_o = I_L \cdot R_L \cdot 10^3, \text{В}; \quad (5.2)$$

$$R_L = 2000 \text{ Ом}; R_o = 4 \text{ Ом}; \quad (5.3)$$

$$I_L = \frac{220}{2000+4} \cdot 10^3 = 110 \text{ мА} \quad (5.4)$$

$$U_o = 0,11 \cdot 2000 = 220 \text{ В}. \quad (5.5)$$

Лабораторні приміщення за безпекою ураження людей електричним струмом належать класу приміщень без підвищеної небезпеки. На підставі результатів аналізу небезпеки, щодо експлуатації електричного обладнання в лабораторії з урахуванням вимог нормативних документів реалізовано наступні заходи:

- занулення корпусів обладнання у відповідності зПУЕ;
- ізоляція струмопровідних частин обладнання;
- на робочі місця струм підводиться прихованою електропроводкою;
- контрольно-вимірювальне обладнання розміщується на щитках, зручних для спостереження і обслуговування;

В лабораторії є загальні рубильники, що дозволяють здійснювати відключення всієї мережі високої напруги. Також передбачено інструменти з ізольованими ручками, гумовими килимками та ізолюючими підставками.

6.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

6.2.1 Атестація робочих місць

Оцінка фактичного стану праці на робочому місці проводиться за даними атестації робочого місця й спеціальних інструментальних вимірів факторів виробничого середовища, які відображені на карті умов праці робочого місця дослідника [85]. Дані занесені до таблиці 6.4

Назва організації: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського», Хіміко-технологічний факультет; кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології, хімічна лабораторія № 018.

Дата заповнення: 26 жовтня 2020 року

Відповідальний за заповнення карти: Гуцул Х.Р.

Таблиця 6.4 – Карта умов праці на робочому місці в лабораторії №018

№п/п	Фактори виробничого середовища	Нормативи ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактору, бали	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична бали
1	2	3	4	5	6	7
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ :					
	Цинк(II) ацетат (VIII клас небезпеки)		-	1	0,1	0,1
	Цинк(II) оксид (VII клас небезпеки)	0,5 мг/м ³	-	1	0,1	0,1
	Гідроксид натрію (II клас небезпеки)		-	1	0,1	0,1
2	Мікроклімат у приміщенні:					
	Температура повітря, °C	15 - 19	17	-	1	-
	Швидкість повітря, м/с	0,2	0,2	-	1	-
	Відносна вологість повітря, %	60-40	40	-	1	-

Продовження таблиці 6.4

1	2	3	4	5	6	7
3	Напруженість праці:					
	Увага (% часу зміни)	90	90	-	0,9	
	Часпостереження за ходом лабораторного процесу без активних дій,% Тривалостізмін	15	15	-	0,3	
4	Освітленість в приміщенні, лк	300	300		0,5	
5	Виробнича і локальна вібрація	63	32		0,3	

Сумарна фактична шкідливість становить 0,3 бали. Розмір доплати до тарифної ставки буде становити ~4 %.

Згідно з даними Карти умов праці на робочому місці інженера – воно підлягає раціоналізації. У відповідних підрозділах розроблено засоби і заходи для забезпечення здорових і безпечних умов праці та їх покращення.

6.2.2 Безпека проведення експериментальної частини

Під час роботи в лабораторній кімнаті небезпеку для здоров'я працюючих представляє робота з плиткою з електронагрівом, електричною піччю, скляним посудом, вакуумним насосом, а також шкідливими речовинами. При роботі електрична піч має дуже високу температуру (до 1310 °С). Робота в лабораторії без захисних засобів може призвести до отримання опіків та інших пошкоджень різного ступеня. Пил, що може утворитися з хімічних речовин, подразнює слизові оболонки очей, верхні дихальні шляхи і викликає різні захворювання легенів [86].

При виконанні експериментальної частини дисертаційної роботи також існує небезпека отримання механічних травм, оскільки використовується скляний і порцеляновий посуд. Травми можуть бути отримані через використання битого посуду, а також через використання звичайної посуду – замість термостійкої. При

порізі битим склом, шкідливі речовини можуть потрапити в кров, що може призвести до тяжких наслідків. При порушенні методики проведення охолодження, після прокалювання в печі, можуть бути отримані термічні опіки [86].

