Національний технічний університет України
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Гуцул Христина Ростиславівна

УДК 546+54-4+66+667.2+675+667

ДИСЕРТАЦІЯ

Наноструктуровані композитні фотокаталізатори на основі цинк (II) оксиду для деструкції органічних барвників

161 хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
Х.Р. Гуцул

Науковий керівник Іваненко Ірина Миколаївна, доцент, кандидат хімічних наук, доцент кафедри технології неорганічних речовин, водопідготовки та загальної хімічної технології.

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Гуцул Х. Р. Наноструктуровані композитні фотокаталізатори на основі цинк (II) оксиду для деструкції органічних барвників. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена одержанню новітніх композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду у поєднанні з титан (IV) оксидом та цеолітом HY, а також дослідженню їх фізико-хімічних властивостей та ефективності у процесах фотокаталітичної деградації барвників аніонного та катіонного типів під дією ультрафіолетового та видимого світла.

В роботі розглянуто вплив параметрів синтезу (співвідношення компонентів та температури кінцевої термічної обробки) на фотокаталітичну активність композитів на основі ZnO. Дослідження показали, що найефективнішими у фотокаталітичній деградації катіонних барвників (метиленовий блакитний, метиленовий зелений) є композити з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2. Водночас, композити ZnO з цеолітом HY виявились найбільш ефективними для деградації аніонних барвників (конго червоний) під дією як ультрафіолетового, так і видимого світла.

Методом рентгенівської дифракції досліджено композити ZnO з TiO_2 та встановлено, що ZnO кристалізується у формі вюрциту гексагональної сингонії, а TiO_2 міститься у вигляді двох модифікацій – анатазу та рутилу. Розмір кристалітів знаходиться в діапазоні від 16 нм до 26 нм для вюрциту, від 15,8 нм до 16,7 нм для анатазу та від 19 нм до 22,5 нм для рутилу. Спектроскопія комбінаційного розсіювання підтвердила наявність фаз ZnO та TiO_2 у зразках композитів з найбільш інтенсивними піками у композиті з рівним співвідношенням компонентів. Інфрачервона спектроскопія підтвердила кристалічність композитів та наявність зв'язків O-Zn-O та O-Ti-O. Результати скануючої електронної

мікроскопії показали, що часточки мають форму пластівців, що агрегують, формуючи агломерати більшого розміру. Розмір часточок, досліджених методом дисперсійного розсіювання світла, знаходиться в діапазоні від 180 до 220 нм. Величина оптичної ширини забороненої зони для композитів (1)ZnO/TiO_2 та (3)ZnO/TiO_2 становить 3,22 еВ, а для зразка з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2 вона складає 2,98 еВ. Зменшення ширини забороненої зони пов'язане зі зміщенням забороненої зони на межі двох напівпровідників та наявністю дефектів кристалічної решітки. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту синтезованими композитами належать до типу III, що свідчить про їх невисоку адсорбційну здатність і мало розвинену поруватість, їх питома площа поверхні знаходиться в діапазоні від 10 до 18 $м^2/г$. Дослідження розподілу поверхневих центрів за ступенем кислотності показали, що у всіх композитах переважають основні центри Бренстеда, а їх найбільша кількість присутня в композиті з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2.

Результати експериментальних досліджень продемонстрували високу фотокаталітичну активність композитів ZnO з TiO_2 у процесах фотодеградації барвників аніонного (конго червоний) і катіонного (метиленовий блакитний та метиленовий зелений) типів. Найбільш активним є композит з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2, у присутності якого досягались найвищі значення ступеня розкладання барвників і константи швидкості фотодеградації, обраховані за рівнянням реакції псевдо-першого порядку. В циркуляційному режимі було досліджено розкладання конго червоного за різних доз синтезованих композитних фотокаталізаторів. Композити продемонстрували високу ефективність в циркуляційних умовах навіть без регенерації, а після регенерації прожарюванням на повітрі при 500°C їх фотокаталітична активність майже повністю відновлювалась.

Дослідження синтезованих композитів ZnO з цеолітом методом рентгенівської дифракції показали, що основні характерні піки цеоліту типу фожазіт зберігаються в композиті, а також присутні піки, що відповідають цинк (II) оксиду гексагональної сингонії типу вюрцит. Співвідношення кремнезем/алюміній у вихідному цеоліті залишалось практично незмінним, а вміст ZnO у композиті з цеолітом становив 20% масових. Інфрачервоні спектри синтезованого композиту ZnO/цеоліт показали збереження цеолітової структури, а валентні коливання зв'язку Zn-O не були чітко ідентифіковані через перекриття з характерними смугами цеоліту. Зображення скануючої електронної мікроскопії продемонстрували шарувату текстуру і округлу форму часточок вихідного цеоліту, і те, що цинк (II) оксид покриває і заповнює порожнини та проміжки між часточками цеоліту в композиті. Оптична ширина забороненої зони композиту ZnO/цеоліт становить 3,24 еВ, що відповідає значенню ширини забороненої зони чистого цинку (II) оксиду. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту показали зменшення загальної адсорбційної ємності та об'єму пор вихідного цеоліту після осадження ZnO. Результати оцінювання кислотно-основних властивостей поверхні за допомогою індикаторного методу Гаммета показали збільшення кількості основних центрів Бренстеда на поверхні композиту ZnO/цеоліт після осадження цинк (II) оксиду. Результати диференціального термічного аналізу показали, що і вихідний цеоліт, і композит ZnO/цеоліт демонструють дегідратацію з втратою води, причому загальні втрати води становили 16% для вихідного цеоліту і 11% для композиту.

Вивчення фотокаталітичного розкладання барвників у статичних умовах показало, що конго червоний усіх трьох досліджених концентрацій у присутності цеолітового композиту ZnO/цеоліт зазнавав майже повної деструкції, а ступінь його фотокаталітичного розкладання досягав ~99%. Метиленовий блакитний деградував менш інтенсивно, досягаючи 80% розкладання під дією ультрафіолетового опромінення і 64% під дією видимого світла. Кінетичні обрахунки дозволи встановити, що конго червоний розкладався швидше, ніж метиленовий блакитний під дією і ультрафіолетового, і видимого світла. Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного в циркуляційних умовах залежав від маси доданого композитного фотокаталізатора і майже не залежав від тривалості ультрафіолетового опромінення. Без регенерації фотокаталітична активність композиту ZnO/цеоліт знижувалась з кожним циклом використання, однак після регенерації відновлювалась майже повністю.

Встановлено, що синтезовані композити мають високу фотокаталітичну активність завдяки синергетичному ефекту, який забезпечує збільшення швидкості розкладання забруднювачів та розширення спектрального діапазону фоточутливості. Композити демонструють високу стабільність, а також можливість багаторазового їх використання без регенерації з незначною втратою активності та її майже повне відновлення після регенерації прожарюванням за температури 500°C.

Наукова новизна роботи полягає в наступному. Виявлено, що композит з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2 має найнижчу площу поверхні і дзета-потенціал, найменшу ширину забороненої зони, найдрібніші часточки та містить найбільшу кількість основних центрів Бренстеда, що пояснює його високу фотокаталітичну активність в процесах деструкції катіонних і аніонних барвників під дією ультрафіолетового опромінення. Вперше встановлено досягнення повної мінералізації аніонного барвника (конго червоного) при використанні композитного фотокаталізатора з рівним вмістом ZnO і TiO_2 та ультрафіолетового опромінення, що може вказувати на високу ефективність генерування електрон-діркових пар та відповідних радикалів в процесі фотокаталізу. Вперше знайдено, що композит цинк (II) оксид/цеоліт HY (вміст 20% мас. ZnO) є найбільш ефективним фотокаталізатором для деструкції аніонних барвників високої концентрації (до 50 мг/дм^3) з використанням як ультрафіолетового, так і видимого світла в статичному та циркуляційному режимах.

Практична значимість підтверджується наступним. Результати експериментальних досліджень використані при розробці нового теоретичного розділу та трьох лабораторних робіт з дисципліни «Інноваційні адсорбційні і каталітичні технології» для магістрів професійного спрямування спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»; показано, що композит з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2 є високоактивним щонайменше в п’яти циклах фотодеструкції барвників та повністю регенерується після прожарювання за температури 500°C, що відкриває реальні перспективи його практичного використання; практичні результати дисертаційної роботи захищено патентом України на корисну модель.

Дослідження мають перспективи застосування в технологіях очищення стічних вод фармацевтичних підприємств та підготовки питної води, що підтверджено актом впровадження на фармацевтичному підприємстві ПАТ «Лубнифарм».

Ключові слова: фотодеградація, фотокаталізатор, композит, цинк (II) оксид, титан (IV) оксид, цеоліт, наноструктурованість, фотокаталітична активність, барвники, карбон (IV) оксид, знебарвлення, очищення, ультрафіолетове опромінення, видиме світло.

Список публікацій здобувача наступні.

Статті:

1. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Krymets G. The precipitation synthesis of zinc (II) oxide for photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes, *Applied Nanoscience*, volume 12(3), 2022, P. 755-759. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01694-x. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.*

2. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Patrylak L., Pertko O., Kamenskyh D. ZnO/Zeolite composite photocatalyst for dyes degradation, *Applied Nanoscience*, volume 13(12), 2023, P. 7601-7609. https://doi.org/10.1007/s13204-023-02950-y. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.*

3. **Hutsul K.**, Ivanenko I. Photocatalalytic activity of ZnO/TiO_2 composites in circulating conditions, *Water and Water Purification Technologies*. *Scientific and Technical News*, volume 36(2), 2023, P. 10-17. https://doi.org/10.20535/2218-930022023300601. Фахове видання України. *Особистий внесок здобувача – аналіз*

літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.

Патенти:

4. Спосіб отримання фотокаталізатора цинк(II) оксиду осадженням, МПК (2020.01) C01G 9/02.: пат. на корисну модель u202007913. Гуцул Х.Р., Іваненко І.М., Кримець Г.В. №147092; заявл. 11.12.2020; опубл. 07.04.2021, Бюл. №14, 2021 р.

Матеріали конференцій:

5. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Fedenko Y. Nanocomposite TiO_2-ZnO for Dyes Photocatalytic Degradation, *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021, P. 1-4. https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568504. . *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.*

6. Hutsul K., Ivanenko I., Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO/TiO_2 Composite, *ECS Transactions*, volume 107(1), 2022, P. 16699–16706. https://doi.org/10.1149/10701.16699ecst. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

7. **Hutsul K.**, Stepanova A., Byts O., Ivanenko I. Photocatalytic activity of ZnO under near-real conditions, *Materials Today: Proceedings*, volume 62(P15), 2022, P. 7654–7659. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.484. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

Тези доповідей:

8.**Гуцул Х.**, Іваненко І. (2020) Фотокаталітичне видалення метилового синього за допомогою цинку оксиду. *Міжгалузеві дискути: динаміка та розвиток сучасних наукових досліджень: матеріали міжнародної наукової конференції. Матеріали конференцій МЦНД.* м. Вінниця, (Україна). С. 15-16. *Особистий внесок* *здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

9. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2020) PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CONGO RED IN DYNAMIC CONDITIONS. *Збірник наукових праць ΛΌГОΣ* . С. 41-42. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

10. **Гуцул Х.Р.**, Іваненко І.М. (2020) Фотокаталітичне видалення барвника метилового зеленого. *The 1st International scientific and practical conference "Actual trends of modern scientific research". MDPC Publishing*. Munich, (Germany). P. 20-25. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

11. **Гуцул Х.Р.**, Іваненко І.М. (2021) Фотокаталітична деградація конго червоного у динамічних умовах. *"Хімічні Каразінські читання - 2021" (ХКЧ'21): збірка тез доповідей XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів.* м. Харків. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Хімічний факультет. С. 50-51. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

12. **Гуцул Х.Р.**, Іваненко І.М. (2021) Дослідження втрати фотокаталітичної активності цинк(II) оксиду при повторному використанні. *I International Scientific and Practical Conference «Theoretical and practical aspects of modern scientific research».* С. 43-44. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

13. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2021) TiO_2-ZnO composite as a photocatalyst of dyes dyestruction. *Матеріали Восьмої міжнародної науково-технічної конференції: Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження. Збірник наукових статей.* м. Львів, (Україна): Національний університет «Львівська політехніка». С. 194-195. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

14. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2021) ZnO/TiO_2 composite for dyes photocatalytic degradation. *Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції: Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*. м. Київ, (Україна). С. 28-29. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

15. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Krymets G., Puzatko T. (2021) Photodegradation of congo red using zinc (II) oxide in circulating conditions. *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво»*. м. Шостка, (Україна): м. Суми: Сумський державний університет. С. 125-128. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

16. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2021) Photocatalytic decomposition of azo dyes using zinc (II) oxide. *9th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2021*. м. Львів, (Україна). *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

17. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2021) Synthesis of semiconductor nanosized composite photocatalyst. *First International Conference on Technologies for Smart Green Connected Society 2021* (29th-30th November 2021). *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

18. **Hutsul K.**, Stepanova A., Ivanenko I. (2021) Synthesis of TiO_2-ZnO composite photocatalyst. *The 4th East West Chemistry Conference 2021 (EWCC2021) (Turkish Chemical Society and National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" collaborated)*. м. Київ, (Україна). С. 119-120. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

19. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2022) Functional nanomaterials based on zinc oxide. *10th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-*

2022. м. Львів, (Україна). С. 72. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

20. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M., Patrylak L. (2022). Photocatalytic degradation of azo dyes by ZnO/Zeolite composite under static conditions. *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво».* – м. Шостка, (Україна): м. Суми: Сумський державний університет. С. 89-91. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

21. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2022). Composite zinc oxide with zeolite for organic pollutants photodegrade. *11th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2023.* м. Буковель, (Україна). С. 102. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

22. **Hutsul Kh. R.**, Ivanenko I. M. (2023). Synthesis and band gap of ZnO/TiO_2 nanocomposites. *IX Міжнародна наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем".* м. Львів, (Україна). С. 55. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

23. **Hutsul Kh. R.**, Ivanenko I. M.(2023). ZnO/TiO_2 composites. Band gap and ζ–potential. *Міжнародна конференція з хімії, хімічно технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського.* м. Київ, (Україна). С. 246. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

ANNOTATION

Hutsul Kh. R. Nanostructured Composite Photocatalysts Based on Zinc (II) Oxide for the Destruction of Organic Dyes. - Qualification scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 "Chemical Technologies and Engineering". - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2024.

The thesis is devoted to the preparation of novel composite photocatalysts based on zinc (II) oxide in combination with titanium (IV) oxide and HY zeolite, as well as to the study of their physicochemical properties and efficiency in the photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes under the influence of ultraviolet and sunlight.

The influence of synthesis parameters (ratio of components and final heat treatment temperature) on the photocatalytic activity of ZnO composites is considered in this work. Studies have shown that the most effective in the photocatalytic degradation of cationic dyes (methyl blue, methyl green) are composites with an equal ratio of ZnO to TiO_2. At the same time, ZnO composites with HY zeolite proved to be the most effective for the degradation of anionic dyes (congo red) under the influence of both ultraviolet and visible light.

The composites of ZnO with TiO_2 were studied by X-ray diffraction and it was found that ZnO crystallises in the form of wurtzite of hexagonal syngonation, and TiO_2 is contained in the form of two modifications - anatase and rutile. The size of the crystallites is in the range from 16 nm to 26 nm for wurtzite, from 15.8 nm to 16.7 nm for anatase, and from 19 nm to 22.5 nm for rutile. Raman spectroscopy confirmed the presence of ZnO and TiO2 phases in the composite samples with the most intense peaks in the composite with an equal ratio of components. Infrared spectroscopy confirmed the crystallinity of the composites and the presence of O-Zn-O and O-TiO bonds. The results of scanning electron microscopy showed that the particles have the shape of flakes that aggregate to form larger agglomerates. The size of the particles studied by the dispersive light scattering method is in the range from 180 to 220 nm. The value of the optical band gap for the (1)ZnO/TiO_2 and (3)ZnO/TiO_2 composites is 3.22 eV, and for the sample with an equal ratio of ZnO to TiO_2 it is 2.98 eV. The decrease in the width of the band gap is associated with the shift of the band gap at the interface of the two semiconductors and the presence of crystal lattice defects. The isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption by the synthesized composites belong to type III, which indicates their low adsorption capacity and poorly developed porosity, their specific surface area is in the range from 10 to 18 m^2/g. The study of the distribution of surface centres by acidity showed that all composites are dominated by the main Bransted centres, and their largest number is present in the composite with an equal ratio of ZnO to TiO_2.

The results of experimental studies have demonstrated the high photocatalytic activity of ZnO-TiO_2 composites in the photodegradation of anionic (Congo red) and cationic (methyl blue and methyl green) dyes. The most active is the composite with an equal ratio of ZnO to TiO_2, in the presence of which the highest values of the degree of decomposition of dyes and photodegradation rate constants calculated by the pseudo-first-order reaction equation were achieved. The decomposition of Congo red at different doses of the synthesised composite photocatalysts was studied in the circulating mode. The composites demonstrated high efficiency under circulating conditions even without regeneration, and after regeneration by air calcination at 500°C, their photocatalytic activity was almost completely restored.

X-ray diffraction studies of the synthesized ZnO-zeolite composites showed that the main characteristic peaks of zeolite such as fojazite are retained in the composite, and peaks corresponding to zinc (II) oxide of hexagonal syngony such as wurtzite are also present. The silica-aluminium ratio in the initial zeolite remained practically unchanged, and the ZnO content in the zeolite composite was 20% by weight. The infrared spectra of the synthesised ZnO/zeolite composite showed the preservation of the zeolite structure, and the valence vibrations of the Zn-O bond were not clearly identified due to overlap with the characteristic bands of zeolite. The scanning electron microscopy images demonstrated the layered texture and rounded shape of the original zeolite particles, and that zinc (II) oxide covers and fills the cavities and spaces between the zeolite particles in the composite. The optical band gap of the ZnO/zeolite composite is 3.24 eV, which corresponds to the value of the band gap of pure zinc (II) oxide. The low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms showed a decrease in the total adsorption capacity and pore volume of the initial zeolite after ZnO deposition. The results of the acid-base titration by the Hammett method showed an increase in the number of basic Bransted centres on the surface of the ZnO/zeolite composite after the deposition of zinc oxide. The data of differential thermal analysis showed that both the original zeolite and the ZnO/zeolite composite exhibited dehydration with water loss, with total water loss of 16% for the original zeolite and 11% for the composite.

The study of the photocatalytic degradation of dyes under static conditions showed that Congo red of all three concentrations studied in the presence of zeolite composite underwent almost complete degradation, and the degree of its photocatalytic degradation reached ~99%. Methylene blue degraded less intensively, reaching 80% decomposition under UV irradiation and 64% under visible light. Kinetic calculations revealed that Congo red degraded faster than methyl blue under both UV and visible light. The degree of photocatalytic decomposition of Congo Red under circulating conditions depended on the mass of the added composite photocatalyst and was almost independent of the duration of UV irradiation. Without regeneration, the photocatalytic activity of the ZnO/zeolite composite decreased with each cycle of use, but after regeneration it was restored almost completely.

It has been established that the synthesised composites have high photocatalytic activity due to the synergistic effect that increases the rate of decomposition of pollutants and broadens the spectral range of photosensitivity. The composites demonstrate high stability, as well as the possibility of reusability without regeneration with a slight loss of activity and its almost complete recovery after regeneration by calcination at a temperature of 500 °C.

The scientific novelty of the work is as follows. It has been found that the composite with an equal ratio of ZnO to TiO_2 has the lowest surface area and zeta potential, the smallest band gap, the smallest particles, and contains the largest number of Branstad basic centres, which explains its high photocatalytic activity in the destruction of cationic and anionic dyes under UV irradiation. For the first time, the complete mineralisation of an anionic dye (Congo red) was achieved using a composite photocatalyst with equal contents of ZnO and TiO_2 and UV irradiation, which may indicate a high efficiency of electron-hole pair generation and corresponding radicals in the photocatalysis process. For the first time, it was found that the zinc (II) oxide/zeolite NY composite (20% wt% ZnO) is the most effective photocatalyst for the destruction of anionic dyes of high concentration (up to 50 mg/dm^3) using both ultraviolet and visible light in static and circulating modes.

The practical significance is confirmed by the following. The results of experimental studies were used in the development of a new theoretical section and three laboratory works in the discipline ‘Innovative adsorption and catalytic technologies’ for masters of professional direction of speciality 161 ‘Chemical Technology and Engineering’; it was shown that the composite with an equal ratio of ZnO to TiO_2 is highly active in at least five cycles of photodestruction of dyes and is completely regenerated after calcination at a temperature of 500 °C, which opens up real prospects for its practical use; practical results of the research

The research has prospects for application in the technologies of wastewater treatment of pharmaceutical enterprises and preparation of drinking water, which is confirmed by the act of implementation at the pharmaceutical enterprise PJSC ‘Lubnyfarm’.

Key words: photodegradation, photocatalyst, composite, zinc (II) oxide, titanium (IV) oxide, zeolite, nanostructured, photocatalytic activity, dyes, carbon (IV) oxide, decolorisation, purification, ultraviolet irradiation, visible light.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БЕТ – Брунауер-Еммет-Теллер;

ДРС – динамічне розсіювання світла;

ДТА – диференційний термічний аналіз;

КЧ – конго червоний;

МБ – метиленовий блакитний;

МЗ – метиленовий зелений;

РФА – рентгенофлуоресцентний аналіз;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

УФ – ультрафіолетовий;

ШЗЗ – ширина забороненої зони;

AOPs – прогресивні процеси окислення (advanced oxidation processes);

CB – провідна зона;

EHP – електрон-діркова пара;

VB – валентна зона;

e^{-} – електрон;

h^{+} – дірка.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Забруднення природних вод органічними барвниками та іншими стійкими забруднювачами є величезною проблемою не тільки охорони довкілля, але й здоров'я. Ці сполуки можуть бути токсичними для водних організмів, а також становити ризик для здоров'я людини через забруднення питної води. Сучасні методи і технології очищення води не завжди здатні ефективно видаляти такі забруднювачі, а це призводить до накопичення токсичних речовин в екосистемах і ланцюгах харчування.

Одним із найбільш перспективних методів вирішення цієї проблеми є використання фотокаталітичних процесів. Фотокаталіз із застосуванням напівпровідникових фотокаталізаторів, в тому числі цинк (II) оксиду, є одним із найбільш перспективних і ефективних напрямків для очищення води від стійких органічних забруднювачів, завдяки їх мінералізації. Цинк (II) оксид має високу фотокаталітичну активність під дією ультрафіолетового випромінювання, однак його ефективність у видимому світлі залишається низькою через широку заборонену зону. Для підвищення його фотокаталітичної активності під дією видимого світла доцільно створювати композитні матеріали, де цинк (II) окид поєднується з іншими оксидами та/або матеріалами, здатними знижувати швидкість рекомбінації електрон-діркових пар та розширювати спектральний діапазон фоточутливості. Таким чином, актуальним є дослідження новітніх композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду, які будуть ефективно працювати і в ультрафіолеті, і в видимому діапазоні світла.

Композитні фотокаталізатори, що складаються з цинк (II) оксиду та інших компонентів, мають значно вищу активність завдяки синергетичному ефекту, що забезпечує збільшення швидкості і повноту розкладання забруднювачів. Використання таких композитів дозволить не тільки ефективно очищувати воду від стійких органічних забруднювачів, але й зробити цей процес енергоефективним, використовуючи доступне сонячне випромінювання як джерело енергії. Тому, створення новітніх композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду, здатних ефективно працювати під дією ультрафіолетового та сонячного світла, є надзвичайно важливим і актуальним завданням для вирішення проблеми забруднення водних ресурсів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» у рамках державної науково-дослідної теми Міністерства освіти і науки України № 2307п «Новітні нанодисперсні оксидні та композитні адсорбенти і каталізатори екологічного призначення» (2020-2022 р.р., № держреєстрації 0120U102127).

Мета і завдання дослідження

Метою роботи була розробка наноструктурованих композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду, ефективних в процесах фотодеструкції органічних барвників різної природи.

Для досягнення заданої мети були поставлені такі завдання:

1. Дослідити вплив співвідношення компонентів і температури кінцевої термічної обробки на фізико-хімічні властивості (фазовий та хімічний склад, розмір кристалітів тощо) та фотокаталітичну активність композитних фотокаталізаторів (цинк (II) оксид/титан (IV) оксид і цинк (II) оксид/цеоліт HY) по відношенню до органічних барвників різної природи.

2. Вивчити хімічний і фазовий склад, розмір і морфологію часточок, оптичну ширину забороненої зони, кислотно-основні властивості поверхні, структурно-кристалічні і структурно-адсорбційні параметри синтезованих наноструктурованих композитів.