В лабораторії реалізуються наступні заходи, що спрямовані на запобігання травматизму на робочому місці:

- до самостійного виконання робіт в лабораторії допускаються особи, які пройшли: вступний інструктаж з охорони праці, первинний інструктаж на робочому місці та пожежної безпеки, а також пройшли професійне навчання;

- всі роботи, пов'язані з виділенням шкідливих речовин передбачено проводити виключно у витяжній шафі;

- посуд, який має тріщини, не використовується;

- не нагріваємо нетерmostійкий посуд, а також різко не охолоджуємо нагрітий посуд;

- запаси реактивів зберігаються в тарі з указаним вмістом в добре вентильованих сухих приміщеннях на постійних місцях;

- зберігання їжі і харчових продуктів передбачено в окремих приміщеннях;

- особистий одяг зберігається у шафах в неробочому приміщенні;

- робочий одяг зберігається окремо від особистого.

У медичній аптечці передбачено наявність розчинів крохмалю, йоду, перексиду водню, бинт і вата.

Наявність шкідливих речовин в повітрі періодично контролюється в залежності від класу небезпеки використовуваних речовин. Перед виходом з лабораторії подача електроенергії вимикається. Допустима температура поверхні печі $\sim 26^{\circ}\text{C}$.

6.2.3 Пожежна безпека

Можливі причини виникнення пожежі в лабораторії:

- порушення ізоляції електропроводки;

- виділення тепла в результаті хімічних реакцій;

- вплив високих температур на речовину;

- виникнення короткого замикання електропроводки;

- перевантаженість електричної мережі.

Будівля, де знаходиться лабораторія, побудована з матеріалу, який важко загорасться, і відноситься до III ступеня вогнестійкості. Для забезпечення пожежної безпеки в лабораторії застосовуються наступні заходи:

- до роботи допускаються особи, які пройшли протипожежний інструктаж;
- вентиляційні системи, повітропроводи, витяжні шафи виготовлені з вогнестійкого вогнетривкого матеріалу;
- приміщення лабораторії забезпечено автоматичною пожежною сигналізацією, теплові датчики розташовані на стелі і спрацьовують при підвищенні температури до заданої межі. З метою захисту від загоряння всі прилади та електрообладнання забезпечені запобіжниками;
- для усунення вогню пожежі, що виникла, є вогнегасники вуглекислотні ОУ-

2.

Для гасіння невеликих вогнищ, загорянь горючих рідин, газів, електроустановок напругою до 1000 В, металів і їх сплавів використовуються порошкові вогнегасники ОП-1, ОП-25, ОП-10.

Показники пожежо- та вибухонебезпечних речовин та матеріалів, що знаходяться в лабораторії, наведено в таблиці 5.5.

Таблиця 6.5 – Показники пожежної та вибухової небезпечності речовин та матеріалів. Класифікація виробництва пожежо- та вибухонебезпечності

Назва дільниць, приміщень зовнішніх установок	Речовини, що мають обіг у виробництві	Агрегатний стан речовини в нормальних умовах	Горючість, займистість, вибухонебезпечність	Показники пожежо- і вибухонебезпечності			Вогнегасні засоби	Категорія приміщення за ОНП 34- 86	Клас приміщення (зони) і зовнішніх установок згідно з ПУЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисту по влаштуванню грозозахисту згідно з БН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання				
Лабораторія	Деревина	тв.	горить	272	300	340	Вода	В	В-16	ІІІ
	Папір	тв.	горить	170	230	230'	ВП-1,	В	В- 16	ІІІ

6.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта

Згідно Положення «Щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій» лабораторія відділу Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», хіміко-технологічного факультету відноситься до категорії потенційно небезпечних об'єктів рівня «Б», а згідно ГОСТ 27331-87, - до класу В та підкласу В2, який характеризується горінням рідких речовин розчинних у воді (спирт, ацетон та ін.).

Аварійні ситуації можуть виникнути вразі: ураження електричним струмом, виходу з ладу водопостачання, вибуху балонів з киснем, підвищеної загазованості приміщення, виходу з ладу вентиляції та інше.

В разі аварійної ситуації забороняється допускати сторонніх осіб в небезпечну зону, повідомити про те, що сталося керівника робіт. Особи, зайняті ліквідацією аварій, повинні бути забезпечені індивідуальними засобами захисту. При виникненні пожежі слід викликати пожежну бригаду та приступити до гасіння подручними засобами пожежогасіння.

Місткість захисної споруди визначають відповідно до прийнятих норм за площею і об'ємом приміщень на одну людину. Де h становить 2,15–2,9

$m; S_1$ становить $0,4 \text{ м}^2$.

$$M_{\text{пр}} = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1}, \quad (5.6)$$

$$M_{\text{пр}1} = 24/0,5=48 \text{ ос};$$

$$M_{\text{пр}2}=190/0,5=380\text{ос};$$

$$M_{\text{пр}3}=190/0,5=380 \text{ ос}.$$

Розраховуємо кількість місць за об'ємом приміщень M_o (перевіряють відповідність об'єму повітря приміщень на одну людину – не менше $1,5 \text{ м}^3$. Ця кількість повітря передбачена для забезпечення життєдіяльності людей протягом 3–4 год. на випадок, коли буде порушено повітропостачання) [85]:

$$M_o = \frac{(S_{\text{пр}}+S_d) \cdot h}{1,5}, \quad (5.7)$$

$$M_{o1}=(24+5) \cdot 2,3/1,5= 44 \text{ ос}.$$

$$M_{o2}=(190+65+10) \cdot 2,3/1,5=406 \text{ ос}.$$

$$M_{o3}=(190+65+10) \cdot 2,3/1,5=406\text{ос}.$$

Розраховуємо загальну місткість усіх захисних споруд об'єкта [85]:

$$M_3=48+380+380=553 \text{ ос}.$$

Визначаємо коефіцієнт місткості захисних споруд об'єкта [85]:

$$K_m = \frac{M_3}{N}, \quad (5.7)$$

$$K_m=808/(110+265+315+45)=1,1.$$

Визначаємо потрібну кількість нар у кожній захисній споруді: двох'ярусних $N = M/5$ (одні нари завдовжки 180 см забезпечують 4 місця для сидіння, 1 для лежання) трьох'ярусних $N = M/6$ (4 місця для сидіння, 2 для лежання) [85].

$$N_1=48/5= 9 \text{ нар};$$

$$N_2=380/5=76 \text{ нар};$$

$$N_3 =380/5= 76\text{нар}.$$

Оскільки $K_m > 1$, то захисні споруди дозволяють розмістити всіх працівників.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України [Електронний ресурс] режим доступу: <https://menr.gov.ua> – вільний. Загол. з екрана. – Мова укр.
2. Гуцул Х.Р. Структура і властивості цинку (II) оксиду. Огляд / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. // Екологічні науки: науково-практичний журнал / Головний редактор Бондар О.І. – К.: ДЕА, 2020. – № 2(29). Т. 1. – 182 с. – С.140-144.
3. Chong M. Recent developments in photocatalytic water treatment technology. A review / Chong M., Jin B., Chow C. and Saint C. // Water Res. – 2010. – V. 44. – P. 2997-3027.
4. Özgür Ü. A Comprehensive review of ZnO materials and devices / Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoç H. // Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – P. 65-67.
5. Ludi B. Zinc oxide nanoparticles: Chemical mechanism and classical and non-classical crystallization / Ludi B., Niederberger M. // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – P. 12554-12568.
6. Wahab R. Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method / Wahab R., Ansari S.G., Kim Y.S., Seo H.K., Shin H.S. // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – P. 7622-7626.
7. Kong X. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar-nanobelts / Kong X., Ding Y., Yang R., Wang Z.L. // Science. – 2004. – V. 303. – P. 1348-1351.
8. Pan Z.W. Nanobelts of semiconducting oxides / Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. // Science. – 2001. – V. 291. – P. 1947-1949.
9. Wu J.J. Heterostructures of ZnO–Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes / Wu J.J., Liu S.C., Wu C.T., Chen K.H., Chenm L.C. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. – P. 1312-1314.
10. Huang Y. Morphology, structures and properties of ZnO nanobelts fabricated by Zn-powder evaporation without catalyst at lower temperature /

Huang Y., He J., Zhang Y., Dai Y., Gu Y., Wang S., Zhou C. // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41. – P. 3057-3062.