3. Дослідити фотокаталітичну деструкцію органічних барвників аніонного та катіонного типів з використанням як ультрафіолетового, так і видимого світла в статичному та циркуляційному режимах.

4. Розробити принципову схему синтезу композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду та довести її економічну доцільність.

Об'єкт дослідження – композити на основі цинк (II) оксиду в поєднанні з титан (IV) оксидом та цеолітом HY; фотокаталітичні процеси за їх участю.

Предмет дослідження – синтез композитів, морфологія, оптична ширина забороненої зони, структурно-адсорбційні характеристики, кислотно-основні властивості поверхні та фотокаталітична активність композитів на основі цинк (II) оксиду в поєднанні з титан (IV) оксидом та цеолітом HY.

Методи дослідження

Фазовий склад та структурно-кристалічні параметри синтезованих зразків вивчали методом порошкової дифракції на рентгенівському дифрактометрі TTR3 Rigaku (Японія) з Cu Kα-випромінюванням (30 мА, 30 кВ) за допомогою програмного забезпечення. Дослідження хімічного складу проводили методом елементного люмінісцентного аналізу з використанням люмінісцентного спектрометра Horiba Jobin Yvon FluoroMax-4 з лазером довжиною хвилі 405 нм. Оптичні властивості суспензій фотокаталізаторів і розчинів барвників досліджували за спектрами поглинання, які знімали за допомогою спектрофотометра inSpect-101UV (190-1000 нм, Spectrometer65TM, Китай). Морфологію і розмір часточок синтезованих фотокаталізаторів досліджували на скануючому електронному мікроскопі SELMI REM-106I за напруги – 10 КеВ. Динамічне розсіювання світла для визначення розміру часточок та дзета-потенціалу вивчали за допомогою приладу Malvern Zetasizer Nano. Температурну стабільність матеріалів визначали термогравіметричним аналізом на пристрої NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Структурно-адсорбційні властивості отриманих матеріалів досліджували методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту за допомогою аналізатора Quatachrome Nova 1000e. Питому площу поверхні розраховували за допомогою методу БЕТ. Методом евакуйованих колб з наступним кислотно-основним титруванням визначали об'єм CO_2, що виділявся в процесі фотодеструкції досліджених барвників. Обробку результатів досліджень здійснювали за допомогою програм Microsoft Excel 2016, Maple 2021 та Origin 2018.

Наукова новизна отриманих результатів

Виявлено, що композит з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2 має найнижчу площу поверхні і дзета-потенціал, найменшу ширину забороненої зони, найдрібніші часточки та містить найбільшу кількість основних центрів Бренстеда, що пояснює його високу фотокаталітичну активність в процесах деструкції катіонних і аніонних барвників в ультрафіолетовому та видимому діапазонах світла.

Вперше встановлено досягнення повної мінералізації аніонного барвника (конго червоного) при використанні композитного фотокаталізатора з рівним вмістом ZnO і TiO_2 та ультрафіолетового опромінення, що може вказувати на високу ефективність генерування електрон-діркових пар та відповідних радикалів в процесі фотокаталізу.

Вперше знайдено, що композит цинк (ІІ) оксид/цеоліт HY (вміст 20% мас. ZnO) є найбільш ефективним фотокаталізатором для деструкції аніонних барвників високої концентрації (до 50 мг/дм^3) з використанням як ультрафіолетового, так і видимого світла в статичному та циркуляційному режимах.

Практичне значення отриманих результатів

Підтверджено ефективність отриманого фотокаталізатору на основі цинк (ІІ) оксиду в промислових умовах для очищення стічних вод фармацевтичного підприємства ПАТ «Лубнифарм». Акт впровадження додається.

Результати експериментальних досліджень використані при розробці нового теоретичного розділу та трьох лабораторних робіт з дисципліни «Інноваційні адсорбційні і каталітичні технології» для магістрів професійного спрямування спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія». Акти додаються.

Показано, що композит з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2 є високоактивним щонайменше в п’яти циклах фотодеструкції барвників та повністю регенерується після прожарювання за температури 500°С, що відкриває реальні перспективи його практичного використання.

Практичні результати дисертаційної роботи захищено патентом України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача

Безпосередньо автором здійснено: 1) літературний пошук та аналіз літератури за темою дисертації; 2) відпрацьовано та встановлено оптимальні умови синтезу композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду в поєднанні з титан (IV) оксидом (в різних співвідношеннях) та цеолітом HY; 3) підібрано модельні органічні полютанти та відпрацьовано параметри досліджень фотокаталітичної активності композитів на основі цинк (II) оксиду в статичному умовах та циркуляційному режимах; 4) досліджено об'єм CO_2, що виділявся в процесі фотокаталітичного розкладання барвників; 5) розраховано кількість поверхневих кислотно-основних центрів і оптичну ширину забороненої зони синтезованих композитних фотокаталізаторів; 6) проведено аналіз методом динамічного розсіювання світла та диференційний термічний аналіз зразків композитів; 7) знято інфрачервоні спектри композитів. Наукові роботи опубліковані у співавторстві з Іваненко І.М., Патриляк Л.К., Феденко Ю.М., Кримець Г.В. та іншими. Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, з якими спільно проведені дослідження. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належать експерементальні дані і основний творчий доробок.

Апробація результатів дисертації

Результати дисертації представлялись та обговорвались на 12 міжнародних конференціях, в тому числі: 9th, 10th, 11th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO; The 4th EastWest Chemistry Conference 2021 (EWCC2021) (Turkish Chemical Society and National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" collaborated), 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) тощо. Наявні акти впровадженнь (ДОДАТОК А, Б).

Публікації

За темою дисертації опубліковано 23 наукових праць у тому числі: 3 статті у наукових фахових виданнях, (з них 2 цитуються наукометричною базою даних SCOPUS, 1 стаття входить до переліку фахових видань України), 1 патент на корисну модель, 3 матеріали міжнародних конференцій, а також 15 доповідей на міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота викладена на 153 сторінках машинописного тексту, складається з вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та двох додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 121 сторінку друкованого тексту. Робота ілюстрована 31 таблицями та 43 рисунками. Список використаних джерел містить 95 найменування, з них 93 латиницею.

РОЗДІЛ 1
ВПЛИВ БАРВНИКІВ НА ЯКІСТЬ ПРИРОДНИХ ВОД, РИЗИКИ ЇХ РОЗПОВСЮДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ВИДАЛЕННЯ

1.1 Сфери застосування та класифікація барвників

Понад сім тисяч тон барвників виробляється щорічно для застосування у таких галузях промисловості як текстильна, лакофарбова, поліграфічна, фармацевтична, харчова, косметична та інші. Переважна більшість синтетичних органічних барвників (азо-, антрахінонові та фталоціанінові) використовується в текстильній та шкіряній промисловості для фарбування різноманітної продукції [1,2]; і в країнах Європейського Союзу дозволені лише ті, що не внесені до «Переліку речовин, заборонених до використання в текстильній промисловості» [3]. В поліграфічній промисловості азо-, фталоціанінові та трифенілметанові барвники широко використовуються для друкарських фарб і чорнил [4].

В харчові продукти барвники додаються для компенсації зміни кольору після термічної обробки, і найпоширенішими серед них є азобарвники, хінонові, індигоїдні, ксантенові та трифенілметанові [5]. Деякі синтетичні органічні барвники, що дозволені в текстильній промисловості, іноді використовують в харчовій, наприклад, у виробництві солодощів (малахітовий зелений, метаніловий жовтий, оранжевий II і родамін B) [6,7]. Використання барвників як харчових добавок в Європейському Союзі, США, Китаї та Україні контролюється Управліннями з контролю за якістю харчових продуктів [5]. Барвники додають також до косметичних продуктів для підвищення їх комерційної привабливості, віддаючи перевагу не натуральним, а синтетичним органічним барвникам через їх нижчої собівартості, хімічної стійкості та високої розчинності в воді і маслі [8-10].

Синтетичні органічні барвники додають до таблеток, твердих і м'яких капсул, пастилок, сиропів тощо і дуже широко використовують в фармацевтичній промисловості [11]. Іншим важливим застосуванням синтетичних органічних барвників є фарбування в біології, де вони класифікуються як аніонні (наприклад, фуксин кислотний), катіонні (наприклад, метиленовий синій), жиророзчинні (наприклад, суданський червоний) або флуоресцентні (наприклад, акридиновий оранжевий) барвники. Біологічне фарбування синтетичними органічними барвниками важливе для діагностики грибків, бактерій, найпростіших і вірусних інфекцій, прикладом чого є фарбування грампозитивних бактерій кристалічним фіолетовим, який використовується найчастіше [5,8]

Деякі синтетичні органічні барвники також використовуються як життєво важливі в деяких хірургічних методиках: при візуалізації раку (наприклад, індоціаніновий зелений) [12] та в офтальмології (наприклад, діамантовий синій або трипановий синій) [13]. Крім того, такі барвники, як брильянтовий зелений і генціановий фіолетовий використовуються в хірургічних ручках [14].

Барвники можна класифікувати за різними критеріями, наприклад, за їх хімічною структурою, способом застосування або властивостями. За хімічною структурою барвники поділяються на органічні та неорганічні, як показано на рисунку 1.1.

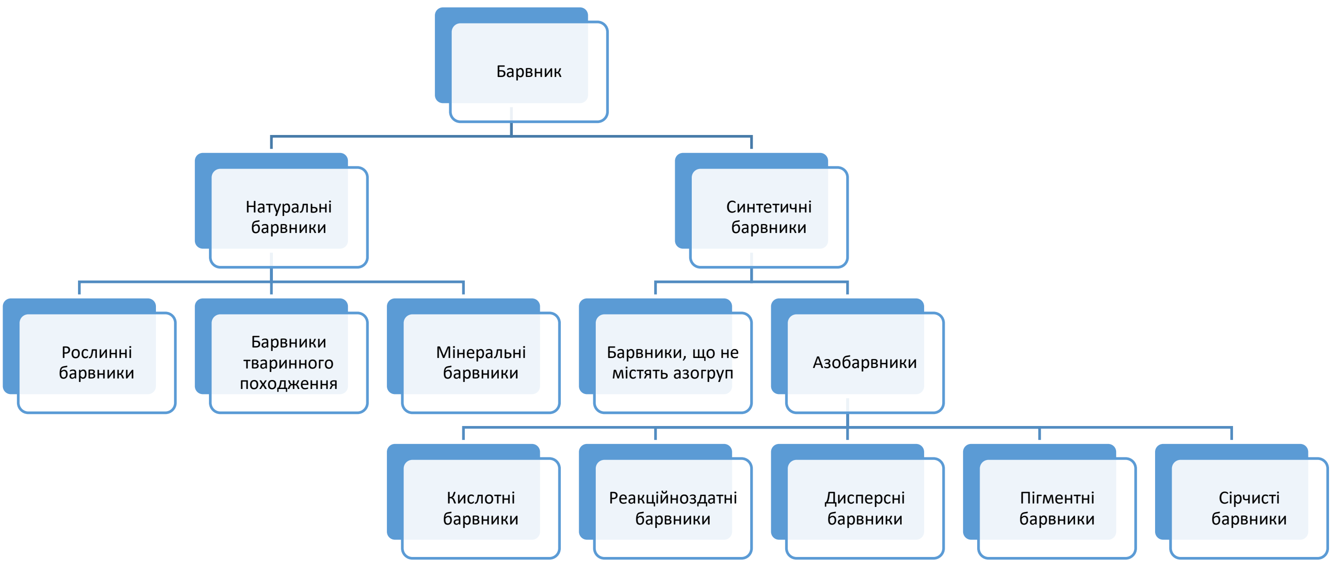
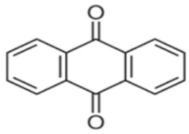
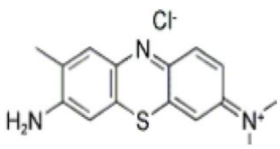
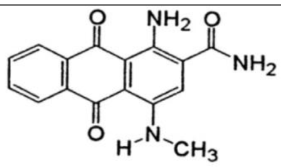
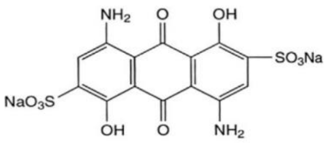
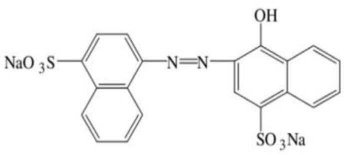


Рисунок 1.1 Класифікація барвників

Органічні барвники, як правило, більш яскраві та стійкі, ніж неорганічні і за способом застосування поділяються на кислотні, основні, прямі, дисперсні, волокнисті, реакційноздатні, кубові та протравні. Кожен тип барвника має свої особливості та використовується для фарбування певних типів матеріалів [15].

Таблиця 1.1 – Класифікація органічних синтетичних барвників

Тип	Хімічна структура	Характеристика
Антрахінон (ароматичний барвник)		Мають складну структуру з ароматичними кільцями, приєднаними до антрахінону, що надає їм високої стійкості
Катіонний (основний барвник)		Дисоціюють з утворенням позитивно заряджених кольорових іонів, що є більш розчинними у воді
Неіоногенний (дисперсний барвник)		Малорозчинні і не дисоціюють у воді, ефективно видаляються за допомогою коагуляції
Аніонний (кислотні, реактивні, прямі барвники)		Дані барвники є негативно зарядженими кольоровими іонами, мають невелику фіксацію на поверхні матеріалу, вражають яскравими кольорами, легко гідролізуються, не піддаються біологічній деградації
Азобарвник		Наявність азо-груп робить ці барвники стійкими до руйнування, однак їх розкладання може призвести до утворення канцерогенних і отруйних продуктів

1.2 Шляхи потрапляння барвників у навколишнє середовище

Масштабне виробництво та широке використання синтетичних органічних барвників призводить до їх потрапляння у навколишнє середовище, причому у водойми барвники можуть потрапляти багатьма прямими і непрямими шляхами, як показано на рисунку 1.2.

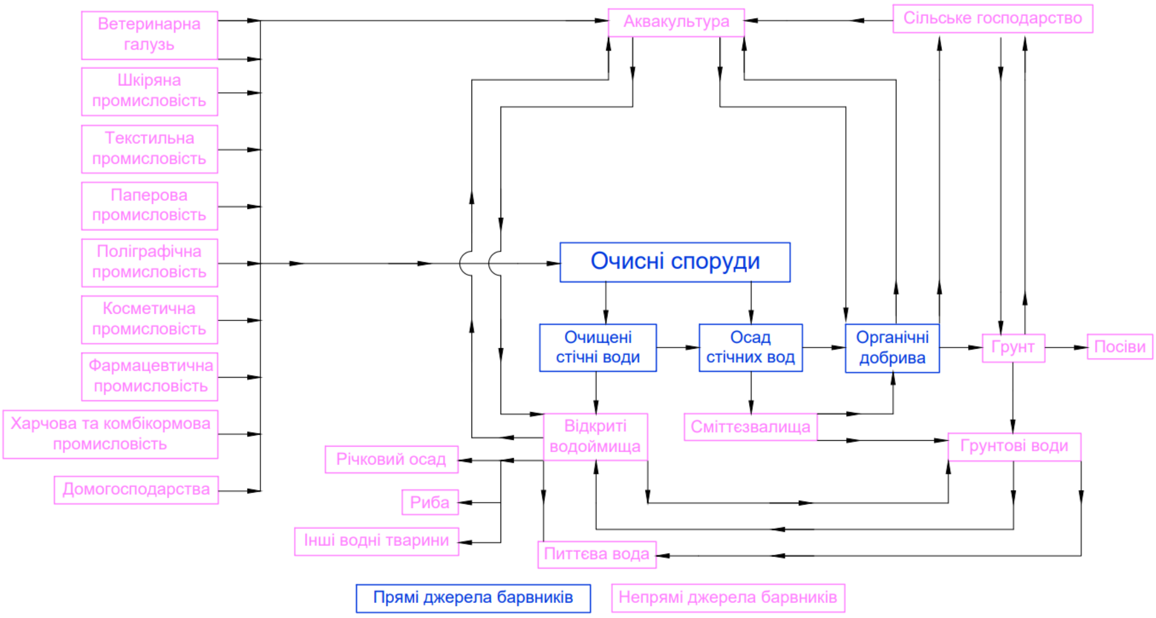


Рисунок 1.2 Шляхи потрапляння і розповсюдження органічних барвників у навколишньому середовищі [8]

Текстильна промисловість є одним з найбільших забруднювачів стічних вод, яка щорічно виробляє 200 мільярдів літрів кольорових стічних вод, велика частина яких потрапляє безпосередньо у водні екосистеми без належного очищення [9,16]. За підрахунками близько 20% промислового забруднення води відбувається безпосередньо з текстильної промисловості [16]. Ще одним прямим джерелом синтетичних органічних барвників є побутові стічні води, які містять не тільки барвники і фарби, а й забарвлені лікарські і косметичні засоби, побутову хімію тощо [17,18].

На очисних спорудах стічні води проходять через первинну, вторинну та третинну очистку різними фізичними, хімічними і біологічними методами з утворенням двох основними продуктів: каналізаційного шламу та стоків, що безпосередньо скидаються у водойми. Каналізаційний шлам вивозиться на полігони та використовується для обробки земель і виробництва будівельних матеріалів. У такий спосіб осад стічних вод, забруднений барвниками, може призвести до забруднення ґрунту та ґрунтових вод.

Текстильна, харчова, шкіряна промисловість, виробництво харчових барвників, чорнил, лікарських та косметичних засобів є джерелами барвників у стічних водах (рисунок 1.3), які, як правило, скидаються у найближчі водойми. Серед перерахованих галузей, текстильна промисловість скидає найбільшу кількість стічних вод, що становить до 54% з усього обсягу стічних вод, що потрапляють у довкілля [19]. Фармацевтична промисловість і лікарні також генерують великі об’єми небезпечних стічних вод, які містять не тільки барвники, а й лікарські і дезінфікуючі засоби [20], які часто скидають у каналізаційні системи навіть без попереднього очищення [21].

Рисунок 1.3 Галузі промисловості, що є джерелами потрапляння барвників у навколишнє середовище [19]

Вперше синтетичні органічні барвники були виявлені у пробах водного середовища, таких як мул та стоки очисних споруд, розташованих поблизу килимового виробництва у Америці 1978 році [22]. На сьогоднішній день синтетичні органічні барвники виявляють у водних об'єктах Італії, Бразилії, Канади, Китаю, Німеччини та Бельгії [23,24,25].

В роботі [26] було оприлюднено інформацію про наявність трьох азобарвників (дисперсний синій 373, дисперсний оранжевий 37 і дисперсний фіолетовий 93) не лише у зразках річкової води та мулу, але й у зразках питної води. Автори роботи [27] досліджували поширення синтетичних органічних барвників у межах друкарських та фарбувальних підприємств, вивчали проби з водойм, розташованих близько до підприємств, а також ґрунтові зразки, які були зібрані з місць, де промислові стічні води використовувались для зрошення сільськогосподарських угідь, і виявили 18 синтетичних органічних барвників (реактивний червоний X-3B, основний коричневий, індиго, мордантний чорний 2B та основний зелений тощо). Вміст барвників у водоймах і поверхневих ґрунтах знаходився в діапазоні від 1 до 706 000 мкг/дм^3 та від 10 до 3114 000 мкг/кг, відповідно. Використання стічних вод, забруднених барвниками, для зрошення земель призвело до забруднення сільськогосподарських ґрунтів, оскільки вони безпосередньо поглинались зерновими культурами і рослинами, а також легко і глибоко проникали вглиб ґрунту [27].

Промислові стічні води, що містять барвники, важко очищати традиційними технологіями, і ця проблема добре відома вже багато років.

1.3 Видалення барвників із стічних вод

Як було сказано вище, стічні води, що містять барвники, є шкідливими, токсичними і небезпечними для живих організмів та здоров'я людини [28,29]. Стічні води, що містять барвники, перед їх скиданням у водойми потребують ретельного очищення. Існують різні техніки обробки промислових стоків, забруднених барвниками, серед яких: фізичні методи (адсорбція, мембранна фільтрація, коагуляція, іонний обмін тощо), хімічні методи (озонування, окиснення реагентами Фентона, електрохімічне руйнування та процеси фотокаталізу), біологічні процеси (за допомогою мікроорганізмів та/або ферментів) [30,31,32,33], гібридні процеси (хімічні/фізичні, хімічні/біологічні та хімічні/хімічні). Хімічні та фізичні методи мають більше переваг, оскільки не потребують великих промислових площ і видаляють значну кількість барвників. З іншого боку, ці методи мають кілька недоліків, таких як високі експлуатаційні витрати, вторинне забруднення, великий об’єм утворюваних осадів, які потребують додаткової обробки, що збільшує витрати, а іноді скидаються в навколишнє середовище без належної обробки. Обмеження біологічних методів очищення полягають у неможливості видалення всіх типів барвників через складний характер їх молекул [34]. Переваги та недоліки деяких процесів вилучення барвників наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Переваги та недоліки методів видалення барвників

Процес	Переваги	Недоліки
1	2	3
Адсорбція	Просте технологічне обладнання; ефективне видалення великого спектру барвників; швидка кінетика реакції [8,10]	Дорога регенерація та велика втрата матеріалів; швидкість видалення залежить від pH; продуктивність залежить від типу матеріалу; не ефективний для певних видів барвників та деяких металів; побічні реакції зупиняють рентабельне застосування; потребує тривалого часу витримки [8,10]
Іонний обмін	Широкий вибір комерційних продуктів, простий контроль та обслуговування, можливість регенерації [8,10]	Необхідність великих колон; швидке насичення та засмічення реакторів; відкладення металів [8,10]
Спалювання	Простий метод, придатний для обробки концентрованих шлаків; можлива деградація всіх типів барвників [8,10]	Високі витрати на установку; висока вартість експлуатації; утворення забруднювачів (діоксинів, металів) [8,10]
Електрохімічні методи (електроосадження; електроокиснення; електрофлокуляція тощо)	Можливі варіації для різних концентрацій забруднень та швидкості потоку; підвищує здатність до біологічного розкладання; контроль pH не потрібен; ефективний для видалення нафтопродуктів та барвників [8,10]	Висока вартість обладнання та обслуговування; пасивація анодів; відкладення на електродах; велика кількість вторинного забруднення та осаду; неможливість видаляти високорозчинні барвники; висока вартість електроенергії [8,10]
Мембранна фільтрація (мікро-, ультрафільтрація; зворотний осмос тощо)	Ефективний для видалення всіх типів барвників; не потребує хімічних реагентів [8,10]	Високі енергетичні витрати; висока вартість експлуатації та обслуговування; обмежені потоки [8,10]

Продовження таблиці 1.2

1	2	3
Хімічне окиснення киснем, озоном, пероксидом водню	Швидкий і простий процес	Потребує коштовні реагенти; продуктивність процесу сильно залежить від окиснювача; можливе утворення проміжних продуктів; швидкість видалення залежить від pH; неефективний для видалення дисперсних барвників [8,10]
Хімічне осадження	Технічно простий і економічний інтегрований фізико-хімічний метод; ефективний для високих концентрацій забруднювачів та зниження ХСК [8,10]	Спостерігається підвищення рівня мутності в стоках; необхідність використання окиснювачів; суттєвий вплив pH; велика кількість утвореного мулу; складність обробки та утилізації [8,10]
Коагуляція-флокуляція	Найпростіший інтегрований фізико-хімічний процес; низькі капітало-вкладення; стимулює зниження ХСК; використовується для видалення нерозчинних забруднювачів (пігментів) [8,10]	Вимагає додавання нерегенеруючих коагулянтів; залежність процесу від pH стоків; наявне утворення мулу; неефективний для видалення миш'яку [8,10]
Прогресивні процеси окиснення	Низьке споживання додаткових реагентів; швидка і повна мінералізація забруднювачів; можливість використання сонячного світла; значне зниження хімічного споживання кисню; ефективні для деградації розчинних та нерозчинних барвників навіть високих концентрацій; простота [8,10]	Невеликий зазвичай лабораторний масштаб; економічно не вигідно для малих підприємств; наявні технічні обмеження; утворення побічних продуктів; висока енергоємність°[8,10]

1.3.1 Прогресивні окиснювальні методи

До прогресивних методів окиснення барвників відносяться методи окиснення з використанням окиснюючих агентів, в тому числі реагенту Фентона, і фотохімічні процеси, в тому числі під дією ультрафіолетового випромінювання, коротка характеристика яких наведена у таблиці 1.3. Прогресивні окислювальні методи (AOPs) є ефективними і технологічно відносно простими процесами, що призводять до деградації барвників хімічним шляхом [35,36]. Озон (O_3) та пероксид водню (H_2O_2) є поширеними окиснюючими агентами, які використовуються для окиснювальних процесів. Присутність O_3 та H_2O_2 сприяє формуванню сильних гідроксильних радикалів ($OH^•$), які здатні окиснювати органічні молекули, в тому числі барвників, успішно руйнуючи подвійні зв'язки та складні ароматичні сполуки, зменшуючи утворення токсичних речовин та небезпечних побічних продуктів реакції. AOPs реалізується як процеси фотокаталітичної деградації з використанням видимого або ультрафіолетового світла та напівпровідникового каталізатора або реагента Фентона, яким слугують солі заліза (ІІІ) та H_2O_2 [28]. Одним із недоліків прогресивних окиснювальних процесів з використанням реактиву Фентона є утворення осадів з продуктів реакції, які потребують належної утилізації, і які викликають вторинне забруднення [34].

Ефективний та недорогий електрохімічний метод має переваги для видалення барвників через відсутність необхідності використання додаткових реагентів. Він забезпечує повне руйнування органічних речовин в очищуваних водах і забезпечує ступінь їх очищення до норм, придатних до скидання у природні водойми, однак є дуже енерговитратним і коштовним [37].

Механізм гетерогенного фотокаталізу забезпечує розкладання молекул барвників на воду (H_2O) та вуглекислий газ (CO_2) під впливом ультрафіолетового випромінювання або видимого світла в присутності напівпровідникового фотокаталізатору. Деградація барвників здійснюється за рахунок окиснення їх молекул утворюваними гідроксильними ($OH^•$) та іншими радикалами у періодичному або безперервному реакторі [38]. Перевагами цього процесу є незначне утворення твердих осадів та можливість повної мінералізації сточних вод, хоча деякі небезпечні побічні продукти, наприклад, поверхнево-активні речовини, метали, галогеніди, органічні та неорганічні кислоти та альдегіди, можуть утворюватись [39].

Ще одним підходом реалізації процесів окиснення барвників є гібридні системи Z-схем, що отримуються шляхом поєднання двох напівпровідників, і, відповідно їхньої сумісної забороненої зони. Коли напівпровідники з'єднуються, на межі розподілу фаз відбувається розділення зарядів через рівні Фермі. Гібридна Z-схема з використанням найпоширеніших напівпровідникових оксидів металів є перспективною стратегією для підвищення здатності поглинати світло та ефективності переносу носіїв заряду [40].

1.3.2 Фотокаталітичне окиснення

Фотокаталітичний процес перебігає через декілька наступних стадій: (1) поглинання світла для генерації електрон-діркової пари (e^- - h^+); (2) розділення носіїв заряду; (3) перенесення e^- і h^+ на поверхню напівпровідника; (4) участь поверхневих зарядів у окисно-відновних реакціях. Велика кількість утворених електрон-діркових пар e^- - h^+ рекомбінує та/або мігрує на зовнішню поверхню. Через таку рекомбінацію потенційна енергія виділяється у вигляді тепла або світла [41-44]. Для стимуляції переходу e^- з валентної зони до зони провідності та генерації носіїв заряду в напівпровідниковому фотокаталізаторі енергія фотона повинна бути рівною або більшою за ширину забороненої зони фотокаталізатора [45,46]. ZnO добре відомий своєю високою провідністю та здатністю генерувати електрони у присутності світла. Завдяки своїй винятковій електронній провідності він може значно покращити розділення фотоіндукованих електронів і дірок, сприяючи швидшому руху міжфазних зарядів та подовжуючи тривалість життя фотогенерованих пар e^- - h^+. Це є важливою перевагою ZnO, оскільки електрон-діркової пари можуть взаємодіяти з киснем та фотоіндукованими h^+ на поверхні, а також вільними електронами ZnO [47,48].

$$Zn+2h^{+} \rightarrow Zn^{2}+ 1/2O_2. \quad (1.1)$$

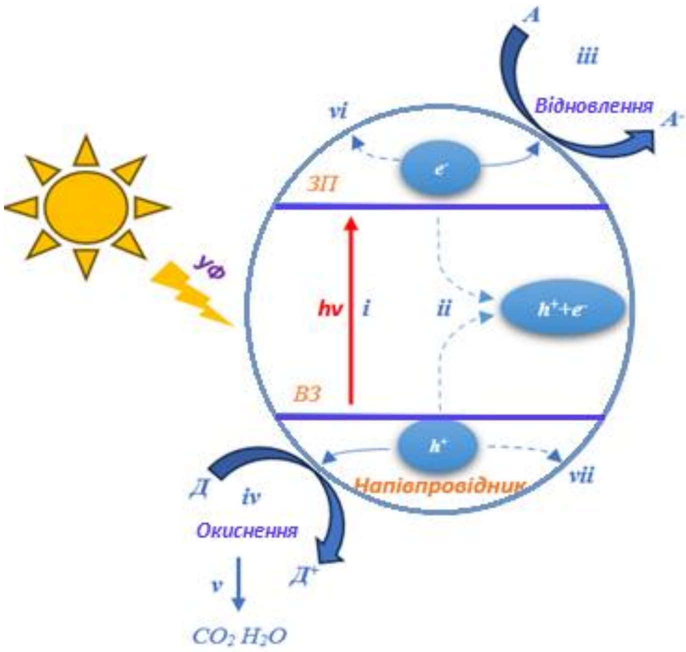


Рисунок 1.4 Схематичне зображення фотокаталітичного процесу

Фотокаталізатори на основі ZnO мають високоактивні e^{-} та h^{+} на своїй поверхні, що зумовлює їх активність в редокс реакціях і здатність утворювати гідроксильні ($^{\bullet}OH$) та супероксидні радикали ($^{\bullet}O_2^{-}$) [47], проходячи наступну послідовність:

1. Електрон (e^{-}) поглинає фотонну енергію (hv), переходить у провідну зону (CB) і залишає вакансію, відому як дірка (h^{+}), у валентній зоні (VB), створюючи пару електрон-дірка (EHP):

$$ZnO+hv \rightarrow e^{-}+h^{+}. \quad (1.2)$$

2. У валентній зоні дірки реагують з водою (H_2O) і гідроксид-іонами (OH^{-}), утворюючи високоактивні гідроксильні радикали (OH^{*}):

$$h^{+}+H_2O \rightarrow OH+H^{+}; \quad (1.3)$$

$$h^{+}+OH^{-} \rightarrow OH. \quad (1.4)$$

3. У зоні провідності електрони реагують з розчиненим киснем (O_2), утворюючи супероксидні радикальні аніони ($^{\bullet}O_2^{-}$):

$$e^{-}+O_2 \rightarrow O_2^{-}; \quad (1.5)$$

$$O_2^{-}+ H^{+} \rightarrow OOH; \quad (1.6)$$

$$2OOH \rightarrow O_2 + H_2O_2. \quad (1.7)$$

4. На поверхні ZnO пероксид водню реагує з e^- і супероксидними радикалами ($^{\bullet}O_2^-$), утворюючи гідроксильні радикали (OH^*):

$$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow OH + OH^-; \qquad (1.8)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^*. \qquad (1.9)$$

5. Ці високоактивні гідроксильні радикали реагують з барвниками на поверхні ZnO, в результаті чого формуються продукти у вигляді мінеральних кислот, CO_2 та H_2O.

$$\text{Полютант} + (OH^*, h^+, {}^{\bullet}OOH) \rightarrow \text{Продукти деградації } (CO_2, H_2O). \qquad (1.10)$$

Таким чином, OH^* і $^{\bullet}O_2^-$ є двома ключовими активними агентами, що безпосередньо приймають участь у фотокаталітичному процесі. Радикали OH^* можуть формуватись трьома основними способами: O_2 у воді атакується електронами до утворення $^{\bullet}O_2^-$, реагує з діркою (утворюючи $^{\bullet}OOH$), і подальше відновлення стимулює формування OH^* радикалів [49, 50].

1.4 Оксидні фотокаталізатори

Оксидні фотокаталізатори, такі як: TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, Mn_2O_3, ZrO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, WO_3 тощо, широко використовуються для деградації органічних сполук завдяки своїм винятковим властивостям [51].

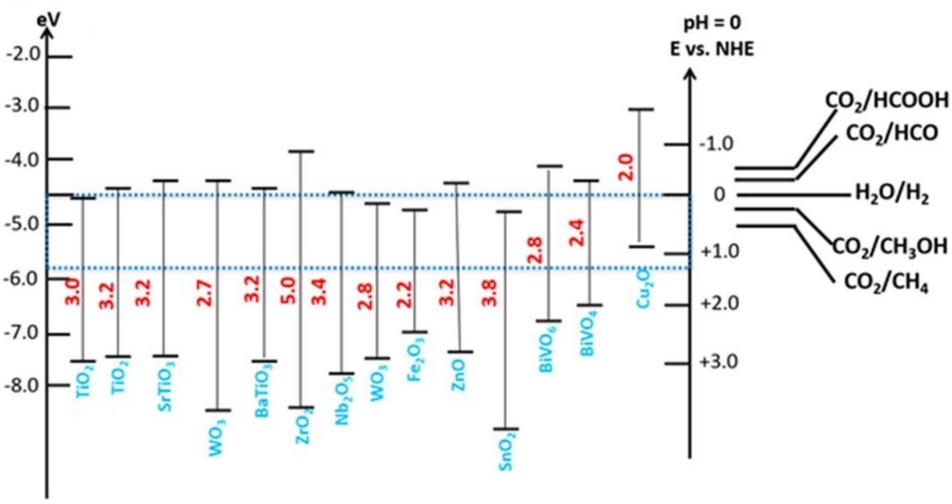


Рисунок 1.5 Зонна структура оксидних фотокаталізаторів

Однак напівпровідникові оксидні фотокаталізатори мають деякі обмеження, що впливають на ефективність процесів фотодеградації за їх участю, як зазначено в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Властивості напівпровідникових оксидів металів

Напів-провідник	Ширина забороненої зони, еВ	Властивості	Обмеження
Цинк (II) оксид, ZnO	3,2-3,37	Широка смуга поглинання; високий редокс-потенціал та висока хімічна стабільність; нетоксичність	Швидка рекомбінація електрон-діркових пар; розчинення в кислому середовищі; фотокорозія
Титан (IV) оксид, TiO_2	3,0-3,2	Фотокаталітична стабільність; нетоксичність; низька вартість; велика доступність	Низька квантова ефективність; висока агломерація
Ферум (III) оксид, Fe_2O_3	2,0-2,2	Хімічна стабільність; нетоксичність; низька вартість; велика доступність	Швидка рекомбінація електрон-діркових пар; агломерація
Станум (IV) оксид, SnO_2	3,6	Довготривала стабільність; високий окислювальний потенціал; хімічна інертність; корозійна стійкість; нетоксичність	Швидка рекомбінація електрон-діркових пар; широка заборонена зона

Титан (IV) оксид (TiO_2), цинк (II) оксид (ZnO), ферум (III) оксид (Fe_2O_3), станум (IV) оксид (SnO_2) та їх комбінації і модифікації мають унікальні властивості, що роблять їх ефективними у фотокаталітичних процесах [51].

Титан (IV) оксид є одним з найбільш вивчених і ефективних фотокаталізаторів завдяки своїй високій фотохімічній стабільності, нетоксичності та доступності. Він використовується для розкладання органічних забруднювачів у воді та повітрі. Проте, TiO_2 активний лише при ультрафіолетовому освітленні, що обмежує його застосування під дією природного сонячного світла, яке містить лише ~5% ультрафіолетових променів. Для підвищення ефективності TiO_2 у видимій області використовують методи його допування іншими елементами та/або поєднання з іншими матеріалами, такими як Fe_2O_3, що дозволяє змінювати електронні властивості та знижувати енергію забороненої зони. Також титан (IV) оксид важче відновлювати через сильну схильність до агломерації під час синтезу та утворення колоїдної суспензії, тому його фотокаталітична ефективність може знижується через певний час [52].

Цинк (II) оксид є ще одним важливим фотокаталізатором, який характеризується широкою смугою поглинання у видимій області спектра та високою хімічною стабільністю. Ширина забороненої зони цинк (II) оксиду становить 3,37 еВ. Для нього характерна висока енергія зв'язування екситонів (60 меВ), а також високий редокс-потенціал і стабільна гексагональна вюртцитова структура. Проте цинк (II) оксид має деякі недоліки, такі як розчинення в кислому середовищі, фотокорозія в лужному середовищі, швидка рекомбінація електрон-діркових пар і агломерація, що знижує швидкість деградації. Отже, активність каталізатора ZnO гальмується за наявності певних компонентів, які можуть адаптуватись до розчинення в кислому середовищі та корозії в лужному середовищі. Через схильність до агломерації під час синтезу зменшується кількість активних адсорбційних центрів на його поверхні, що знижує швидкість гетерогенно фотокаталітичних процесів за їх участю. Для подолання цієї проблеми ZnO модифікують, використовуючи різні стратегії, наприклад, створюючи наноструктури, або поєднуючи його з іншими оксидами, такими як Fe_2O_3 або MnO_2, що сприяє більш ефективному розділенню носіїв заряду [53].

Сполуки феруму, у порівнянні з ZnO або TiO_2, є більш розповсюдженими. Хімічна стабільність, низька вартість, нетоксичність і велика доступність ферум (III) оксиду роблять його потенційним матеріалом для фотодеградації з шириною забороненої зони в діапазоні 2,0-2,2 еВ. Проте, Fe_2O_3 також має недоліки, такі як швидка рекомбінація електронів і дірок та агломерація. Для покращення його фотокаталітичних властивостей часто використовують поєднання з іншими матеріалами, такими як TiO_2 або ZnO [54].

Станум (IV) оксид є перспективним фотокаталізатором завдяки своїй здатності поглинати світло у видимій області спектра. SnO_2 має високу стабільність і ефективні електричні властивості, проте він схильний до рекомбінації електронів і дірок. Останнім часом значну увагу привернув стануму оксид з різними валентними станами, наприклад, Sn_3O_4 має покращені фотокаталітичні властивості завдяки своєму унікальному енергетичному стану та здатності ефективно поглинати видиме світло [55].

Фотокаталізатори на основі оксидів металів, завдяки своїй ефективності та універсальності, є ключовими матеріалами для екологічних та енергетичних застосувань. Їх подальший розвиток та оптимізація можуть забезпечити значний прогрес у галузі відновлюваної енергії та екологічно чистих технологій. Подальші дослідження, спрямовані на модифікування та комбінування оксидів металів, дозволять створити нові, більш ефективні фотокаталізатори для широкого спектра застосувань.

1.5 Композитні фотокаталізатори

Композитні фотокаталізатори привертають велику увагу завдяки своїй здатності поєднувати переваги окремих чистих матеріалів, що дозволяє підвищувати ефективність фотокаталітичних процесів з їх використанням. Для видалення органічних забруднювачів та бактеріальної дезінфекції напівпровідникові оксиди металів, такі як TiO_2, ZnO, ZnS, CdS або Fe_2O_3, демонструють чудову фотокаталітичну та антибактеріальну активність і є найбільш перспективними матеріалами в цій галузі. Комбінація різних оксидів металів дозволяє значно підвищити ефективність матеріалів завдяки синергетичному ефекту. Наприклад, ZnO-Fe_2O_3 і ZnO-MnO_2 є ефективними гетероструктурами, які демонструють покращене поглинання світла і ефективне розділення заряджених носіїв. Такі матеріали мають високу стабільність та можуть бути ефективно використані для очищення води та повітря від органічних забруднювачів [56].

Серед різних напівпровідникових оксидів металів титан (IV) оксид і цинк (II) оксид, які мають подібні ширини заборонених зон (33,2 еВ та 37еВ, відповідно), є чудовими фотокаталізаторами деструкції органічних молекул. ZnO також є перспективною альтернативою TiO_2, завдяки високій енергії зв'язування екситонів (60 меВ), високій рухливості електронів, високій квантовій ефективності, фото- і термостабільності, нетоксичності, стійкості до окиснення, біологічній безпеці, біосумісності та низькій вартості. Тому композити на основі цинк (II) оксиду активно вивчаються в цьому напрямку [57].

Методи синтезу композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду включають: осадження, гідротермальний синтез, золь-гель метод, методи хімічного осадження з газової фази тощо. Ці методи дозволяють отримувати нанопорошки цинк (II) оксиду з високою питомою площею поверхні і підвищеною фотокаталітичною активністю. В таблиці 1.5 коротко охарактеризовано основні методи синтезу композитів ZnO та їх вплив на морфологію часточок і площу поверхні [57].

Таблиця 1.5 – Методи синтезу і характеристики композитів ZnO

Метод синтезу	Морфологія	Питома площа поверхні, $г/м^2$
Гідротермальний синтез	Нанострижні, наночастинки	40-80
Хімічне осадження	Наночастинки	30-70
Золь-гель метод	Наноструктури різної форми	50-100
Хімічне осадження з газової фази	Наноплівки	10-30

Поєднання цинк (II) оксиду з іншими оксидами, такими як TiO_2, WO_3, Bi_2O_3, CeO_2 дозволяє створювати композитні фотокаталізатори з розширеними оптичними характеристиками та покращеними редокс-властивостями. Крім оксидів металів цинк (II) оксид можна поєднувати з сульфідами [58] (наприклад, CdS, MoS_2) та нітридами (наприклад, $g\text{-}C_3N_4$) для покращення фотокаталітичних властивостей у видимому діапазоні світла [59]. Такі композити мають вищу квантову ефективність та знижений рівень рекомбінації носіїв заряду.

Композити цинк (II) оксиду з органічними матеріалами, такими як ковалентні органічні форми (COF) та полімерні матеріали, забезпечують покращену стабільність та специфічні властивості, такі як селективність до певних забруднювачів. Наприклад, композит ZnO/COF демонструє значно покращену активність у виробництві H_2O_2, завдяки синергетичному ефекту обох компонентів [60].

Введення благородних металів, таких як золото (Au), срібло (Ag) або платина (Pt) тощо у композити ZnO сприяє покращенню фотокаталітичних властивостей завдяки збільшенню ефективності переносу заряду та підвищенню стабільності фотокаталізаторів. Наприклад, ZnO/Ag композити показали високу активність у деградації органічних забруднювачів [61].

Оскільки цинк (II) оксид є типовим фотокаталізатором *n*-типу з сильною окиснювальною здатністю, створення гетеропереходів в його випадку є ефективним підходом для оптимізації його фотокаталітичної активності [62]. Схеми фотогенерованого переносу заряду на поверхні гетеропереходів зображені на рисунку 1.6. Гетеропереходи типу I характеризуються перекриттям енергетичних зон між PSI та PSII. Однак вони, як правило, не ефективні для підвищення фотокаталітичної активності через швидке накопичення заряду. Гетероперехід типу III обмежений через відсутність енергетичних зон, що перекриваються, і це призводить до виникнення дискретних окисно-відновних реакції [62].

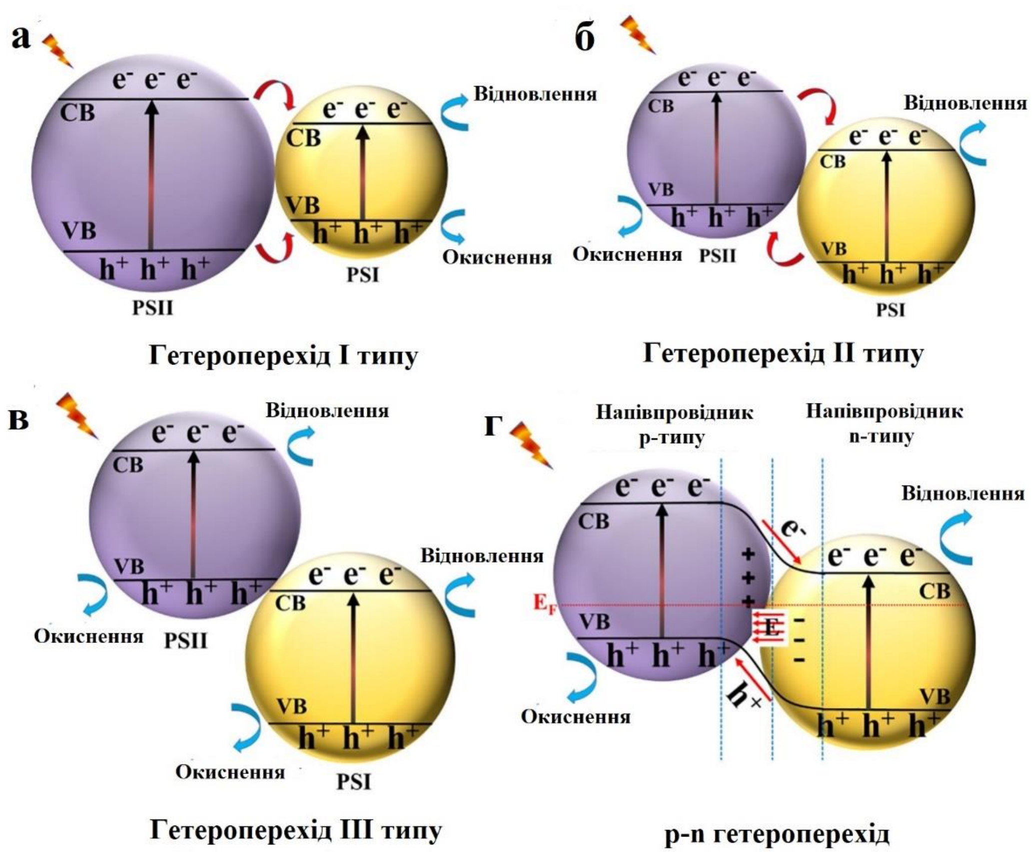


Рисунок 1.6 Схеми фотогенерованого переносу заряду на поверхні гетеропереходів [62]

Як показано на рисунку 1.6(б), у типовому та найбільш поширеному гетеропереході II типу відносне положення рівня Фермі може визначати напрямок руху електронів. Оскільки рівень Фермі фотосистеми II (PSII) вищий, ніж у фотосистеми I (PSI), фотогенеровані електрони можуть переходити з CB PSII до CB PSI, тоді як дірки можуть переходити з VB PSI до VB PSII. Через цей шлях переносу заряду можна ефективно покращити розділення носіїв заряду, тим самим покращуючи фотокаталітичні характеристики композитів. Незважаючи на очевидні переваги, гетеропереходи II типу становлять певну проблему: електрони переходять з високого потенціалу відновлення до нижчого, тоді як дірки переходять з високого потенціалу окиснення до нижчого. Цього недостатньо для повного подолання ультрашвидкої рекомбінації електрон-дірки в напівпровіднику. Тому було запропоновано концепцію *p-n* гетеропереходів композитних фотокаталізаторів, що може покращити фотокаталітичну активність, забезпечуючи додаткове електричне поле. Як показано на рисунку

1.6(г), ефективне *p-n* гетеросполучення фотокаталізатора можна отримати, поєднуючи *p-* та *n*-тип напівпровідників. Загалом, рівень Фермі напівпровідника *p*-типу знаходиться поблизу VB, тоді як рівень Фермі напівпровідника *n*-типу близький до CB. Після контакту, через різницю рівнів Фермі, електрони переходять з напівпровідника *n*-типу до напівпровідника *p*-типу, а дірки рухаються у протилежному напрямку. Процес міграції зарядів призводить до нерівномірного їх розподілення з обох сторін гетеропереходу, що створює вбудоване електричне поле, яке робить процес переносу електрон-дірки більш термодинамічно сприйнятливим і покращує перенесення та розділення зарядів. Створення *p–n* гетеропереходів за допомогою перебудови енергетичних зон і формування вбудованого електричного поля сприяють розділенню та переносу фотогенерованих зарядів, завдяки чому значно підвищується фотокаталітична активність таких гетероструктур у процесах деградації органічних забруднювачів [62].

У зв'язку із цим, створення та дослідження нових гетероструктур та комбінацій композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду є перспективною стратегією для підвищення фотокаталітичної активності.

1.6 Композити ZnO з оксидами металів

Композити на основі цинк (II) оксиду з оксидами металів є перспективними матеріалами для фотокаталітичних застосувань, особливо для деградації органічних забруднювачів у воді. Завдяки своїм унікальним електронним властивостям, високій стабільності та здатності до ефективного розділення зарядів, ці композити демонструють підвищену фотокаталітичну активність, порівняно з окремими компонентами [63,64,65].

Такі оксиди металів як TiO_2, CuO, SnO_2, Fe_2O_3 та WO_3 використовуються для створення композитів з ZnO і показують підвищену фотокаталітичну активність завдяки синергічному ефекту покращеного розділення зарядів та розширеного діапазону поглинання світла. Наприклад, композити ZnO зі SnO_2 демонструють ефективну деградацію органічних барвників під дією ультрафіолетового світла, тоді як композити ZnO з Fe_2O_3 виявилися ефективними для видалення важких металів з води [66,67,68].