11. Nikoobakht B. Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials / Nikoobakht B., Wang X., Herzog A., Shi J. // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. – P. 342-365.

12. Chiu W.S. Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue / Chiu W.S., Khiew P.S., Cloke M., Isaa D., Tana T.K., Radiman S., Abd-Shukor R., Abd-Hamid M.A., Huang N.M., Lim H.N. // Chem. Eng. J. – 2010. – V. 158. – P. 345-352.

13. Xu T. Growth and structure of pure ZnO / Xu T., Ji P., He M., Li J. // J. Micro & Nanomaterials. – 2012. – V. 10. – P. 12-25.

14. Polshettiwar V. Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis / Polshettiwar V., Baruwati B., Varma R.S // ACS Nano. – 2009. – V. 3. – P. 728-736.

15. Xie Q. Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties / Xie Q., Dai Z., Liang J., Xu L., Yu W., Qian Y. // Solid State Commun. – 2005. – V. 136. – P. 304-307.

16. Liu J. Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures / Liu J., Huang X., Li Y., Sulieman K.M., Sun F., He X. // Scr. Mater. – 2006. – V. 55. – P. 795-798.

17. Bitenc M. Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide / Bitenc M., Orel Z.C. // Mater. Res. Bull. – 2009. – V. 44. – P. 381-387.

18. Chen W.J. Preparation of nanosized ZnO using α brass / Chen W.J., Liu W.L., Hsieh S.H., Tsai T.K. // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – P. 6749-6753.

19. International Organization for Standardization (ISO) / Rubber Compounding Ingredients – Zinc Oxide – Test Methods: ISO 9298: 1995. ISO: Geneva, Switzerland. – 2010.

20. Pyskło L. Zinc Oxide in Rubber Compounds / Pyskło L., Parasiewicz W., Pawłowski P., Niciński K. // Instytut Przemysłu Gumowego: Piastów, Poland. – 2007. – V. 59. – P. 320-328.
21. Mahmud S. Nanostructure of ZnO fabricated via French process and its correlation to electrical properties of semiconducting varistors. Synth React / Mahmud S., Abdullah M.J., Putrus G.A., Chong J., Mohamad A.K. // Inorg. Met. Org. Nano Met. Chem. – 2003. – V. 36. – P. 155-159.
22. Tsuzuki T. Mechanochemical synthesis of nanoparticles / Tsuzuki T., McCormick P.G. // J. Mater. Sci. – 2004. – V. 39. – P. 5143-5146.
23. Bitenc M. Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide / Bitenc M., Orel Z.C. // Mater. Res. Bull. – 2009. – V. 44. – P. 381-387.
24. Stanković A. Controlled mechanochemically assisted synthesis of ZnO nanopowders in the presence of oxalic acid / Stanković A., Veselinović L.J.; Skapin S.D., Marković S., Uskoković D. J. // Mater. Sci. – 2011. – V. 46. – P. 3716-3724.
25. Ao W. Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline / Ao W., Li, J., Yang H., Zeng X., Ma X. // Powder Technol. – 2006. – V. 168. – P. 128-151.
26. Kołodziejczak-Radzimska A. Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Physicochem / Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Krysztafkiewicz A. // Probl. Miner. Process. – 2010. – V. 44. – P. 93-102.
27. Hong R. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles / Hong R., Pan T., Qian J., Li H. // Chem. Eng. J. – 2006. – V. 119. – P. 71-81.
28. Wang, Y. Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor / Wang Y., Zhang C., Bi S., Luo G. // Powder Technol. – 2010. – V. 202. – P. 130-136.

29. Mahato T.H Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin / Mahato T.H., Prasad G.K., Acharya B.S.J., Srivastava A.R., Vijayaraghavan R. // J. Hazard. Mater. – 2009. – V. 165. – P. 928-932.

30. Benhebal H. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by sol-gel process / Benhebal H., Chaib M., Salomon T., Geens J., Leonard A., Lambert S.D., Crine M., Heinrichs B. // Alex. Eng. J. – 2013. – V. 52. – P. 517-523.