CuO є вузькозонним напівпровідником, який покращує поглинання видимого світла та сприяє розділенню зарядів у композитах з ZnO, які демонструють високу фотокаталітичну активність в процесах фотодеградації барвників та пестицидів. Дослідження показали, що такі композити мають високу стабільність та можуть використовуватись в кількох циклах фотокаталітичних реакцій без значної втрати активності [69].

Композити ZnO з феритовим оксидом цинку ($ZnFe_2O_4$) поєднують фотокаталітичну активність з магнітними властивостями, що спрощує їхнє видалення після використання. Автори статті [70] показали, що композити $ZnO/ZnFe_2O_4$ демонструють високу активність у деградації органічних забруднювачів завдяки ефективному розділенню зарядів та покращеній адсорбції забруднювачів на поверхні композиту [70].

Одними з найбільш досліджуваних є композити ZnO з TiO_2, які демонструють високу фотокаталітичну активність у процесах деградації органічних барвників, зумовлену синергічним ефектом покращеного розділення електрон-діркових пар, збільшеною питомою площею поверхні та зниженій рекомбінації фотогенерованих зарядів [63,71,72].

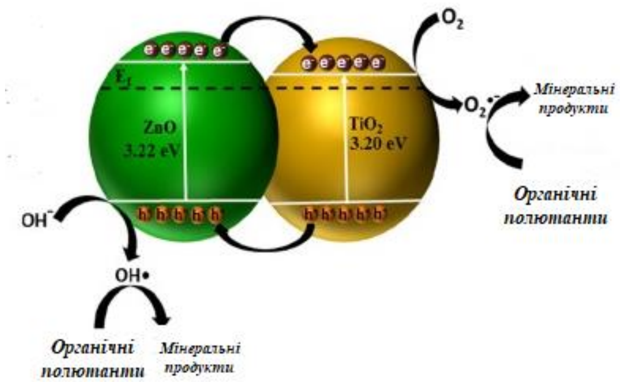


Рисунок 1.7 Схема фотокаталітичного процесу за участі композиту ZnO з TiO_2

При опроміненні світлом електрони у валентній зоні ZnO збуджуються до провідної зони, залишаючи дірки у валентній зоні. Завдяки різниці в потенціалах електрони переносяться з провідної зони ZnO до зони провідності TiO_2, а дірки – з валентної зони TiO_2 до валентної зони ZnO. Це ефективно розділяє заряди та знижує рекомбінацію, підвищуючи загальну фотокаталітичну активність, як показано на рисунку 1.7 [63]. Композити ZnO з TiO_2 мають високу стабільність та можуть використовуватися в кількох циклах фотокаталітичних реакцій без значної втрати активності. Це робить їх економічно вигідними для практичного застосування у водоочищенні.

1.7 Композити ZnO з цеолітами

Цеоліти є перспективними матеріалами для створення композитних фотокаталізаторів завдяки своїм унікальним структурним і хімічним властивостям, таким як висока питома площа поверхні, а також здатність до іонного обміну і адсорбції [73,74].

Композити ZnO з цеолітами синтезують різними методами, включаючи гідротермальний синтез, імпрегнування, осадження та співосадження. Наприклад, автори [75] розробили магнітні каталізатори $ZnO/ZnFe_2O_4$/цеоліт (ZFZ) методом сольватермічного мікрохвильового синтезу. Ці композити мають ядро-оболонкову структуру, де наночастинки $ZnO/ZnFe_2O_4$ покривають поверхню цеоліту NaA. Така структура забезпечує високу активність і зручну магнітну сепарацію.

ZnO-цеолітні композити демонструють високу фотокаталітичну активність у деградації різних органічних забруднювачів. Зокрема, композити ZIF-8/ZnO показали ефективність у фотокаталітичній деградації тетрацикліну під дією видимого світла, зберігаючи активність після кількох циклів використання [76].

Механізм підвищення ефективності фотокаталізу за допомогою цеолітів пояснюється їх здатністю до адсорбції органічних сполук та покращенням розділення зарядів, що генеруються під дією світла. Висока питома поверхня цеолітів дозволяє адсорбувати значні кількості забруднювачів, що сприяє їх ефективній деградації. Цеолітні композити також здатні знижувати рекомбінацію пар електрон-дірка, що підвищує загальну фотокаталітичну активність [77,78]. Композити ZnO з цеолітом мають високу стабільність і можуть бути використані в кількох циклах фотокаталітичних реакцій без значної втрати активності, що робить їх економічно вигідними для практичного застосування у водоочищенні [77].

Висновки до розділу 1

Розділ аналізує вплив синтетичних органічних барвників на якість природних вод, їх розповсюдження та методи видалення. Основні галузі застосування барвників включають текстильну, лакофарбову, поліграфічну, харчову, косметичну та фармацевтичну промисловості. Всі ці галузі значно впливають на підвищення ступеня забруднення водних екосистем. Барвники класифікують за хімічною структурою на органічні та неорганічні та за способом застосування на кислотні, основні, прямі, дисперсні тощо. Синтетичні органічні барвники потрапляють у навколишнє середовище через промислові та побутові стічні води, забруднюючи водойми. Основні джерела барвників включають текстильну, харчову, шкіряну промисловості, виробництво чорнил та фарб. Методи очищення стічних вод від барвників поділяються на фізичні (адсорбція, мембранна фільтрація), хімічні (озонування, окиснення), біологічні (мікроорганізми) та гібридні. Найефективнішими є хімічні та фізичні методи, проте вони мають значні експлуатаційні витрати і можуть створювати вторинне забруднення. А от прогресивні методи окислення, такі як використання озону, пероксиду водню та фотокаталіз забезпечують високоефективне видалення барвників з води за рахунок їх мінералізації.

Композити на основі оксидів металів, демонструють високу фотокаталітичну активність завдяки синергетичному ефекту, покращеному розділенню заряджених носіїв та розширеному діапазону поглинання світла.

Композити ZnO з цеолітами та напівпровідниками оксидами металів мають високу стабільність і можуть використовуватися багаторазово без значної втрати активності, що робить їх привабливими і перспективними фотокаталізаторами для практичного застосування у водоочищенні.

Таким чином, для ефективного видалення барвників із стічних вод необхідно застосовувати комбіновані підходи, що поєднують нові методи очищення з інноваційними матеріалами, для забезпечення максимального зниження забруднення та мінімізації негативного впливу на навколишнє середовище.

На основі аналізу наукової літератури визначено основні напрямки наукової роботи та сформульовано наукові завдання для досягнення поставленої мети роботи.

Результати аналізу наукової літератури, проведеного при підготовці даного розділу, наведено в наступних публікаціях.

Статті:

1. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Krymets G. The precipitation synthesis of zinc (II) oxide for photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes, *Applied Nanoscience*, volume 12(3), 2022, P. 755-759. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01694-x. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.*

2. **Hutsul K.**, Stepanova A., Byts O., Ivanenko I. Photocatalytic activity of ZnO under near-real conditions, *Materials Today: Proceedings*, volume 62(P15), 2022, P. 7654–7659. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.484. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

3. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Patrylak L., Pertko O., Kamenskyh D. ZnO/Zeolite composite photocatalyst for dyes degradation, *Applied Nanoscience*, volume 13(12), 2023, P. 7601-7609. https://doi.org/10.1007/s13204-023-02950-y. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science.

Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.

4. **Hutsul K.**, Ivanenko I. Photocatalalytic activity of ZnO/TiO_2 composites in circulating conditions, *Water and Water Purification Technologies*. *Scientific and Technical News*, volume 36(2), 2023, P. 10-17. https://doi.org/10.20535/2218-930022023300601. Фахове видання України. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

Матеріали конференцій:

5. **Hutsul K**., Ivanenko I., Fedenko Y. Nanocomposite TiO_2 -ZnO for Dyes Photocatalytic Degradation, *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021, P. 1-4. https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568504. . *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.*

6. **Hutsul K**., Ivanenko I., Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO/TiO_2 Composite, *ECS Transactions*, volume 107(1), 2022, P. 16699–16706. https://doi.org/10.1149/10701.16699ecst. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

Тези доповідей на конференціях:

7. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2021) Photocatalytic decomposition of azo dyes using zinc (II) oxide. *9th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2021*. м. Львів, (Україна). *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

8. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2022) Functional nanomaterials based on zinc oxide. *10th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2022*. м. Львів, (Україна). С. 72. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

9. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2022). Composite zinc oxide with zeolite for organic pollutants photodegrade. *11th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2023*. м. Буковель, (Україна). С.102. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

РОЗДІЛ 2
ОБ’ЄКТИ, МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методики синтезу чистого ZnO та його композитів

Синтез чистого цинк (II) оксиду, а також композитів на його основі здійснювали методом осадження з подальшим прожарюванням. Цинк (II) ацетат ($Zn(CH_3COO)_2$) використовували як вихідну речовину, а натрій (I) гідроксид як осаджувач. Для отримання кінцевого цинк (II) оксиду прожарювання проміжного цинк (II) гідроксиду проводили за різних температур, однак представлені в роботі зразки чистого ZnO та його композитів з TiO_2 прожарювали за температури 500°C, а композити ZnO з цеолітом – за 300°C [83, 84].

2.1.1 Синтез композитів ZnO з TiO_2

Для синтезу композитів цинк (II) оксиду з титан (IV) оксидом у співвідношенні: 1:3; 1:1 та 3:1, як зазначено в таблиці 2.1, проводили наступні операції.

Таблиця 2.1 – Позначення зразків композитів ZnO з TiO_2

Композит	Масове відношення ZnO до TiO_2
(1)ZnO/TiO_2	1:3
(2)ZnO/TiO_2	1:1
(3)ZnO/TiO_2	3:1

Готували вихідний розчин прекурсору цинк (II) ацетату, для чого 26,9 г $Zn(CH_3COO)_2$ розчиняли у 100 см³ дистильованої води при постійному перемішуванні за температури 50°C до повного розчинення. В одержаний вихідний розчин додавали порошок комерційного титан (IV) оксиду марки Evonik P25 масою 0,8г та піддавали ультразвуковому диспергуванню впродовж 30 хвилин. Далі повільно по краплях додавали NaOH (1M; ~20 см³) [83-85]. На рисунку 2.1 ілюстративно представлена послідовність описаних стадій синтезу.

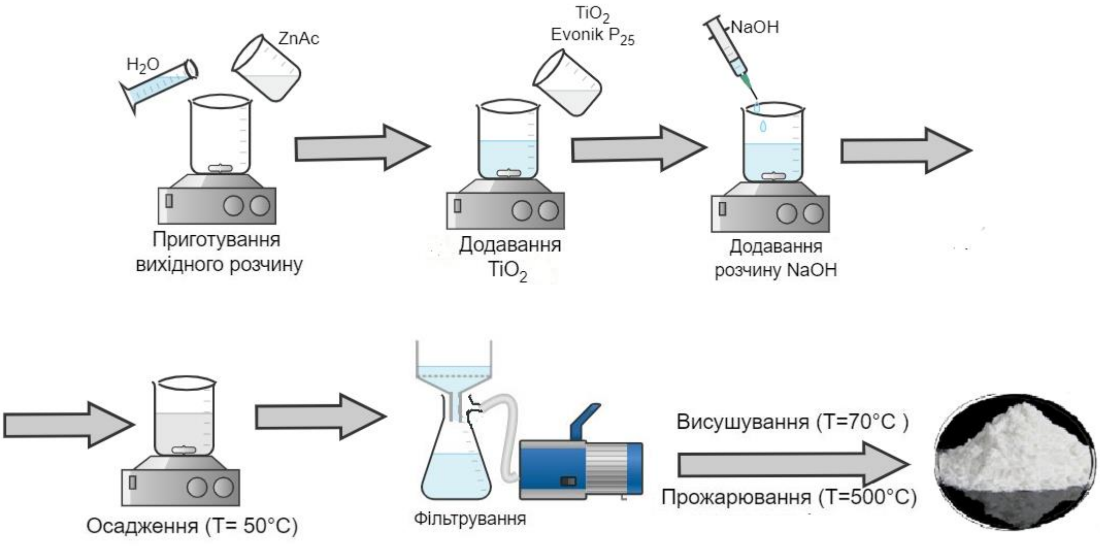


Рисунок 2.1 Послідовність стадій синтезу композитів ZnO з TiO_2

Після додавання останньої краплі NaOH суміш залишали на 1 годину при постійному перемішуванні та нагріванні (50°C). Процес осадження, який можна описати рівнянням 2.1, супроводжувався спочатку помутнінням розчину, а потім утворенням осаду – білих опалесцентних пластівців.

$$Zn(CH_3COO)_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCH_3COO. \qquad (2.1)$$

Отриманий осад відділяли на вакуумному мембранному фільтрі, кілька разів промивали дистильованою водою, висушували в сушильній шафі за температури 70°C протягом 3 годин, а потім прожарювали в муфельній печі за температури 500°C впродовж 3 годин. В ході цього процесу відбувалось хімічне перетворення проміжного цинк (II) гідроксиду в його оксид та формування кристалічної гратки ZnO, нанесеного на поверхню TiO_2:

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O\uparrow. \qquad (2.2)$$

Після прожарювання отриманий порошок розтирали в агатовій ступці, переносили в герметичний контейнер і зберігали в ексикаторі, заповненому кальцій (II) хлоридом.

2.1.2 Синтез композитів ZnO з цеолітом

Для синтезу композиту цинк (II) оксиду з цеолітом також використовували метод осадження, послідовність стадій якого ілюстративно зображена на рисунку 2.2. Вихідний цеоліт типу HY зі співвідношенням SiO_2 до Al_2O_3, яке становило 4,7, був отриманий методом іонного обміну з промислового цеоліту NaY в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України.

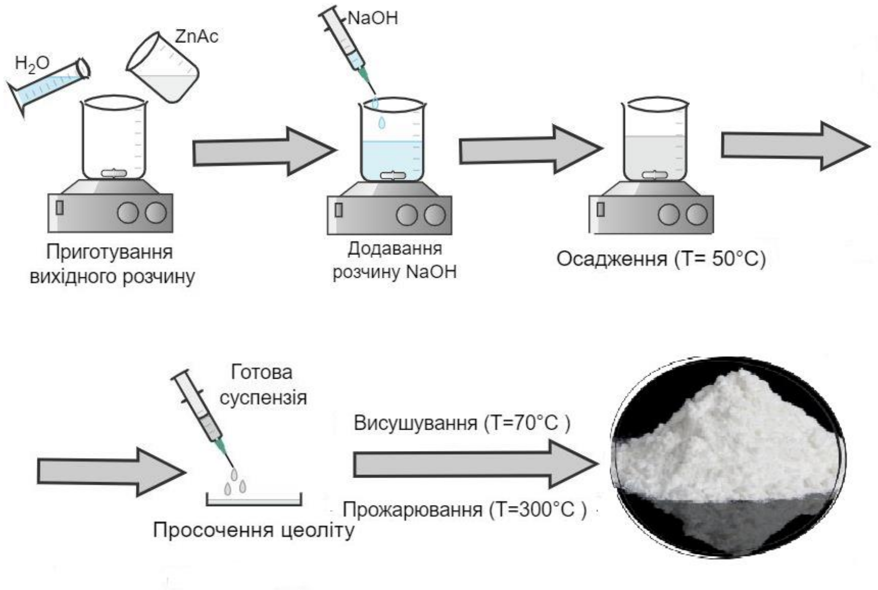


Рисунок 2.2 Послідовність стадій синтезу композиту ZnO з цеолітом

Вихідний цеоліт HY просочували напівпродуктом синтезу цинк (II) оксиду, а саме суспензією цинк (II) гідроксиду, яку отримували наступним чином. В вихідний розчин цинк (II) ацетату додавали натрій (I) гідроксид, залишали на 1 годину при постійному перемішуванні та нагріві за температури 50°C для повного осадження. Охолоджену суміш піпеткою наносили на поверхню вихідного цеоліту HY, висушували за температури 70°C впродовж 3 годин і прожарювали за температури 300°C протягом 3 годин [87]. Отриманий порошок охолоджували, подрібнювали в агатовій ступці, упаковували в герметичну ємність та зберігали в ексикаторі. Перед кожним експериментом зразки піддавали вакуумуванню за температури 100°C.

2.2 Характеризація синтезованих зразків композитів

2.2.1 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз

Ідентифікацію фазового складу проводили за допомогою рентгенівського порошкового дифрактометра TTR3 Rigaku (Японія) з Cu Kα-випромінюванням (λ=1,5406 Å) 30 мА та 30кВ в сертифікованій лабораторії RIGAKU інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського. Розрахунок середнього розміру кристалітів (*D*, нм) фаз здійснювали автоматично за даними аналізу з використанням формули Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot cos\theta}, \tag{2.1}$$

де K – константа Шеррера (0,89);

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм;

β – повна ширина на половині висоти максимальних піків, рад;

θ – кут дифракції.

2.2.2 Люмінесцентний елементний аналіз

Для визначення хімічного складу синтезованих зразків використовували метод люмінесцентного елементного аналізу на приладі Horiba Jobin Yvon FluoroMax-4. Аналіз проводили при збуджуючій довжині хвилі 365 нм, а спектри емісії записували у діапазоні від 400 до 700 нм і аналізували для визначення присутніх елементів та їх концентрації.

2.2.3 Спектроскопія комбінаційного розсіювання

Для встановлення фазового складу синтезованих композитів отримані зразки досліджували за допомогою Раманівського спектрометра Renishaw inVia, оснащеного лазером з довжиною хвилі 532 нм в діапазоні від 100 до 4000 см$^{-1}$. Для підвищення точності вимірювань та зменшення шумів використовували багатократне накопичення спектрів з подальшим усередненням отриманих даних.

2.2.4 Скануюча електронна мікроскопія

За допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) SELMI REM-106I при напрузі 10 КВ вивчали морфологію поверхні та форму часточок отриманих фотокаталізаторів, зразки яких попередньо підготовлювали шляхом нанесенням тонкого шару порошку на клейку електропровідну стрічку, що дозволило отримати високоякісні зображення поверхні зразків в широкому діапазоні збільшень.

2.2.5 Динамічне розсіювання світла

За допомогою приладу Malvern Zetasizer Nano при напрузі 10 КеВ визначали розмір часточок і ζ-потенціал суспензії отриманих композитів, що були попередньо підготовлені шляхом розведення у дистильованій воді до концентрації 0,1 мг/см^3. Для цього кожен зразок завантажували в спеціальну кювету для аналізу методом динамічного розсіювання світла. Лазерний промінь спрямовували на зразок, а розсіяне світло реєстрували детектором під кутом 90 градусів. Аналіз флуктуацій інтенсивності розсіяного світла дозволив визначити гідродинамічний діаметр часточок та їх ζ-потенціал, а отримані результати забезпечили детальну характеристику розмірів часточок та їх поверхневих зарядових властивостей.

2.2.6 Інфрачервона спектроскопія

Для визначення хімічного складу поверхні синтезованих зразків використовували метод інфрачервоної спектроскопії на приладі Shimadzu IRTracer-100, який забезпечує високу роздільну здатність та точність вимірювань у діапазоні від 400 до 4000 см$^{-1}$.

2.2.7 Диференціальний термічний аналіз

Диференціальний термічний аналіз порошків фотокаталізаторів здійснювали на приладі NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, який забезпечує точне вимірювання температури та теплових ефектів в діапазоні від кімнатної температури до 1000°С. Зразки нагрівали зі швидкістю 10 °С/хв на повітрі.

2.2.8 Структурно-адсорбційні властивості

Метод низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome ASiQwintм використовували для вивчення поруватої структури та структурно-адсорбційних властивостей синтезованих зразків фотокаталізаторів. Перед кожним вимірюванням проводили десорбцію газів із пор зразків шляхом вакуумування протягом 20 годин при значенні тиску 877 Па та нагріванні зразків до 393 К. Адсорбцію азоту проводили за температури 77 К і знімали відповідні ізотерми. Розподіл пор за радіусами та об’єм поруватого простору (V_{Σ}, см^3/г) розраховували за допомогою програмного забезпечення приладу Quantachrome ASiQwintм за методом Баррета-Джойнера-Халенди (BJH-метод), об’єм мікропор – за t-методом, питому площу поверхні ($S_{пит}$, м^2/г), відповідно до теорії Брунауера-Еммета-Теллера.

2.2.9 Кислотно-основні поверхневі центри

Для вивчення розподілення поверхневих центрів за ступенем кислотності застосовували метод Гаммета з використанням 13 індикаторів зі значеннями pK_a в інтервалі від +0,80 до +12,8, перелік яких наведений в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – 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	Метиленовий оранжевий	+3,46	460
4	Бромфеноловий синій	+4,10	590
5	Метиленовий 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

За допомогою спектрофотометру inSpect-101UV (190-1000 нм, Spectrometer 65TM, Китай) вимірювали оптичну густину вихідних розчинів індикаторів (D_0). Після чого готували суспензію фотокаталізатора в розчинах перелічених індикаторів (маса наважки фотокаталізатора становила 0,01 г, а об'єм розчину індикатора складав 15 см^3). Після встановлення адсорбційної рівноваги розчин декантували та визначали його оптичну густину (D_1). Кількість кислотних центрів (q, моль/г), еквівалентну кількості адсорбованого індикатора (q_{pK_a}), розраховували за формулою:

$$q_{pK_a} = \frac{c_{ind}V_{ind}}{D_0}\left[\frac{|D_0-D_1|}{\alpha_1} \pm \frac{|D_0-D_2|}{\alpha_2}\right], \tag{2.2}$$

де c_{ind} та V_{ind} – концентрація та об'єм індикатора, моль/г та см^3, відповідно;

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 «+» – різнонаправленій.

2.2.10 Визначення оптичної ширини забороненої зони

Для визначення оптичної ширини забороненої зони 1 мг отриманого порошку фотокаталізатора диспергували в 4 см^3 дистильованої води в ультразвуковій ванні для утворення рівномірної суспензії, а потім знімали для неї спектр поглинання за допомогою спектрофотометру inSpect-101UV (190-1000 нм, Spectrometer 65TM, Китай). Отримані дані спектрофотометричного дослідження обраховували з використанням формули Кубелка-Мунка для розрахунку дифузійного відбиття (R_∞) за формулою:

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s}\left(2 + \frac{k}{s}\right)}; \tag{2.3}$$

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

λ – довжина хвилі, нм.

Оскільки ця відносно проста форма легко прирівнюється до k/s, отримували:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}. \tag{2.4}$$

2.3 Фотокаталітична активність

2.3.1 Дослідження фотокаталітичної активності в статичних умовах

Лабораторний процес фотокаталітичної деградації барвників в статичних умовах проводили на лабораторній установці, що зображена на рисунку 2.3, дотримуючись наступної послідовності дій. Точну наважку фотокаталізатора (0,01 г) переносили в скляний стакан з носиком (висота 4,5 см, ширина 7,5 см), додавали 15,0 см^3 вихідного водного розчину барвника, поміщали в ультразвукову ванну на 5 хвилин, а потім на магнітну мішалку на 5 хвилин в темряві. Потім отриману суміш піддавали ультрафіолетовому опромінюванню лампою з довжиною хвилі 254 нм і потужністю 24 Вт, як на рисунку 2.3(б) протягом різних інтервалів часу: від 1 до 60 хвилин.

В експериментах з видимим світлом використовували лампу з довжиною хвилі 680 нм і потужністю 24 Вт, яка зображена на рисунку 2.3(в). Після завершення експерименту суспензії відфільтрували через шприцевий мембранний фільтр (діаметром 25 мм та розміром пор 0,22 мкм (IDEALAB, Китай)) для відділення від порошку фотокаталізатора розчину барвника, концентрацію якого визначали методом фотоелектроколориметрії.

а) б) в)

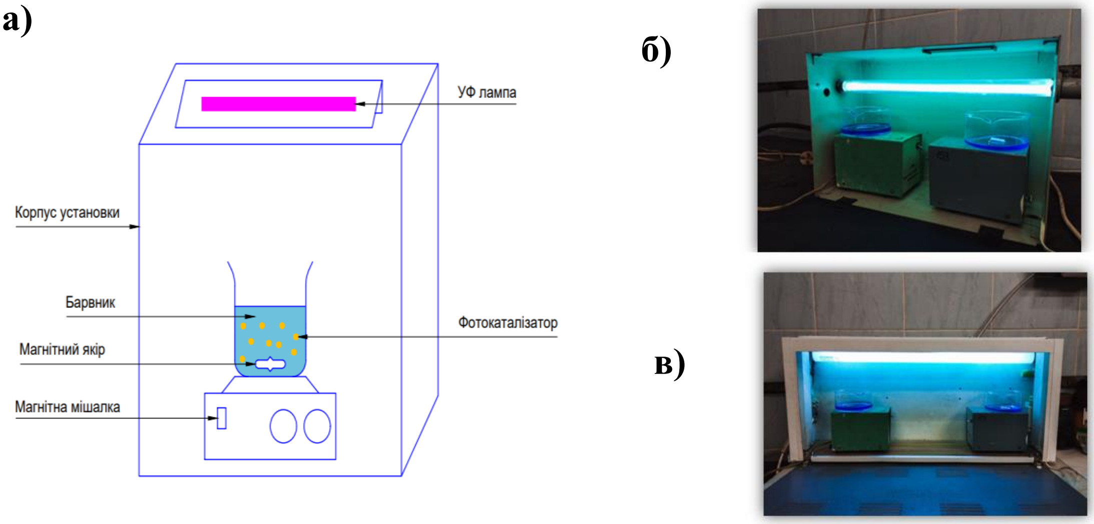


Рисунок 2.3 Установка індивідуальної конструкції для дослідження фотокаталітичного процесу в статичних умовах: а) схематичне зображення; б) з використанням ультрафіолетового опромінення; в) з використанням видимого світла.

2.3.2 Дослідження фотокаталітичної активності в циркуляційному режимі

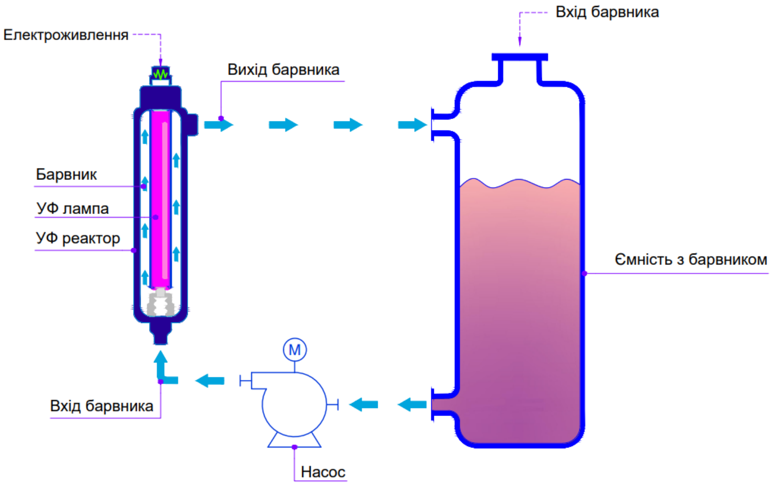


Рисунок 2.4 Схема установки індивідуальної конструкції для дослідження фотокаталітичного процесу в циркуляційному режимі

Лабораторний процес фотокаталітичного розкладання барвників в циркуляційному режимі реалізовували на лабораторній установці, що зображена на рисунку 2.4, дотримуючись наступної послідовності дій. У скляну ємність місткістю 5 дм^3 наливали 3 дм^3 водного розчину досліджуваного барвника та додавали точну наважку (0,2; 0,4; 0,6; 2,0 г) фотокаталізатора, заздалегідь диспергованого в невеликому об'ємі цього ж розчину на ультразвуковій ванні і вмикали насос. Перші двадцять хвилин установка працювала в холостому режимі (без включення УФ лампи) для повного розподілення часточок фотокаталізатора в об'ємі розчину. Потім вмикали УФ лампу (з довжиною хвилі 245 нм та потужністю 24 Вт) і через 10; 30; 50; 60; 90; 120; 180; 240 та 300 хвилин за допомогою піпетки відбирали проби (~5 см^3) розчину барвника, який після відділення порошку фотокаталізатору шприцевим мембранним фільтром (діаметром 25 мм та розміром пор 0,22 мкм (IDEALAB, Китай)) аналізували на електрофотоколориметрі і розраховували його концентрацію [87,88].

2.3.3 Визначення ступеня мінералізації розчинів барвників

Для визначення ступеня мінералізації досліджених барвників і доведення можливості їх повного розкладання проводили вимірювання кількості карбон (IV) оксиду (CO_2), що утворюється в результаті проведених фотокаталітичних експериментів. Для цього використовували метод евакуйованих колб з наступним кислотно-основним титруванням.

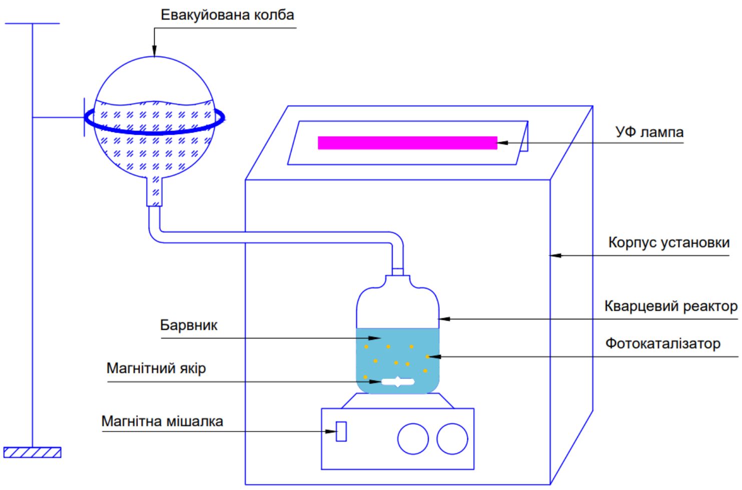


Рисунок 2.5 Схема установки для збирання газоподібних продуктів деградації барвників

Для цього колбу приєднували до вакуум-насоса і створювали розрідження, за допомогою лійки приливали 25 см^3 розчину NaOH (0,1 М), після чого знову створювали в колбі розрідження, приєднували її до вакуумметра і вимірювали розрідження. Паралельно з цим в кварцовий реактор завантажували 0,02 г фотокаталізатора, приливали 30 см^3 барвника, закривали його герметичною кришкою з трубкою для відведення газоподібних продуктів. Колбу з’єднували з трубкою реактора та відкривали кран для проходження бульбашок газу через розчин лугу. Відбір проби завершували після припинення барботажу. Після перекриття крану подачі газу вимірювали залишкове розрідження в колбі. Потім у колбі створювали надлишковий тиск, переносили розчин в колбу Ерленмеєра і титрували хлоридною кислотою (0,1 М) в присутності індикатора фенолфталеїну.

Об’єм CO_2 у відібраній пробі газу (V_{CO_2}, см^3) розраховували за формулою:

$$V_{CO_2} = (V_{NaOH} \cdot M_{NaOH} - V_{HCl} \cdot M_{HCl}) \cdot 22{,}4, \qquad (2.5)$$

де V_{NaOH} – об'єм натрій (I) гідроксиду, взятого для аналізу, см^3;

M_{NaOH} – концентрація натрій (I) гідроксиду, взятого для аналізу, моль/дм^3;

V_{HCl} – об'єм хлоридної кислоти, що витрачений на титрування, см^3;

M_{HCl} – концентрація хлоридної кислоти, що пішла на титруваня, моль/дм^3.

Об'єм непоглинених розчином газів ($V_н$, см^3) у колбі при відборі CO_2:

$$V_{\text{Н}} = (V_{\text{К}} - V_{NaOH}) \cdot (R_1 - R_2), \qquad (2.6)$$

де V_K – об'єм колби, см^3;

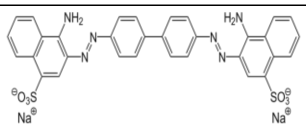
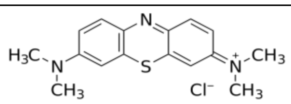
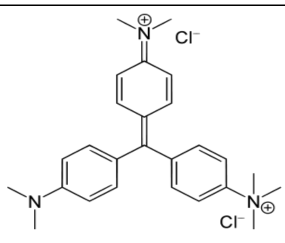
V_{NaOH} – об'єм натрію (I) гідроксиду, взятого для аналізу, см^3;

R_1 та R_2 – початкове та кінцеве розрідження, відповідно, кгс/см^3.

2.3.4 Визначення концентрації досліджених барвників

Для проведення лабораторного процесу фотокаталітичного розкладання використовували модельні розчини барвника аніонного типу конго червоний, а також два катіоних барвника: метиловий блакитний та метиловий зелений, основні характеристики яких наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристика досліджених барвників

Барвник	Хімічна формула	Максимум поглинання, нм	Тип
Конго червоний	 $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	500	Аніонний
Метиленовий блакитний	 $C_{16}H_{18}ClN_3S$	664	Катіонний
Метиленовий зелений	 $C_{27}H_{35}ClN_2$	634	Катіонний

Вихідну концентрацію барвників перевіряли а поточну визначали методом фотоелектроколориметрії за допомогою спектрофотометра inSpect-101UV (190-1000 нм, Spectrometer 65TM, Китай). За спектрами поглинання визначали оптичну густину розчинів та розраховували їх концентрацію (C, мг/дм^3) за формулою:

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A}\ , \% \ ; \tag{2.7}$$

$$C = \frac{A \cdot C_0}{A_0}. \tag{2.8}$$

де A_0 – оптична густина вихідного розчину;

A – оптична густина отриманого розчину;

C_0 – концентрація вихідного розчину барвника, мг/дм^3.

Висновки до розділу 2

Наведено детальний опис методик синтезу композитів цинку (II) оксиду з титан (IV) оксидом з різним масовим співвідношенням компонентів, а також композиту цинк (II) оксиду з цеолітом методом осадження з подальшою термічною обробкою.

Описано використані в роботі методи досліджень, а саме: рентгенофазовий та рентгеноструктурний, люмінесцентний елементний та диференціальний термічний аналізи; методи динамічного розсіювання світла, скануючої електронної мікроскопії та інфрачервоної спектроскопії; низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту; кислотно-основного титрування за методом Гаммета, а також методики дослідження фотокаталітичного розкладання барвників в статичних умовах та циркуляційному режимі і визначення їх конентрації.

Результати експериментальних досліджень даного розділу представлено в наступних публікаціях.

Статті:

1. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Krymets G. The precipitation synthesis of zinc (II) oxide for photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes, *Applied Nanoscience*, volume 12(3), 2022, P. 755-759. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01694-x. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science.

Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.

2. **Hutsul K.**, Stepanova A., Byts O., Ivanenko I. Photocatalytic activity of ZnO under near-real conditions, *Materials Today: Proceedings*, volume 62(P15), 2022, P. 7654–7659. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.484. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

3. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Patrylak L., Pertko O., Kamenskyh D. ZnO/Zeolite composite photocatalyst for dyes degradation, *Applied Nanoscience*, volume 13(12), 2023, P. 7601-7609. https://doi.org/10.1007/s13204-023-02950-y. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.*

4. **Hutsul K.**, Ivanenko I. Photocatalalytic activity of ZnO/TiO_2 composites in circulating conditions, *Water and Water Purification Technologies*. *Scientific and Technical News*, volume 36(2), 2023, P. 10-17. https://doi.org/10.20535/2218-930022023300601. Фахове видання України. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

Патенти:

5. Спосіб отримання фотокаталізатора цинк(II) оксиду осадженням, МПК (2020.01) C01G 9/02.: пат. на корисну модель u202007913. Гуцул Х.Р., Іваненко І.М., Кримець Г.В. №147092; заявл. 11.12.2020; опубл. 07.04.2021, Бюл. №14, 2021 р.

Матеріали конференцій:

6. **Hutsul K**., Ivanenko I., Fedenko Y. Nanocomposite TiO_2-ZnO for Dyes Photocatalytic Degradation, *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021, P. 1-4. https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568504. . *Особистий внесок здобувача –*

аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.

7. Hutsul K., Ivanenko I., Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO/TiO_2 Composite, *ECS Transactions*, volume 107(1), 2022, P. 16699–16706. https://doi.org/10.1149/10701.16699ecst. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

Тези доповідей:

8. **Гуцул Х.**, Іваненко І. (2020) Фотокаталітичне видалення метилового синього за допомогою цинку оксиду. *Міжгалузеві дискути: динаміка та розвиток сучасних наукових досліджень: матеріали міжнародної наукової конференції. Матеріали конференцій МЦНД*. м. Вінниця, (Україна). С.15-16. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

9. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2020) PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CONGO RED IN DYNAMIC CONDITIONS. *Збірник наукових праць ΛΌΓOΣ* . С. 41-42. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

10. **Гуцул Х.Р.**, Іваненко І.М. (2020) Фотокаталітичне видалення барвника метилового зеленого. *The 1st International scientific and practical conference "Actual trends of modern scientific research". MDPC Publishing*. Munich, (Germany). P. 20-25. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

11. **Гуцул Х.Р.**, Іваненко І.М. (2021) Фотокаталітична деградація конго червоного у динамічних умовах. *"Хімічні Каразінські читання - 2021" (ХКЧ'21): збірка тез доповідей XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів.* м. Харків. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Хімічний факультет. С. 50-51. *Особистий внесок здобувача –*

проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.

12. **Гуцул Х.Р.**, Іваненко І.М. (2021) Дослідження втрати фотокаталітичної активності цинк(II) оксиду при повторному використанні. *I International Scientific and Practical Conference «Theoretical and practical aspects of modern scientific research».* С. 43-44. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

13. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2021) TiO_2 -ZnO composite as a photocatalyst of dyes dyestruction. *Матеріали Восьмої міжнародної науково-технічної конференції: Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження. Збірник наукових статей.* м. Львів, (Україна): Національний університет «Львівська політехніка». С. 194-195. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

14. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2021) ZnO/TiO_2 composite for dyes photocatalytic degradation. *Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції: Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*. м. Київ, (Україна). С. 28-29. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

15. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Krymets G., Puzatko T. (2021) Photodegradation of congo red using zinc (II) oxide in circulating conditions. *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво»*. м. Шостка, (Україна): м. Суми: Сумський державний університет. С.125-128. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

16. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2021) Photocatalytic decomposition of azo dyes using zinc (II) oxide. *9th International Conference "Nanotechnologies and*

Nanomaterials" NANO-2021. м. Львів, (Україна). *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

17. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2021) Synthesis of semiconductor nanosized composite photocatalyst. *First International Conference on Technologies for Smart Green Connected Society 2021* (29^{th}-30^{th} November 2021). *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

18. **Hutsul K.**, Stepanova A., Ivanenko I. (2021) Synthesis of TiO_2-ZnO composite photocatalyst. *The 4^{th} East West Chemistry Conference 2021 (EWCC2021) (Turkish Chemical Society and Nationa lTechnical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" collaborated)*. м. Київ, (Україна). С. 119-120. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

19. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2022) Functional nanomaterials based on zinc oxide. *10^{th} International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2022*. м. Львів, (Україна). С. 72. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

20. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M., Patrylak L. (2022). Photocatalytic degradation of azo dyes by ZnO/Zeolite composite under static conditions. *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво».* – м. Шостка, (Україна): м. Суми: Сумський державний університет. С. 89-91. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

21. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2022). Composite zinc oxide with zeolite for organic pollutants photodegrade. *11^{th} International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2023*. м. Буковель, (Україна). С.102. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

22. **Hutsul Kh. R.**, Ivanenko I. M. (2023). Synthesis and band gap of ZnO/TiO_2 nanocomposites. *IX Міжнародна наукова конференція "Фізика

невпорядкованих систем”. м. Львів, (Україна). С.55. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

23. **Hutsul Kh. R.**, Ivanenko I. M.(2023). ZnO/TiO_2 composites. Band gap and ζ–potential. *Міжнародна конференція з хімії, хімічно технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського.* м. Київ, (Україна). С. 246. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

РОЗДІЛ 3
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИТІВ ZnO З TiO_2

3.1 Спектроскопія комбінаційного розсіювання та рентген-дифракційні дослідження

Спектри комбінаційного розсіювання синтезованих зразків композитів ZnO з TiO_2, що представлені на рисунку 3.1, підтвердили наявність фаз цинк (II) оксиду і титан (IV) оксиду, а також показали зміну інтенсивності характеристичних піків компонентів в залежності від їх вмісту.

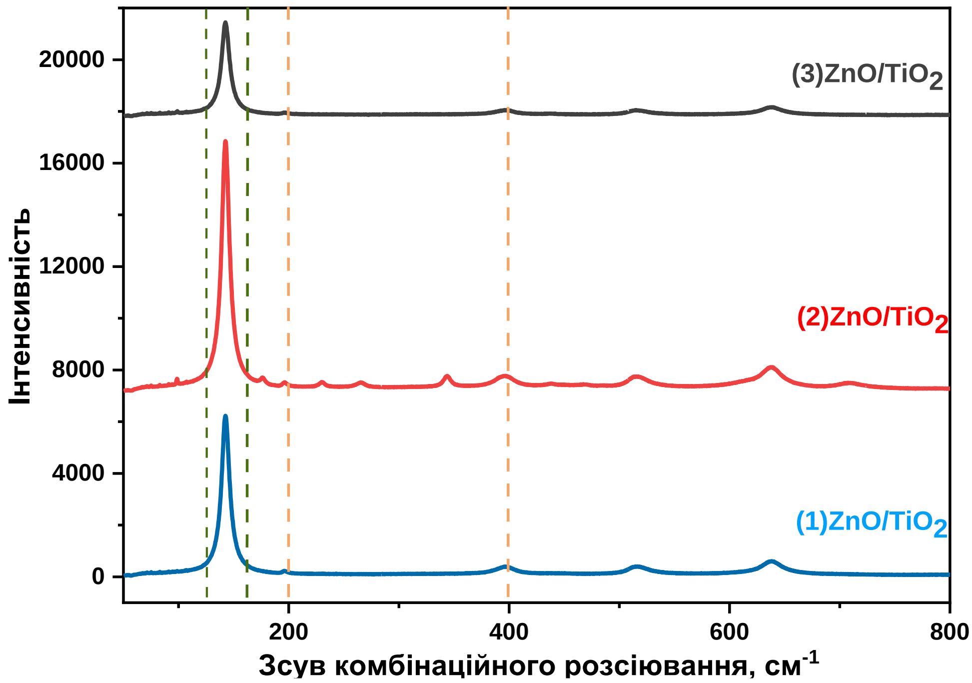


Рисунок 3.1 Спектри РАМАН-розсіювання синтезованих композитів ZnO з TiO_2

На раман-спектрах всіх трьох синтезованих зразків композитів ZnO з TiO_2 спостерігається найбільш інтенсивний широкий максимум в діапазоні 140-150 см$^{-1}$, що відноситься до фаз ZnO та TiO_2 анатазної модифікації, а також мало інтенсивні піки від 200 до 400 см$^{-1}$, які належать лише фазі цинк (II) оксиду. Решта слабо інтенсивних максимумів відповідають титан (IV) оксиду анатазної та рутильної модифікації (див. рисунок 3.1).

Широкий максимум найвищої інтенсивності в діапазоні 140-150 см$^{-1}$ спостерігається на раман-спектрі композиту (2)ZnO/TiO_2, де також присутні також добре виражені піки в інтервалі від 200 до 400 см$^{-1}$ та від 400 до 800 см$^{-1}$. Для композитів (1)ZnO/TiO_2 і (3)ZnO/TiO_2 від 400 до 800 см$^{-1}$ наявні лише мало виражені піки, а від 200 до 400 см$^{-1}$ максимумі взагалі відсутні (рисунок 3.1).

Більш детальну інформацію про кристалічну будову синтезованих композитів дозволив отримати метод рентгенівської дифракції, яким було ідентифіковано, що цинк (II) оксид кристалізувався у формі вюрциту гексагональної сингонії, а титан (IV) оксид містився у вигляді двох модифікацій – анатазу та рутилу у співвідношенні приблизно 86 до 14 [82], як видно на дифрактограмах синтезованих композитів на рисунку 3.2.

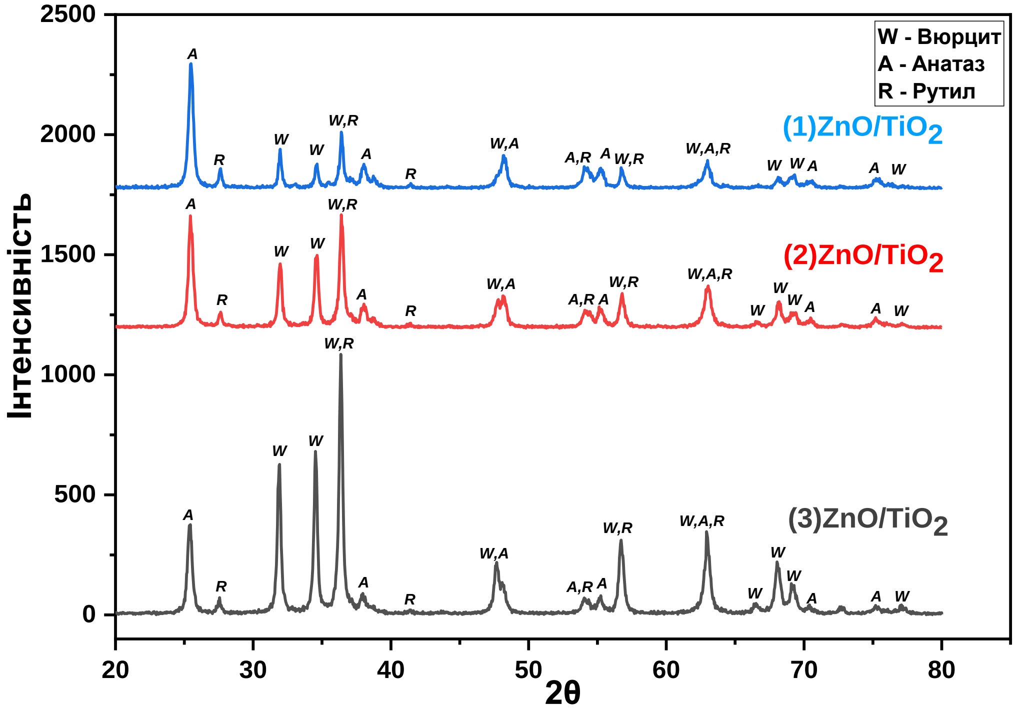


Рисунок 3.2 Дифрактограми синтезованих композитів ZnO з TiO_2

Аналіз рентгенівських дифрактограм показав, що зразки всі трьох композтів містять піки, які відповідають вюрцитовій фазі ZnO та анатазовій і рутильній фазам TiO_2. Як видно на дифрактограмах (див. рисунок 3.2), у композиті (1)ZnO/TiO_2 інтенсивність характеристичного максимуму анатазу найбільша, а інтенсивність максимумів рутилу і вюрциту невисока. У композиті (2)ZnO/TiO_2 (з рівним співвідношенням компонентів) інтенсивність характеристичних максимумів вюрциту, в порівнянні з композитом (1)ZnO/TiO_2, є більш вираженою. Для композиту (3)ZnO/TiO_2 інтенсивність характеристичного максимуму вюрциту є найбільшою, що зумовлено найбільшим вмістом ZnO, тобто: при зростанні вмісту ZnO в композитах його характеристичні максимуми стають інтенсивнішими.

Математичний обрахунок отриманих дифрактограм за формулою Шеррера дозволив встановити константи гратки та розміри кристалітів синтезованих композитів, що наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Рентгеноструктурні параметри композитів ZnO з TiO_2

Фаза	a, нм	b, нм	c, нм	Розмір, нм
(1)ZnO/TiO_2				
Вюрцит	0,32	0,32	0,32	26
Анатаз	0,38	0,38	0,95	16
Рутил	0,46	0,46	0,46	19
(2)ZnO/TiO_2				
Вюрцит	0,32	0,32	0,52	16,3
Анатаз	0,38	0,38	0,95	15,8
Рутил	0,46	0,46	0,29	21,4
(3)ZnO/TiO_2				
Вюрцит	0,32	0,32	0,52	16,1
Анатаз	0,38	0,38	0,95	16,7
Рутил	0,46	0,46	0,29	22,5

Кристаліти вюрциту, анатазу, рутилу в усіх трьох отриманих композитах мали однакові параметри гратки, але різний розмір кристалітів: розмір кристалітів вюрциту зменшувався в міру зростання вмісту ZnO; розмір кристалітів анатазу зазнавав деяких, але незначних, змін; а от розмір кристалітів рутилу поступово збільшується (див. таблицю 3.1).

Таблиця 3.2 – Хімічний склад синтезованих композитів ZnO з TiO_2

Композит	Вміст фази (%), визначений за:					
	Попередній розрахунок		Рентгенофазовий аналіз		Люмінесцентний елементний аналіз	
	ZnO	TiO_2	ZnO	TiO_2	ZnO	TiO_2
(1)ZnO/TiO_2	25	75	21	79	25	75
(2)ZnO/TiO_2	50	50	43	57	45	54
(3)ZnO/TiO_2	75	25	65	35	70	30

Попередньо розраховане масове співвідношення ZnO до TiO_2 в синтезованих композитах підтвердилось результатами люмінесцентного елементного аналізу, і майже збіглось з результатами рентгенофазового аналізу, як видно в таблиці 3.2.