31. Ristić M. Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders / Ristić M., Musić S., Ivanda M., Popović S. // J. Alloy.Comp. – 2005. – V. 39. – P. L1-L4.

32. Yue S. Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol-gel method / Yue S., Yan Z., Shi Y., Ran G. // Mater. Lett. – 2013. – V. 98. – P. 246-249.

33. Djurišić A.B. Recent progress in hydrothermal synthesis of zinc oxide nanomaterials / Djurišić A.B., Chen X.Y., Lung Y.H. // Recent Pat. Nanotechnol. – 2012. – V. 6. – P. 124-134.

34. Tsuzuki T. Nanotechnology and cosmetic chemist. Cosmet /Tsuzuki T., Dawkins H., Dunlop J., Trotter G., Nearn M., McCormick P.G. // Aerosol Toilet. Aust. – 2002. – V. 15. – P. 10-24.

35. Chen D. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies / Chen D., Ciao X., Cheng G. // Solid State Commun. – 2000. – V. 113. – P. 363-366.

36. Lenntech.com, (2015). Water pollutant information FAQ. [Електроний ресурс] режим доступу: <http://www.lenntech.com/water-pollutants-faq.htm> [Accessed 27 Jun. 2015] – вільний. Загол. з екрана. – Мова англ.

37. Sakthivel S. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ / Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M., Arabindoo B., Palanichamy M. // Solar En. Mater. Solar Cells. – 2002. – V. 77. – P. 65-82.

38. Jo W. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes / Jo W. and Tayade R. // Chin. J. Catal. – 2014. – V. 35. – P. 1781-1792.

39. Lam S. Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review / Lam S., Sin J., Abdullah A. and Mohamed A. // Desalin. Water Treat. – 2012. – V. 41. – P. 131-169.

40. Pandey A. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes / Pandey A., Singh P. and Iyengar L. // Intern. Biodeter. Biodegr. – 2009. – V. 59. – P. 73-84.

41. Singh R. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes / Singh P. and Singh R. // Intern. Biodeter. Biodegr. – 2015. – V. 104. – P. 21-31.

42. Chen D. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies // Chen D., Ciao X., Cheng G. // Solid State Commun. – 2000. – V. 113. – P. 363-366.

43. Schütz A.K. Die Amyloid-Kongorot-Bindungsstelle in atomarer Auflösung / Schütz A.K., Soragni A., Hornemann S., Aguzzi A. // Angewandte Chemie. – 2011. – V. 123. – P. 95-100.

44. Kongorot [Електроний ресурс] режим доступу: <https://de.wikipedia.org/wiki/Kongorot> – вільний. Загол. з екрана. – Мова нім.

45. Yakupova E.I. Congo Red and amyloids: history and relationship / Yakupova E.I., Bobyleva L.G., Vikhlyantsev I.M., Bobylev A.G. // Biosci. Rep. – 2019. – V. 39. – P. 26-35.

46. Methylenblau [Електроний ресурс] режим доступу: <https://de.wikipedia.org/wiki/Methylenblau> – вільний. Загол. з екрана. – Мова нім.

47. Gupta G. Methylene blue in the treatment of discogenic low back pain / Gupta G., Radhakrishna M. // In: Pain physician. – 2012. – V. 4. – P. 333-338.

48. Kallewaard J. W. Efficacy, safety, and predictors of intradiscal methylene blue injection for discogenic / Kallewaard J. W., Geurts J. W. // In: Pain practice. – 2016. – V. 4. – P. 405-412.