3.2 Хімічний склад поверхні та структурно-адсорбційні характеристики

На рисунку 3.3 представлені спектри інфрачервоної спектроскопії синтезованих композитів ZnO з TiO_2, на яких видно численні піки в діапазоні від 4000 до 3000 см$^{-1}$, які відповідають валентним коливанням молекул води, вірогідно, з вологи повітря. Наступні максимуми між 3000 і 2000 см$^{-1}$ відносяться до коливань H-O-H кластера молекул кристалізаційної води, а також до деформаційних коливань OH^{-}-іонів і H_3O^{+}-радикалів, а піки в діапазоні від 2000 до 1500 см$^{-1}$ належать до згинальних коливань води.

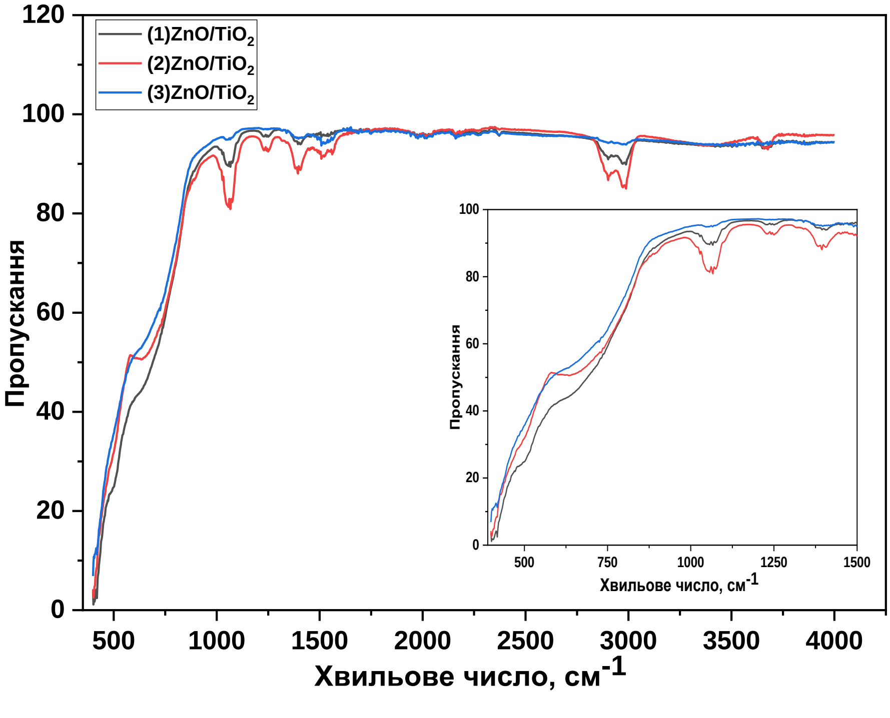


Рисунок 3.3 ІЧ спектри синтезованих композитів ZnO з TiO_2

Валентні коливання зв’язків Zn-O та O-Ti-O проявляються в діапазоні від 1000 до 400 см$^{-1}$, що підтверджує кристалічність композитів. Пік при 770 см$^{-1}$ відноситься до валентних коливань кристалічного гексагонального ZnO.

Для дослідження розподілення поверхневих центрів синтезованих композитів ZnO з TiO_2 за ступенем кислотності і визначення їх кислотно-основних властивостей застосовували індикаторний метод Гаммета, згідно методики, що описана в пункті 2.2.9. На основі отриманих результатів будували криві розподіленя поверхневих центрів досліджуваних композитів за ступенем кислотності, що представлені на рисунку 3.4.

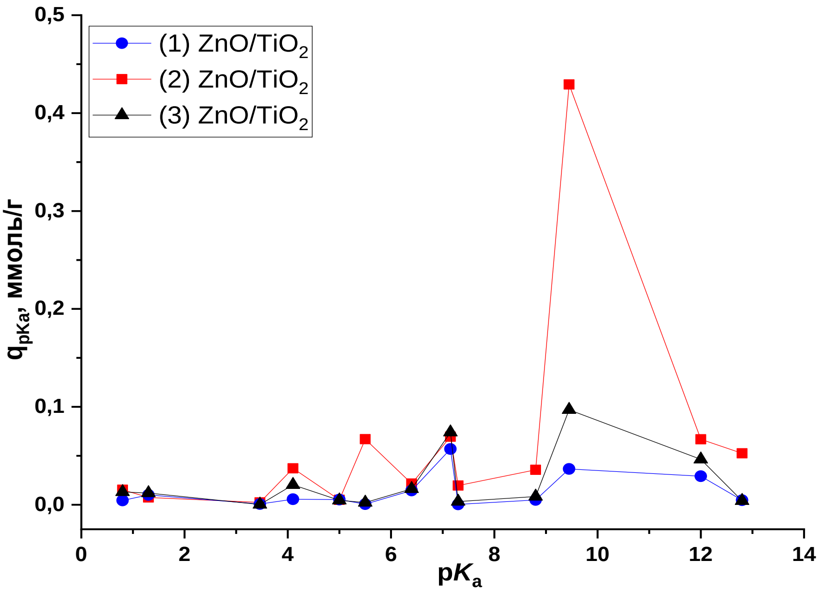


Рисунок 3.4 Розподіл поверхневих центрів композитів ZnO з TiO_2 за ступенем кислотності

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

Для досліджуваних зразків властивості поверхні визначаються наявністю інтенсивних піків в нейтральній (pK_a=6,4-7,15) та основній області Бренстеда (pK_a=8,80-9,45). Як видно на графіках (див. рисунок 3.4) у всіх композитах переважають основні центри Бренстеда, особливо при pK_a=9,45, де композит (2)ZnO/TiO_2 демонструє у 5 разів більшу кількість таких поверхневих центрів. В зразку цього композиту спостерігаються невеликі піки при pK_a=4,0 та 5,5 які відсутні у інших композитів. Таким чином, синтезовані композити характеризуються електронно-акцепторними властивостями, однак, зважаючи на наявність максимумів в нейтральній та кислій областях, можливе зміщення рівноваги в бік слабих протонодонорних або протоноакцепторних взаємодій [85,90].

На рисунку 3.5 представлені ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на поверхні синтезованих композитів ZnO з TiO_2. Вони належать до типу III за класифікацією IUPAC, що свідчить про їх невисоку адсорбційну ємність і мало розвинену поруватість. Ізотерми III типу відповідають випадкам, коли енергія, що виділяється при утворенні моношару, мало відрізняється від енергії полішарової адсорбції, а сили притягування між адсорбованими молекулами та поверхнею адсорбенту менше ніж сили взаємодії між адсорбованими молекулами [85,87,90].

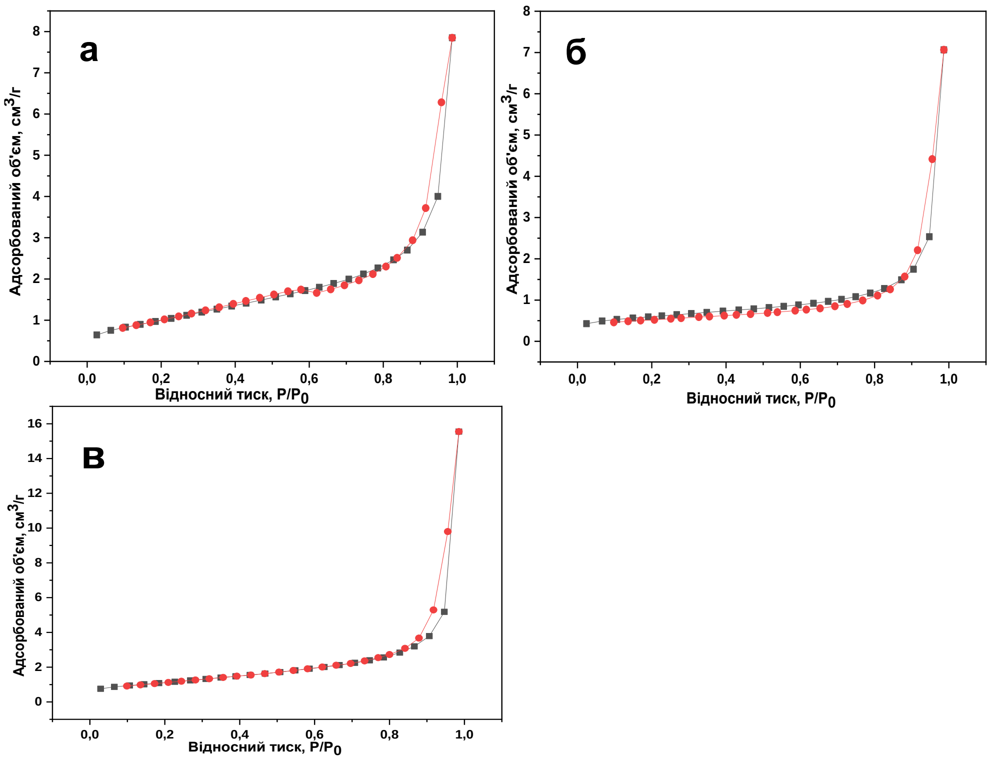


Рисунок 3.5 Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту композитами: а) (1)ZnO/TiO_2; б) (2)ZnO/TiO_2 та в) (3)ZnO/TiO_2

Значення питомої площі поверхні, розраховані за цими ізотермами, знаходяться в діапазоні від 10 до 18 м^2/г. Структурно-адсорбційні характеристики синтезованих зразків композитів ZnO з TiO_2 представлені в таблиці°3.3.

Таблиця 3.3 – Структурно-адсорбційні властивості композитів ZnO з TiO_2

Композит	Питома площа поверхні, $м^2/г$	Загальний об'єм пор, $см^3/г$	Середній радіус пор, нм
(1)ZnO/TiO_2	13	0,11	1,5
(2)ZnO/TiO_2	10	0,12	1,6
(3)ZnO/TiO_2	18	0,22	1,6

3.3 Морфологія та розмір часточок

Зображення синтезованих композитів ZnO з TiO_2, отримані методом електронної скануючої спектроскопії, що представлені на рисунку 3.6, демонструють часточки у формі пластівців, які подекуди агрегують, формуючи агломерати великих розмірів і складної форми [84,90].

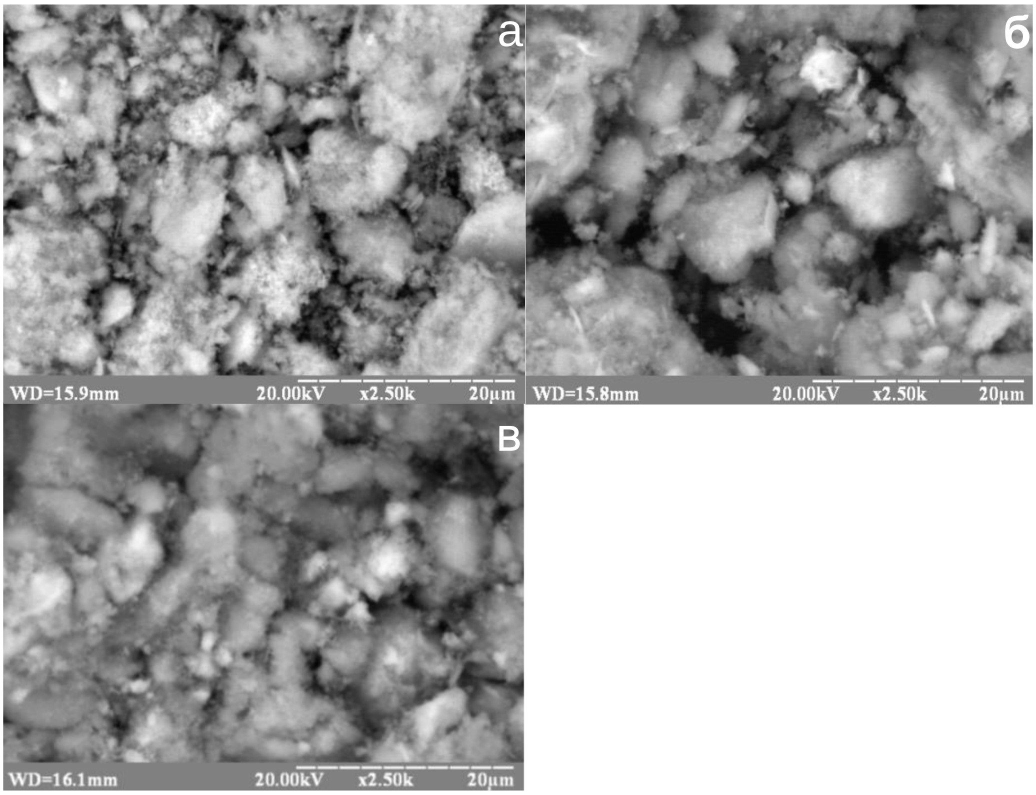


Рисунок 3.6 СЕМ зображення композитів: а) (1)ZnO/TiO_2; б) (2)ZnO/TiO_2 та в) (3)ZnO/TiO_2

СЕМ зображення отриманих композитів з різним фазовим складом мало відрізняються одне від одного та свідчать, що розмір часточки осадженого цинк

(II) оксиду зростає при осадженні на поверхні TiO_2, тобто часточки ZnO укрупнюються в міру збільшення його вмісту в синтезованих композитах, але мають розмір менше 0,1 мкм, тобто знаходяться в нанометровому діапазоні [85, 90].

При дослідженні синтезованих композитів методом динамічного розсіювання світла встановили, що часточки композиту (1)ZnO/TiO_2 мають розмір 200 нм; композиту (2)ZnO/TiO_2 – 180 нм, а композиту (3)ZnO/TiO_2 – 220 нм. Тобто найдрібніший розмір відповідає композиту з рівним співвідношенням фаз.

3.4 Оптична ширина забороненої зони

Результати визначення оптичної ширини забороненої зони, яку розраховували використовуючи формулу Кубелка-Мунка [84], згідно методики 2.2.10, представлені на рисунку 3.7.

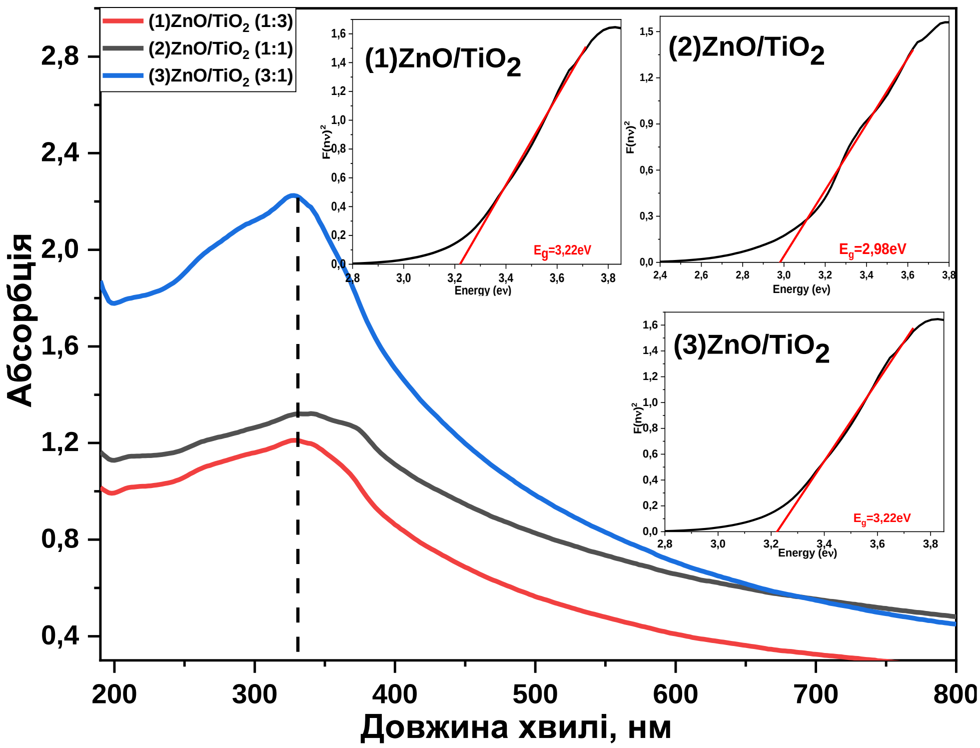


Рисунок 3.7 Спектри поглинання та діаграми Кубелка-Мунка композитів: (1)ZnO/TiO_2; (2)ZnO/TiO_2 та (3)ZnO/TiO_2

На спектрах поглинання синтезованих композитів (див. рисунок 3.7) видно, що λ_{max} всіх трьох композитів знаходиться приблизно в одних межах і становить ~335 нм. Також спостерігається збільшення інтенсивності поглинання, що пов'язане зі збільшенням вмісту ZnO в композитах від найменшого співвідношення (1)ZnO/TiO_2 (1:3) до найбільшого (3)ZnO/TiO_2 (3:1). Величина оптичної ширини забороненої зони (E_g) для композитів (1)ZnO/TiO_2 та (3)ZnO/TiO_2 становить 3,22 еВ, а для зразка (2)ZnO/TiO_2 вона складає 2,98 еВ. Зменшення ширини забороненої зони композиту (2)ZnO/TiO_2 з рівним співвідношенням компонентів пов'язано зі зміщенням забороненої зони на межі двох напівпровідників і реакцією середніх рівнів інтенсивності внаслідок наявності дефектів кристалічної решітки, що також пов'язано з непрямим гетеропереходом [85,87,90].

Ширина забороненої зони величиною 2,99 еВ найбільшою мірою відповідає поглинанню ультрафіолетового і видимого світла і сприяє мінімізації фотогенерованої електрон-діркової рекомбінації.

Таким чином, композит з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2 характеризується наявністю на його поверхні найбільшої кількості основних центрів Бренстеда, найменшою шириною забороненої зони, найдрібнішим розміром часточок і найнижчою площею поверхні, а тому, вірогідно, буде демонструвати особливі властивості в досліджених модельних процесах.

3.5 Фотокаталітичне розкладання барвників в статичних умовах

3.5.1 Фотокаталітична активність композитів ZnO з TiO_2 по відношенню до конго червоного

Для досліджень фотокаталітичної активності синтезованих зразків композитів по відношенню до аніонного барвника конго червоного використовували три різні його вихідні концентрації: 8,0; 25,0 та 50,0 мг/дм^3, використовуючи два різні типи світла: ультрафіолетове та видиме, згідно методики 2.3.1. На рисунку 3.8 представлені результати фотокаталітичного розкладання конго червоного під дією ультрафіолетового опромінювання.

При концентрації конго червоного 8 мг/дм³ максимальний ступінь розкладання для всіх трьох композитів досягався за 15 хвилин тривалості процесу. Експериментальні дані, отримані для високих концентрацій конго червоного, таких як 25 та 50 мг/дм³, свідчать про високу фотокаталітичну активність отриманих композитів. Найбільш активним серед яких був композит (2)ZnO/TiO_2, у присутності якого повна деструкція барвника концентрації 25°мг/дм³ досягалась за 1 хвилину. Конго червоний концентрації 50 мг/дм³ в присутності композитів (1)ZnO/TiO_2 та (2)ZnO/TiO_2 розкладався на 98% за 20 хвилин, тоді як у присутності композиту (3)ZnO/TiO_2 за цей проміжок часу досягався лише 85%-вий ступінь деградації цього барвника [84,85,90].

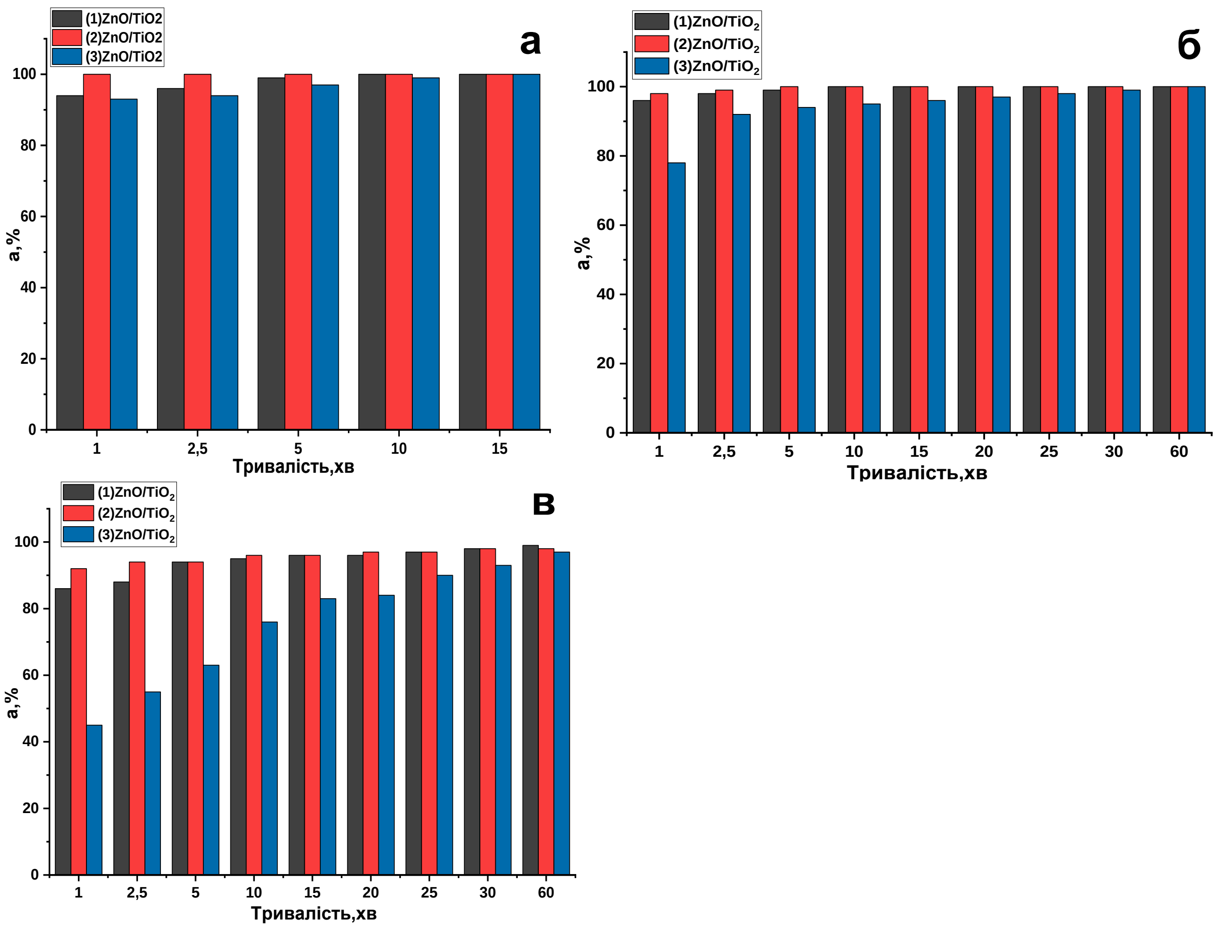


Рисунок 3.8 Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного вихідної концентрації: а) 8 мг/дм³; б) 25 мг/дм³; в) 50 мг/дм³ під дією ультрафіолетового опромінювання

На рисунку 3.9 представлені результати фотокаталітичного розкладання конго червоного під дією видимого світла. Для концентрації барвника 8°мг/дм³ ступінь розкладання досягав максимального значення після 20 хвилин тривалості процесу в присутності кожного з трьох композитів ZnO з TiO_2. При концентраціях барвника 25 мг/дм³ та 50 мг/дм^3 повне розкладання не досягалось, проте ~97%-вий ступінь деградації за тривалості процесу в 60 хвилин був досягнутий для всіх трьох композитів ZnO з TiO_2.

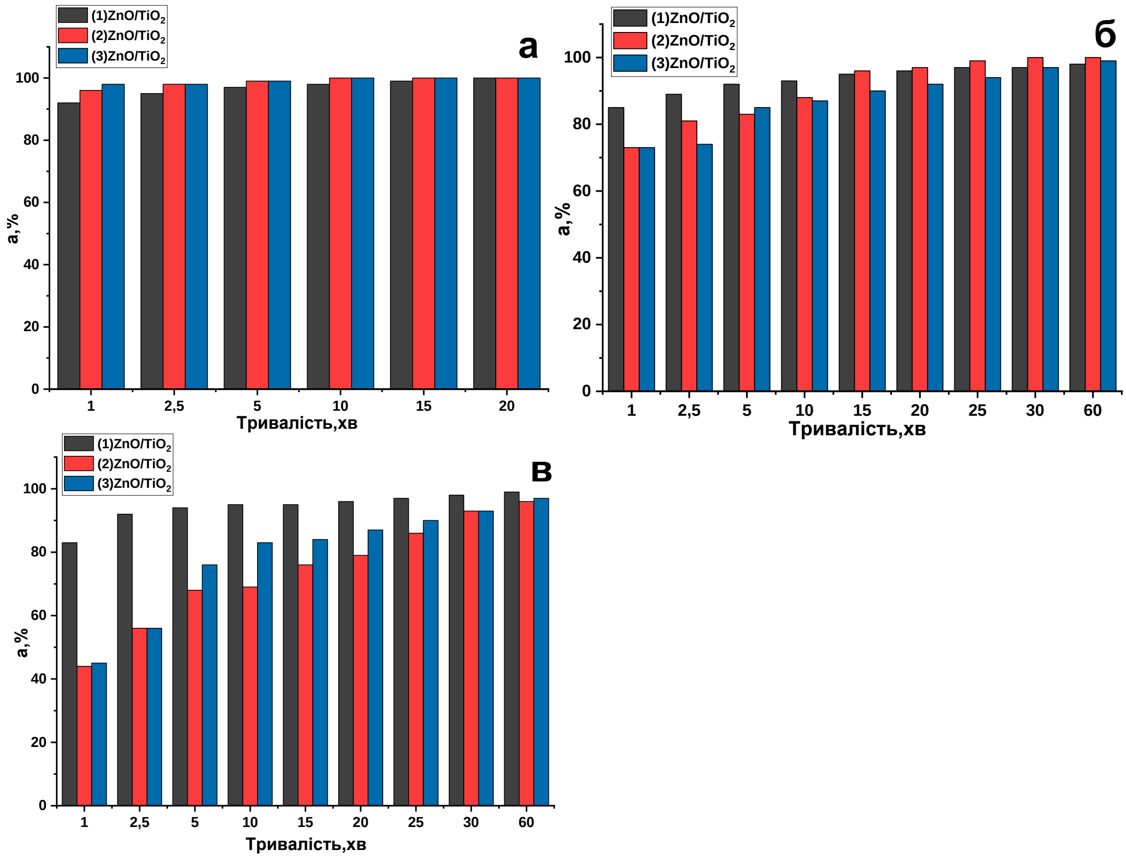


Рисунок 3.9 Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного концентрації: а) 8 мг/дм^3; б) 25 мг/дм^3; в) 50 мг/дм^3 під дією видимого світла

Для визначення ступеня мінералізації досліджених барвників і доведення можливості їх повного розкладання до CO_2 та H_2O проводили вимірювання кількості карбон (IV) оксиду, що утворюється в результаті фотокаталітичного процесу під дією ультрафіолетового опромінювання, згідно методики 2.3.3. Результати такого вимірювання для барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм^3 представлені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Об’єм CO_2, що виділявся при розкладанні конго червоного

Композит	Об’єм виділеного CO_2, $см^3$	Ступінь деградації, якому відповідає об’єм виділеного CO_2, %
(1)ZnO/TiO_2	0,56	87
(2)ZnO/TiO_2	0,72	92
(3)ZnO/TiO_2	0,69	90

З даних таблиці 3.4 видно, що в результаті фотокталітичного розкладання конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм^3 у присутності синтезованих композитів виділяється кількість карбон (IV) оксиду, еквівалента ступеню розкладання, виміряному в попередньому експерименті (див. рисунок 3.8), а це свдчить прямім доказом розкладання цього барвника до простих сполук.

3.5.2 Фотокаталітична активність композитів ZnO з TiO_2 по відношенню до метиленового блакитного

Подальші фотокаталітичні експерименти проводились на барвниках катіонного типу. Для досліджень фотокаталітичної активності синтезованих зразків по відношенню до метиленового блакитного використовували дві різні вихідні концентрації цього барвника: 8,0 та 15,0 мг/дм^3 під дією ультрафіолетового та видимого опромінювання.

На рисунку 3.10 представлені гістограми залежності ступеня фотокаталітичного розкладання метиленового блакитного від часу під дією ультрафіолетового опромінення. При концентрації барвника 8 мг/дм^3 максимальний ступінь розкладання, що одержується в присутності кожного з трьох композитів ZnO/TiO_2, за 60 хвилин процесу складає ~95%. При концентрації метиленового блакитного 15 мг/дм^3 в присутності композиту (1)ZnO/TiO_2 та (2)ZnO/TiO_2 ступінь фотокаталітичного розкладання становить ~90%, а для композиту (3)ZnO/TiO_2 становить ~85% [84,85,90].

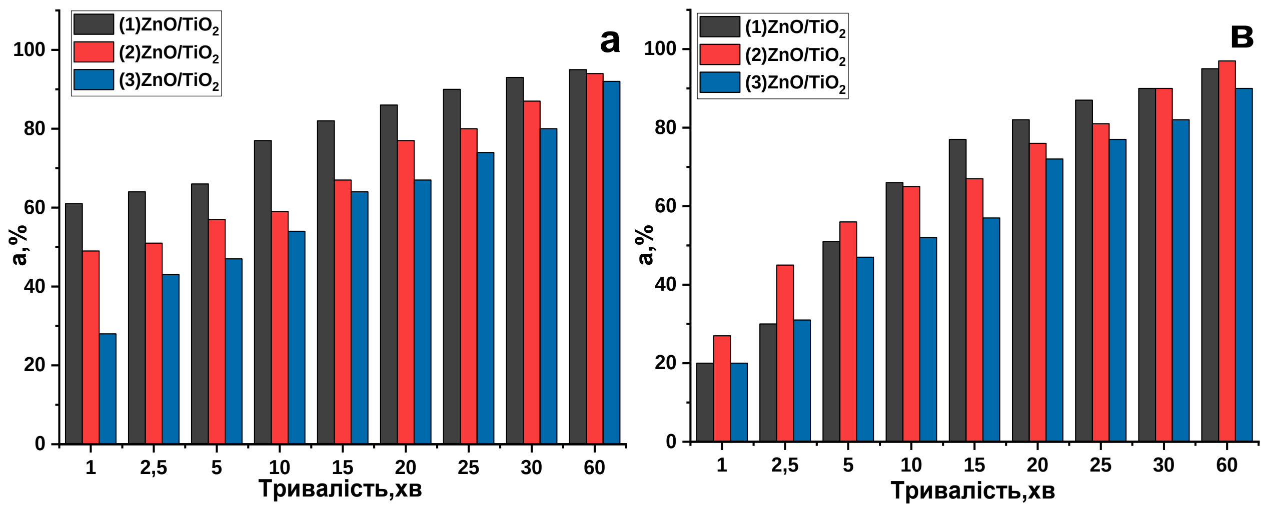


Рисунок 3.10 Ступінь фотокаталітичного розкладання метиленового блакитного вихідної концентрації: а) 8 мг/дм^3 та б) 15 мг/дм^3 під дією ультрафіолетового опромінення

За опромінені видимим світлом (рисунок 3.11) впродовж 60 хвилин процесу ступінь розкладання барвника з концентрацією 8 мг/дм^3 досягав максимального значення в 95% у присутності композиту (1)ZnO/TiO_2, а у присутності композитів (2)ZnO/TiO_2 та (3)ZnO/TiO_2 він складав 80%.

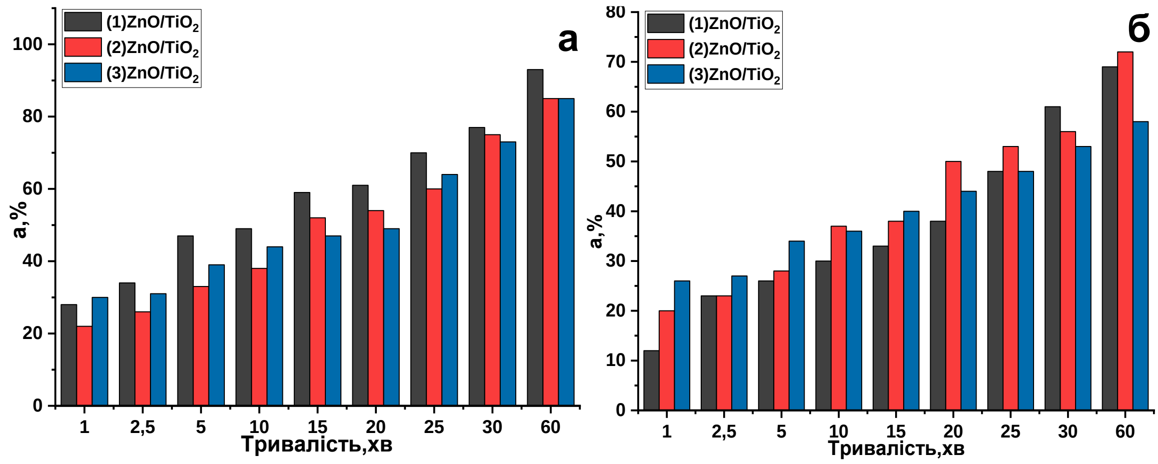


Рисунок 3.11 Ступінь фотокаталітичного розкладання метилового блакитного вихідної концентрації: а) 8 мг/дм^3 та б) 25 мг/дм^3 під дією видимого світла

3.5.3 Фотокаталітична активність композитів ZnO з TiO_2 по відношенню до метиленового зеленого

Для досліджень фотокаталітичної активності синтезованих зразків по відношенню до метиленового зеленого використовували дві різні його вихідні концентрації: 8,0 та 15,0 мг/дм^3 під дією ультрафіолетового та видимого опромінювання. Результати цього дослідження зображені на рисунку 3.12.

Як видно на рисунку 3.12а максимальний ступінь розкладання (100%) метиленового зеленого вихідної концентрації 8 мг/дм^3 досягається для всіх трьох композитів, однак для композиту (2)ZnO/TiO_2 за 10 хвилин, для (3)ZnO/TiO_2 за 20 хвилин, а от для композиту (1)ZnO/TiO_2 за 60 хвилин тривалості процесу [84,85,90].

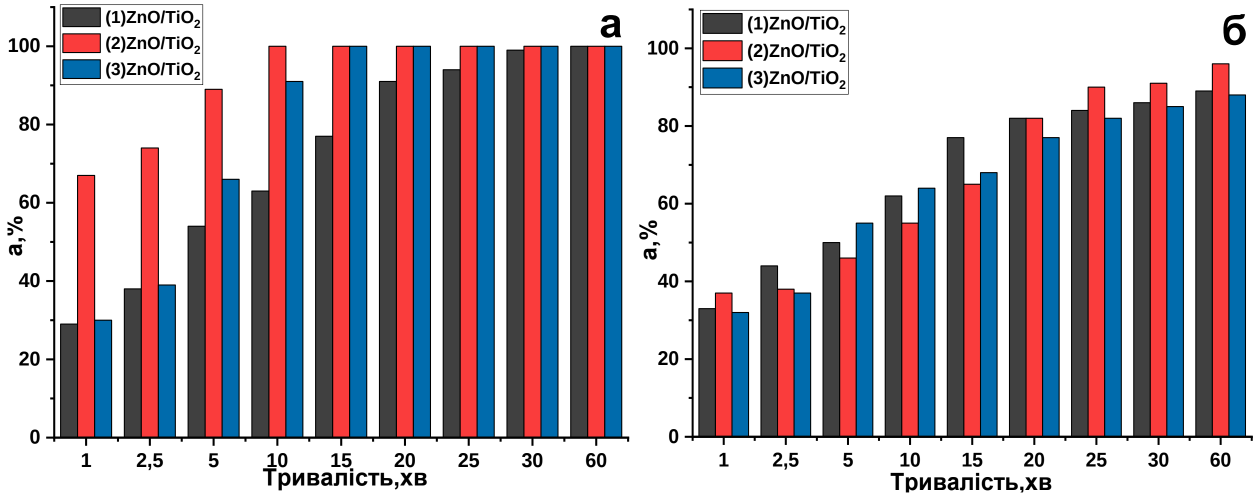


Рисунок 3.12 Ступінь фотокаталітичного розкладання метиленового зеленого вихідної концентрації: а) 8 мг/дм^3 та б) 15 мг/дм^3 під дією ультрафіолетового опромінення

Для вихідної концентрації метиленового зеленого в 15 мг/дм^3 повне розкладання не досягалось навіть за 60 хвилин тривалості процесу, але 98%-ве значення ступеня деградації вдалось отримати в присутності композиту (2)ZnO/TiO_2.

Під дією видимого світла спостерігається аналогічна тенденція зміни ступеня фотокаталітичного розкладання в присутності композиту (2)ZnO/TiO_2 для обох концентрацій барвника, як видно на гістограмі на рисунку 3.13. У присутності двох інших композитів ступінь фотокаталітичної деградації під дією видимого світла не перевищував 98% за годину експерименту при вихідній концентрації 8 мг/дм^3 і 90% для C_0=25 мг/дм^3.

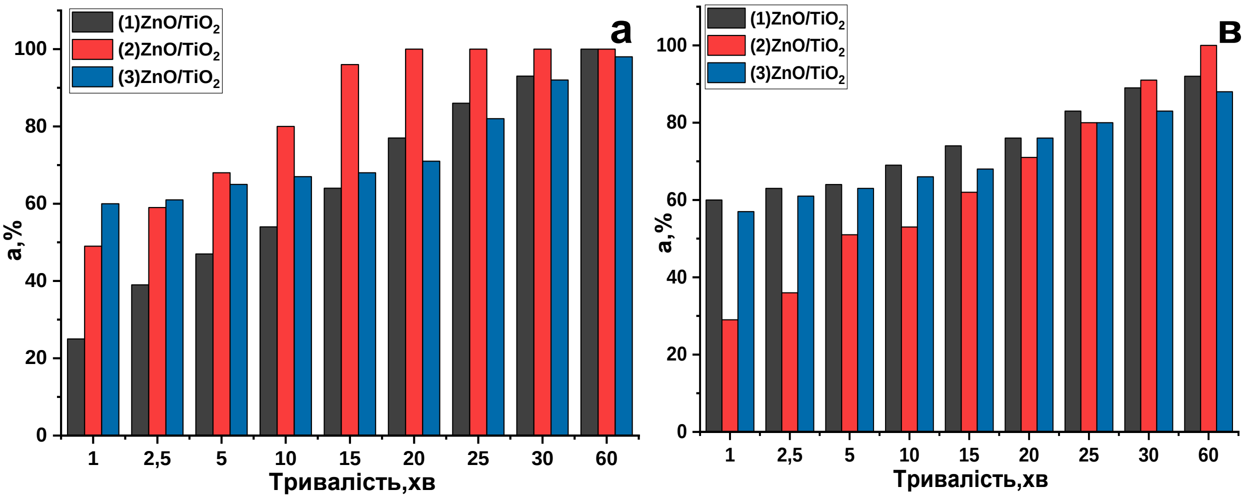


Рисунок 3.13 Ступінь фотокаталітичного розкладання метиленового зеленого вихідної концентрації: а) 8 мг/дм^3 та б) 25 мг/дм^3 під дією видимого світла

3.5.4 Кінетика гетерогенного фотокаталітичного процесу

На рисунках 3.14, 3.15 та 3.16 наведені залежності зменшення поточної концентрації барвників (C/C_0) з часом, а також лінійна апроксимація цих кінетичних залежностей $-\ln C/C_0$ для барвників конго червого, метиленового блакитного та метиленового зеленого за Ленгмюром-Хіншельвудом.

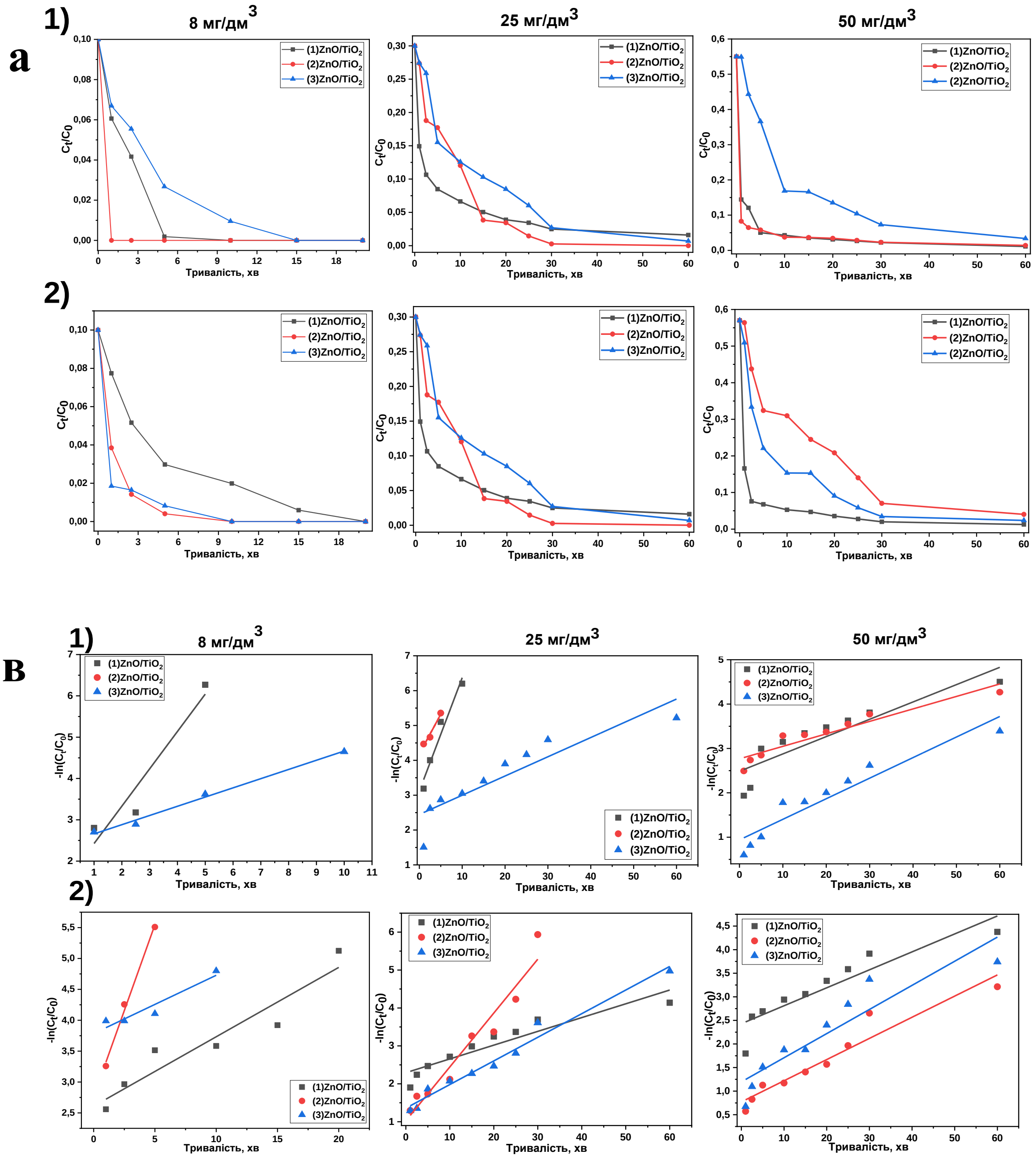


Рисунок 3.14 Зменшення поточної концентрації (а) та лінійна апроксимація кінетичних залежностей (в) для конго червоного під дією: 1 – ультрафіолетового опромінення та 2 – видимого світла

Для розрахунку швидкості реакції фотокаталітичного розкладання під дією ультрафіолетового опромінювання та видимого світла використовували рівняння:

$$r_t = -\frac{dC_t}{dt} = \frac{k_r K_1 C_t}{K_2 C_{st} + 1 + K_1 C_t}, \tag{3.1}$$

де r_t – швидкість реакції;

C_t – поточна концентрація барвника;

k_r – константа швидкості реакції;

K_1 – коефіцієнт адсорбції барвника;

K_2 – коефіцієнт адсорбції розчинника;

C_{st} – концентрація розчинника в певний час експерименту.

Порівняно з барвником адсорбція розчинника, в нашому випадку води, є незначною, і рівняння 3.1 набуває спрощеного вигляду:

$$r_t = -\frac{dC_t}{dt} = \frac{k_r K_1 C_t}{1+K_1 C_t}, \quad (3.2)$$

Так як кінцева концентрація барвника може бути низькою, тобто наближатись до нуля, та $K_1 C_t$ є набагато меншою за 1, рівняння 3.2 спрощується до:

$$r_t = -\frac{dC_t}{dt} = k_1 C_t = k_{ct}, \quad (3.3)$$

Остаточну кінетичну модель можна отримати шляхом інтегрування:

$$-\int_{C_0}^{C_t} \frac{1}{C_t} dC_t = \int_0^t kdt, \quad (3.4)$$

$$ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt, \quad (3.5)$$

де, C_0 – початкова концентрація барвника;

C_t – концентрація барвника в певний час експерименту;

t – тривалість фотокаталітичного експерименту;

k – константа швидкості реакції.

Обраховані константи швидкості реакції фотокаталітичного розкладання барвників наведені в таблиці 3.5.

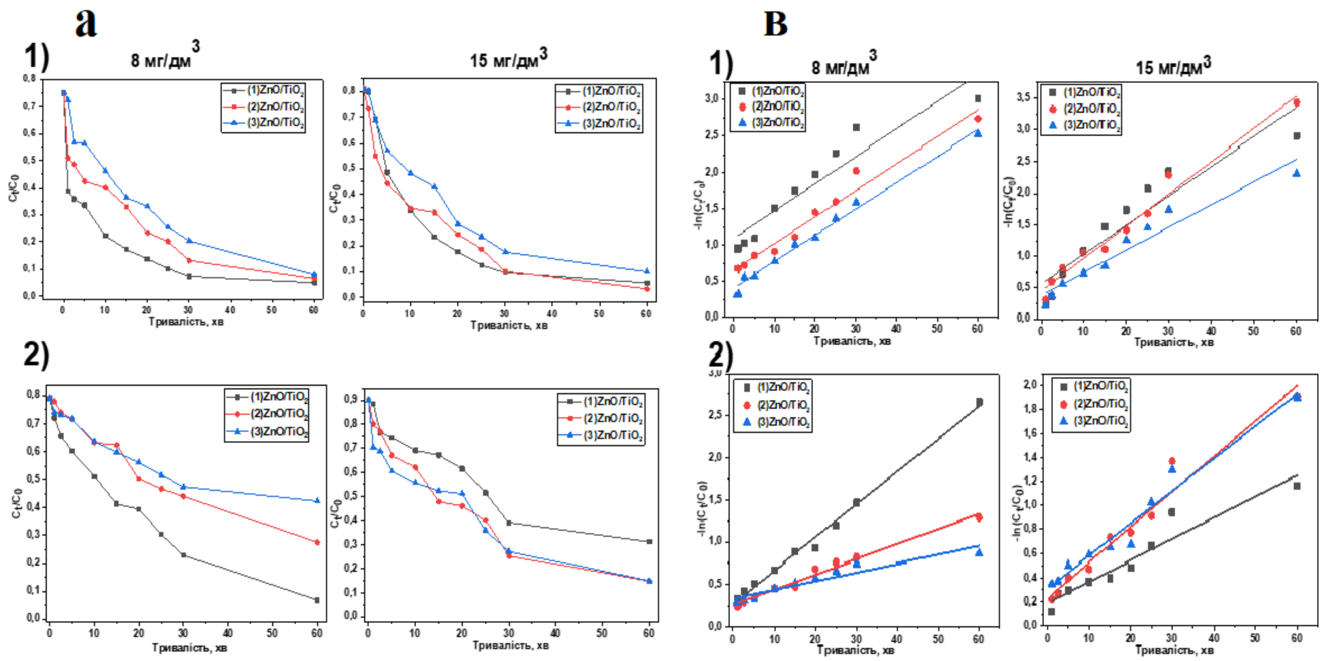


Рисунок 3.15 Зменшення поточної концентрації (а) та лінійна апроксимація кінетичних залежностей (в) для метиленового блакитного під дією: 1 – ультрафіолетового опромінення та 2 – видимого світла

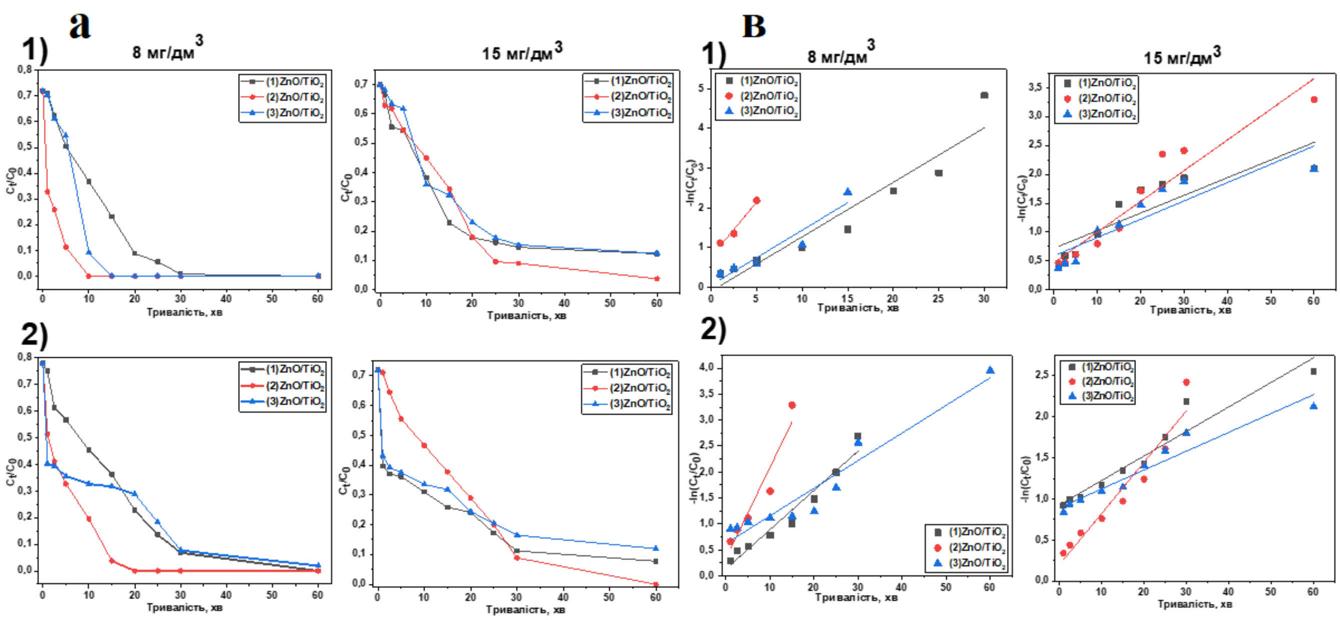


Рисунок 3.16 Зменшення поточної концентрації (а) та лінійна апроксимація кінетичних залежностей (в) для метиленового зеленого під дією: 1 – ультрафіолетового опромінення та 2 – видимого світла

Таблиця 3.5 – Констант швидкості реакції фотокаталітичної деградації досліджених барвників у присутноті синтезованих композитів

Композит	**k*10^{-3}, сек$^{-1}$**		
	Конго червоний	Метиленовий блакитний	Метиленовий зелений
	УФ випромінювання		
(1)ZnO/TiO_2	8	3	3
(2)ZnO/TiO_2	10	3	2
(3)ZnO/TiO_2	6	2	3
	Видиме світло		
(1)ZnO/TiO_2	11	1,5	3
(2)ZnO/TiO_2	5	1	4
(3)ZnO/TiO_2	5	1,5	4

3.6 Фотокаталітичне розкладання барвників в циркуляційному режимі

Процес фотокаталітичного розкладання барвників в циркуляційному режимі реалізовували на лабораторній установці оригінальної конструкції з реактором ємністю 5 дм^3 і об’ємом досліджуваного барвника у 3 дм^3, як описано в 2.3.2.