49. Sweet G. Methylene-blue-associated encephalopathy / Sweet G., Standiford S. B. // J. Amer. Coll. Surg. – 2007. – V. 204. – P. 454–458.
50. Brigitte M. Ehrlichs Methylenblau – Blauer Farbstoff gegen Malaria / Brigitte M. // Pharmazeutische Zeitung. – 2010. – V. 149. – P. 124-129.
51. Zhang X. Clinical evaluation and magnetic resonance imaging assessment of intradiscal methylene blue injection for the treatment of discogenic low back pain / Zhang X., Hao J. // In: Pain physician. – 2016. – V. 8. – P. E1189-E1195.
52. Methylgreen [Електроний ресурс] режим доступу: https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_green – вільний. Загол. з екрана. – Мова нім.
53. Prieto D. A fast, low cost, and highly efficient fluorescent DNA labeling method using methyl green / Prieto D., Aparicio G., Morande P.E., Zolessi F.R. // Histochem. Cell Biology. – 2014. – V. 142. – P. 335-45.
54. Photokatalyse [Електроний ресурс] режим доступу: <https://dechema-dfi.de/photokatalyse.html> – вільний. Загол. з екрана. – Мова нім.
55. Braslavsky S.E. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011) / Braslavsky S.E., Braun A.M., Cassano A.E., Emeline A.V., Litter M.I., Palmisano L., Parmon V.N., and Serpone N. // Pure & Applied Chem. – 2011. – V. 83. – P. 931-1041.
56. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / Fujishima A., Honda K. // Nature. – 1927. – V. 238. – P. 37-38.
57. Pitre S.P. Library of Cationic Organic Dyes for Visible-Light-Driven Photoredox Transformations / Pitre S.P., McTiernan C.D., Scaiano J.C. // Acc. Chem. Res. – 2016. – V. 49. – P. 1320-1330.
58. Albini A. Das Grotthuss-Draper-Gesetz besagt, dass nur Licht, das durch ein System absorbiert wird, eine photochemische Reaktion auslösen kann; fgr einen historischen 3 berblick siehe / Albini A. // Photochem. Photobiol. Sci. – 2016. – V. 15. – P. 319-324.

59. Ishida N. Fgr eine Diskussion gber photochemische Synthese durch Sonnenlicht, siehe / Ishida N., Shimamoto Y., Murakami M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 11750-11752.
60. Griesbeck A.G. Fgr eine kurze Einfghrung in die Thematik, siehe / Griesbeck A.G., Maptue N., Bondock S., Oelgemçller M. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2003. – V. 2. – P. 450-451.
61. Ciamician G. The photochemistry of the future / Ciamician G. // *Science.* – 1912. – V. 36. – P. 385-394.
62. Silvi M. Enhancing the potential of enantioselective organocatalysis with light / Silvi M., Melchiorre P. // *Nature.* – 2018. – V. 554. – P. 41-49.
63. Twilton J. The merger of transition metal and photocatalysis / Twilton J., Le C., Zhang P., Shaw M.H., Evans R.W., MacMillan D.W.C. / *Nat. Rev. Chem.* – 2017. – V. 1. – P. 41570-017-0052.
64. Cambi D. Fgr eine aktuelle Diskussion gber Durchflussphotochemie, siehe / Cambi D., Bottecchia C., Straathof N. J. W., Hessel V. // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – P. 10276-10341.
65. Elliott L.D. Booker-Milburn / Elliott L.D., Knowles J.P., Koovits P. J., Maskill K.G., Ralph M.J., Lejeune G., Edwards L.J., Robinson R.I., Clemens I.R., Cox B., Pascoe D.D., Koch G., Eberle M., Berry M.B. // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 15226-15232.
66. Ambrosi A. Fgreinen Aufsatz gber chemische Anwendungen von 3D Druck / Ambrosi A., Pumera M. // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – V. 45. – P. 2740-2755.
67. Cambi D. Energy-efficient solar photochemistry with luminescent solar concentrator based photomicroreactors / Cambi D., Zhao F., Hessel V., Debije M.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – P. 1050-1054.
68. Nicholls T.P. Identifying the potential of pulsed LED irradiation in synthesis: copper-photocatalysed C–F functionalisation / Nicholls T.P., Robertson J.C., Gardiner M.G., Bissember A.C. // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – P. 4589-4592.

69. Nicewicz D. Merging photoredox catalysis with organocatalysis: the direct asymmetric alkylation of aldehydes / Nicewicz D., MacMillan D.W.C. // *Science*. – 2008. – V. 322. – P. 77-80.

70. Гуцул Х.Р. Отримання цинк(II) оксиду методом осадження / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. // *Tendances scientifiques de la recherche fondamentale et appliqué*. – 2020. – V. 2. – P. 7-10.

71. Saboor A. Band gap tuning and applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped versus Nd-doped ZnO nanorods / Saboor A., Mujtaba Shah S., Hussain H. // *Matr. Scie. in Semicond. Process.* – 2019. – V. 93. – P. 215-225.

72. Minakova T. S. Adsorbtsionnye protsessy na poverkhnost itverdykh tel / Minakova T. S. // *Tomsk, Izd-vo Tom. un-ta Publ.* – 2007. – V. 5. – P. 284-286.

73. Hutsul K., The influence of the photocatalytic process organization on removal of congo red dye / Hutsul K., Ivanenko I. // Збірка тез доповідей XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (21-22 травня 2020 р., м. Київ). – К.: НТУУ «КПІ ім. Ігор Сікорського», 2020. – С. 298. – С.149-150.

74. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination / Patterson A. // *Phys. Rev.: journal*. – 1939. – V. 56. – P. 978-982.

75. Kubelka-Munk [Електроний ресурс] режим доступу: <https://mmrc.caltech.edu/FTIR/Literature/Diff%20Reflectance/Kubelka-Munk.pdf> – вільний. Загол. з екрана. – Мова англ.

76. Гуцул Х.Р. Дослідження морфології напівпровідного цинку(II) оксиду / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М., Кримець Г.В. // *Science and practice: implementation to modern society*. – 2020. – V. 1. – P. 173-175.

77. Hutsul K.R. The influence of the photocatalytic process organization on removal of azo-dyes / Hutsul K.R., Ivanenko I.M. // "Хімічні Каразінські читання - 2020" (ХКЧ'20): збірка тез доповідей XII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 21-23 квітня 2020 р., м. Харків. –

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Хімічний факультет. – 2020. – С.159. – С. 109-111.

78. Гуцул Х.Р. Фотокаталітичне видалення метилового синього за допомогою цинку оксиду / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. // Міжгалузеві дискути: динаміка та розвиток сучасних наукових досліджень: матеріали міжнародної наукової конференції (Т.2), (10 липня, 2020 рік. Вінниця). – 2020. – С. 153. – С.15-17.

79. Гуцул Х.Р. Фотокаталітичне видалення барвника метилового зеленого / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. // The 1st International scientific and practical conference “Actual trends of modern scientific research” (July 19-21, 2020, Munich, Germany). – MDPC Publishing, Munich, Germany, 2020. – P. 379. – P. 108-112.

80. Гуцул Х.Р. Змінювання рН під час фотокаталітичного розкладання конго-червоного / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. // Korszerű műszerek és algoritmusai tapasztalati és elméleti tudományos kutatási – 2020. – V. 2. – P. 31-33.

81. Гуцул Х.Р. Змінювання рН під час фотокаталітичного розкладання метилового блакитного / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М., Кринець Г.В. // Збірка тез доповідей VIII – міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 22-23 квітня 2020 р., м. Київ / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». – 2020. – С. 141. – С. 65-66.

82. Захарова Н.В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании / Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – V. 13. – С. 56-62.

83. Розроблення стартап-проекту: Практикум [Електронний ресурс]: навч. посіб. Для студ. спеціальності 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» та спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / О.А. Підлісна, Ю.В. Тюленєва ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. –

Електронні текстові дані (1 файл: 0,2 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 46 с.

84. Основи виробничого підприємництва: Навчальний посібник / під ред. Підлісної О.А., Янкового В.В. – К.: ІВЦ «Вдавництво Політехніка», НТУУ «КПІ», 2010. – 287 с.

85. Методичні вказівки до розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» в дипломних проектах і роботах для спеціалістів і магістрів хіміко-технологічного факультету та факультету біотехнології та біотехніки [Електронний ресурс] / НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» ; уклад.: А. Т. Орленко, Н. А. Праховнік, Ю. О. Полукаров, О. С. Ільчук. – Київ : НТУУ «КПІ», 2013. – 62 с.

86. Костин Н. В. Техника безопасности работы в химических лабораториях. [Текст] / Н. В. Костин. // Изд-во МГУ. – 1989. – 145 с.

87. Ткачук К. Н. Основи охорони праці: підручник. [Текст] / К. Н. Ткачук, М. О. Халімовський, В. В. Зацарний, Д. В. Зеркалов, за ред. К. Н. Ткачука і М. О. Халімовського // К.: Основа. – 2006 – 448 с.