Результати дослідження ступеня фотокаталітичного розкладання конго червоного вихідної концентрації 25,0 мг/дм^3 в циркуляційному режимі в залежності від маси застосованого композитного фотокаталізатора зображені на рисунку 3.17. Як видно з гістограм на рисунку 3.17, ефективність фотокаталітичної деструкції конго червоного в циркуляційних умовах сильно залежить від дози доданого композитного фотокаталізатора, і в значно меншому ступені залежить від тривалості ультрафіолетового опромінення.

Розчин барвника конго червоного об'ємом 3 дм^3 з початковою концентрацією 25 мг/дм^3 деградував на 55% у випадку композиту (1)ZnO/TiO_2 та на ~60% у випадку двох інших композитів після опромінення ультрафіолетом протягом перших 10 хвилин і додавання 0,2 г фотокаталізатора (доза 0,067°г/дм^3). Протягом наступних 290 хвилин фотокаталітичного процесу розчин знебарвлювався на 79% у випадку композиту (1)ZnO/TiO_2, і на 81 та 74% для композитів (2)ZnO/TiO_2 та (3)ZnO/TiO_2, відповідно (див. рисунок 3.17) [88,87].

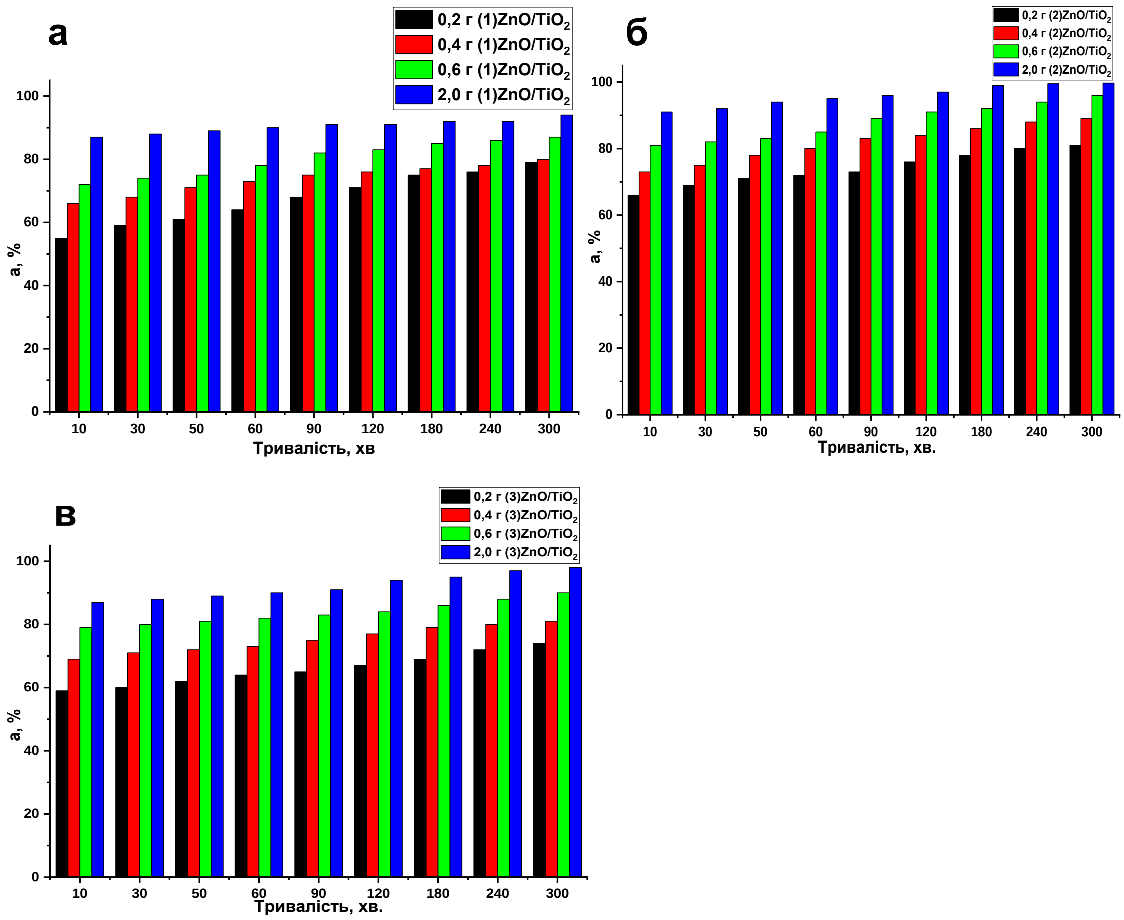


Рисунок 3.17 Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного (C_0=25,0 мг/дм^3) в циркуляційному режимі в присутності різної маси композитів: а) (1)ZnO/TiO_2; б) (2)ZnO/TiO_2; в) (3)ZnO/TiO_2

За наважки композиту ZnO/TiO_2 в 0,4 г (доза 0,133 г/дм^3) розчин барвника розкладався на 77% для композиту (1) та (3), і на 84% для композиту (2) за дві години експерименту, причому ступінь знебарвлення ~70% був досягнутий за перші 10 хв для всіх трьох композитів. Досліджуваний барвник розклався на ~90% після використання наважки у 0,6 г (дози 0,2 г/дм^3) композиту (1)ZnO/TiO_2 та (3)ZnO/TiO_2. У випадку композиту (2)ZnO/TiO_2 досягалось розкладання на 96% (див. рисунок 3.17) [87].

У присутності 2,0 г (дози 0,667 г/дм^3) композитних фотокаталізаторів в перші 10 хв процесу ступінь розкладання в трьох композитах ZnO/TiO_2 досягав

~90%, при подальшому опроміненні впродовж 300 хвилин він збільшувався до 94% для (1)ZnO/TiO_2 та до 98% для (3)ZnO/TiO_2, а у випадку композиту (2)ZnO/TiO_2 впродовж 180 хвилин досягалась повна деградація (див. рисунок 3.17) [87].

3.6.1 Відпрацювання композитів в циркуляційному режимі

Одною з найважливіших характеристик фотокаталізаторів є їх здатність до тривалої роботи в циркуляційному режимі на великих об’ємах модельних розчинів барвників без втрати активності. Для оцінки швидкості втрати фотокаталітичної активності синтезованих композитів проводили експеримент з декількома циклами використання однієї і тієї ж наважки композиту (2 г) для деструкції конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм^3 [88]. Отримані експериментальні дані представлені у вигляді гістограм на рисунку 3.18.

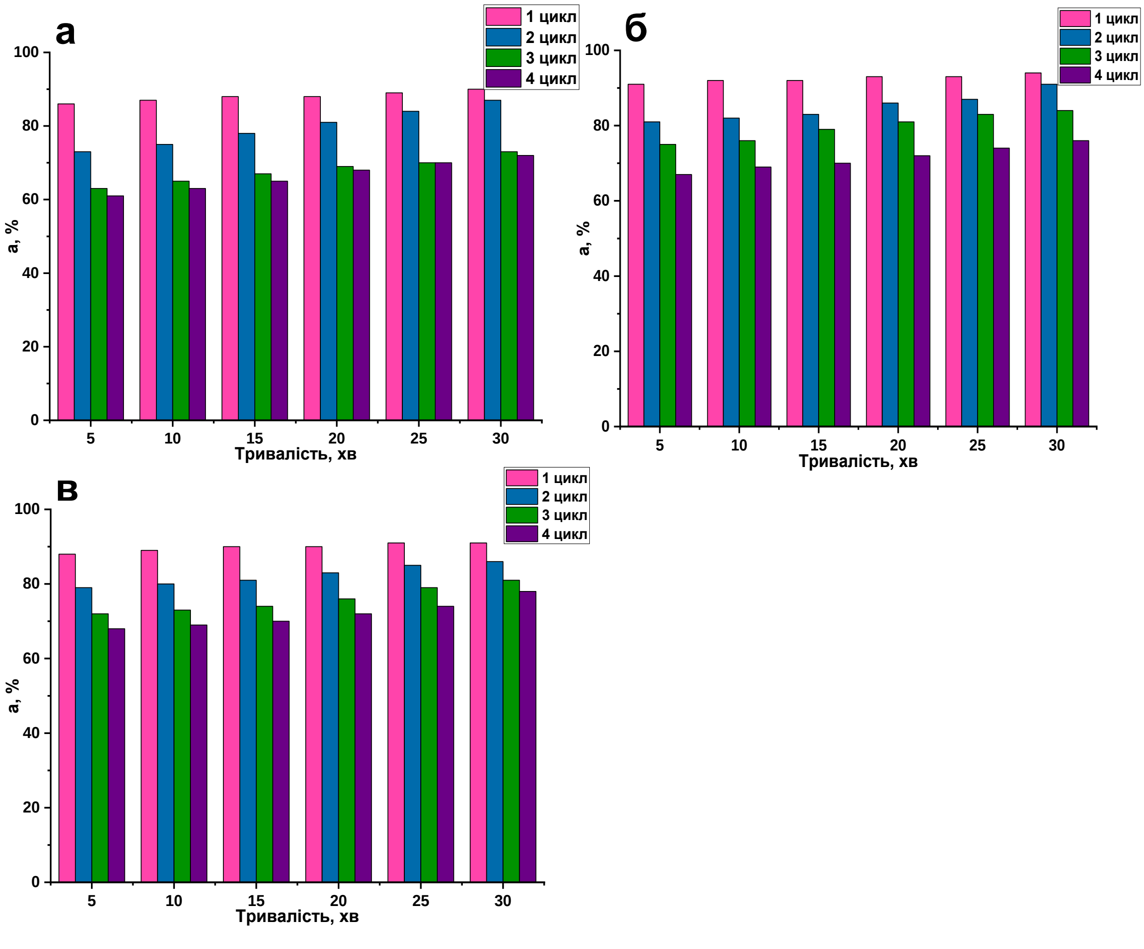


Рисунок 3.18 Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного в циркуляційному режимі без регенерації в присутності композитів: а) (1)ZnO/TiO_2; б) (2)ZnO/TiO_2 та в) (3)ZnO/TiO_2

За 5-60 хвилин опромінення ультрафіолетом досягали ~90% деструкції циркулюючого розчину барвника у першому циклі у присутності кожного з трьох синтезованих і досліджених композитів. З кожним наступним циклом використання фотокаталітична активність композитів без регенерації спадала в середньому на 5-10%.

Для відновлення цієї активності проводили регенерацією прожарюванням на повітрі за температури 500°С і повторно вимірювали фотокаталітичну активність аналогічним чином, отримуючи результати, які (у вигляді гістограми ступеня фотокаталітичного розкладання конго червоного вихідної концентрації 25,0 мг/дм^3 в присутності 2,0 г/дм^3 композитів) наведені на рисунку 3.19.

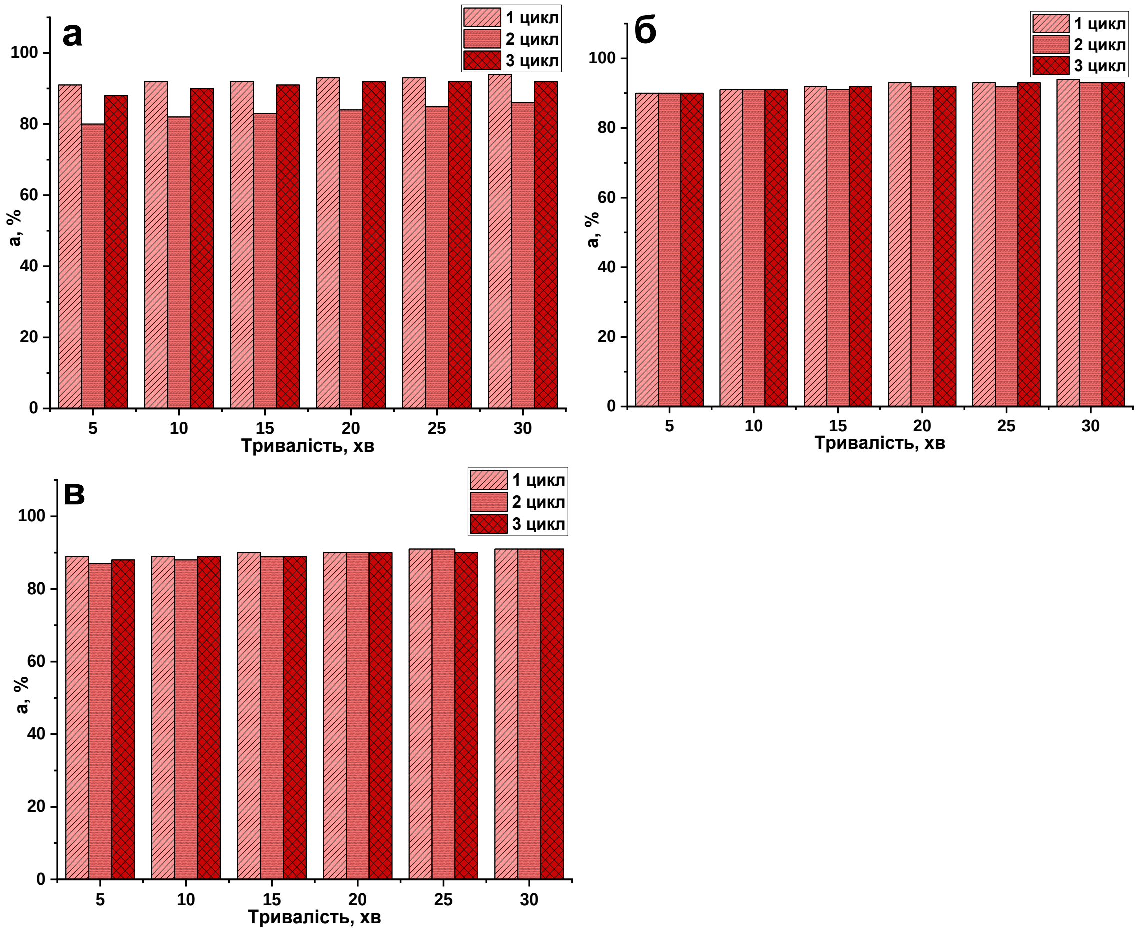


Рисунок 3.19 Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного в циркуляційному режимі в присутності регенерованих композитів: а) (1)ZnO/TiO_2; б) (2)ZnO/TiO_2 та в) (3)ZnO/TiO_2

Порівняльний аналіз експериментальних даних на рисунках 3.18 і 3.19 свідчить, що регенерація прожарюванням на повітрі за температури 500°C призводить до повного відновлення фотокаталітичної активності синтезованих композитів, яка спадає в середньому на 5% для композиту (1)ZnO/TiO_2 після першого циклу використання, але зберігається сталою протягом трьох циклів повторноговикористання для двох решта композитів.

Таким чином, фотокаталітична активність композитів ZnO з TiO_2 без регенерації спадає з кожним наступним циклом використання, але відновлюється повністю після регенерації прожарюванням на повітрі за температури 500°C протягом 1 години, що відкриває широкі перспективи їх практичного використання.

Висновки до розділу 3

Синтезовано серію із трьох композитів з різним співвідношенням ZnO з TiO_2, а саме: 1:3; 1:1 та 3:1. Попередньо розраховане масове співвідношення компонентів в композитах підтвердилось результатами люмінесцентного елементного аналізу і майже збіглося з результатами рентгенофазового аналізу. Проведено детальне дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих композитів та їх фотокаталітичної активность по відношенню до барвників аніонної (конго червоний) та катіонної природи (метиленовий блакитний і метиленовий зелений).

Методом рентгенівської дифракції встановлено, що в синтезованих композитах ZnO кристалізується у формі вюрциту гексагональної сингонії, а TiO_2 міститься у вигляді двох модифікацій – анатазу та рутилу. Спектроскопія комбінаційного розсіювання підтвердила наявність фаз цинк (II) оксиду та титан (IV) оксиду у зразках композитів.

Інфрачервона спектроскопія підтвердила наявність в синтезованих композитах зв'язків Zn-O та O-Ti-O. Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії показали, що часточки мають форму наноструктурних пластівців, які агломеруються в агрегати більшого розміру. Розмір часточок, визначений методом динамічного розсіювання світла, знаходиться в діапазоні від 180 до 220 нм.

Величина оптичної ширини забороненої зони (E_g) для зразків (1)ZnO/TiO_2 та (3)ZnO/TiO_2 становить 3,22 еВ, а для зразка (2)ZnO/TiO_2 – 2,98 еВ. Зменшення ширини забороненої зони пов'язане зі зміщенням забороненої зони на межі двох напівпровідників та наявністю дефектів кристалічної решітки. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту показали невисоку адсорбційну здатність і малорозвинену поруватість композитів зі значеннями питомою площі поверхні в діапазоні від 10 до 18 $м^2/г$.

Дослідження розподілу поверхневих центрів за ступенем кислотності показали, що у всіх композитах переважають основні центри Бренстеда, причому композит з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2 містить найбільшу кількість таких центрів.

Експериментальні дані показали високу фотокаталітичну активність композитів ZnO з TiO_2 по відношенню до конго червоного, метиленового блакитного та метиленового зеленого. Найбільш активним був композит з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2, у присутності якого досягалась повна деградація барвників з їх повною мінералізацією. Обраховані константи швидкості реакції фотокаталітичного розкладання барвників показали, що композит з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2 є найбільш активним фотокаталізатором.

В циркуляційному режимі досліджено розкладання конго червоного у присутності різної маси (дози) композитних фотокаталізаторів ZnO/TiO_2, які продемонстрували високу ефективність навіть без регенерації, а після регенерації прожарюванням на повітрі за 500°C їх фотокаталітична активність майже повністю відновлювалась.

Відмінності в фотокаталітичній поведінці синтезованих композитів по відношенню до барвників різної природи визначаються особливостями адсорбції як початкової стадії гетерогенного фотокаталітичного процесу. Добре відомо, що на поверхні твердих часточок у водному розчині виникає подвійний електричний шар і відповідний дзета-потенціал поверхні. Тобто, при контакті часточок композитів з розчином барвника відбувається ряд процесів, що призводять до утворення подвійного електричного шару на поверхні композитів. Поверхневі ОН-групи композитів дисоціюють і переходять у розчин з їх поверхні, яка залишається протилежно (тобто позитивно) зарядженою. Потім, за рахунок адсорбції потенціал-визначальних іонів відбувається поляризація поверхні. Потенціал-визначальними іонами в досліджених системах є аніони, що утворюються при дисоціації конго червоного, і катіони, що утворюються в результаті дисоціації барвників метилового блакитного та метилового зеленого. Очевидно, що аніони адсорбуватимуться на позитивно зарядженій поверхні композитів у водних розчинах набагато активніше, ніж катіони із-за різного вкладу орієнтаційної та індукційної складової при взаємодії поверхнею композитів і аніонами.

Таким чином, синтезовані композити ZnO/TiO_2 володіють високою фотокаталітичною активністю і можуть ефективно використовуватися для розкладання органічних барвників у водних розчинах як в статичних умовах, так і в циркуляційних режимах. Отримані результати свідчать про перспективність використання цих композитів для очищення стічних вод та інших екологічних застосувань.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в наступних публікаціях

Статті:

1. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Krymets G. The precipitation synthesis of zinc (II) oxide for photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes, *Applied Nanoscience*, volume 12(3), 2022, P. 755-759. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01694-x. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.*

2. **Hutsul K.**, Stepanova A., Byts O., Ivanenko I. Photocatalytic activity of ZnO under near-real conditions, *Materials Today: Proceedings*, volume 62(P15), 2022, P. 7654–7659. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.484. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

3. **Hutsul K.**, Ivanenko I. Photocatalalytic activity of ZnO/TiO_2 composites in circulating conditions, *Water and Water Purification Technologies*. *Scientific and Technical News*, volume 36(2), 2023, P. 10-17. https://doi.org/10.20535/2218-930022023300601. Фахове видання України. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

Патенти:

4. Спосіб отримання фотокаталізатора цинк(II) оксиду осадженням, МПК (2020.01) C01G 9/02.: пат. на корисну модель u202007913. Гуцул Х.Р., Іваненко І.М., Кримець Г.В. №147092; заявл. 11.12.2020; опубл. 07.04.2021, Бюл. №14, 2021 р.

Матеріали конференцій:

5. **Hutsul K**., Ivanenko I., Fedenko Y. Nanocomposite TiO_2-ZnO for Dyes Photocatalytic Degradation, *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021, P. 1-4. https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568504. . *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання статті.*

6. Hutsul K., Ivanenko I., Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO/TiO_2 Composite, *ECS Transactions*, volume 107(1), 2022, P. 16699–16706. https://doi.org/10.1149/10701.16699ecst. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статті.*

Тези доповідей:

7.**Гуцул Х.**, Іваненко І. (2020) Фотокаталітичне видалення метилового синього за допомогою цинку оксиду. *Міжгалузеві дискути: динаміка та розвиток сучасних наукових досліджень: матеріали міжнародної наукової конференції. Матеріали конференцій МЦНД*. м. Вінниця, (Україна). С.15-16. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

8. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2020) PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CONGO RED IN DYNAMIC CONDITIONS. *Збірник наукових праць ΛΌГОΣ* . С. 41-42. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

9. **Гуцул Х.Р.**, Іваненко І.М. (2020) Фотокаталітичне видалення барвника метилового зеленого. *The 1st International scientific and practical conference "Actual trends of modern scientific research". MDPC Publishing*. Munich, (Germany). P. 20-25. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

10. **Гуцул Х.Р.**, Іваненко І.М. (2021) Фотокаталітична деградація конго червоного у динамічних умовах. *"Хімічні Каразінські читання - 2021" (ХКЧ'21): збірка тез доповідей XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів.* м. Харків. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Хімічний факультет. С. 50-51. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

11. **Гуцул Х.Р.**, Іваненко І.М. (2021) Дослідження втрати фотокаталітичної активності цинк(II) оксиду при повторному використанні. *I International Scientific and Practical Conference «Theoretical and practical aspects of modern scientific research».* С 43-44. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

12. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2021) TiO_2-ZnO composite as a photocatalyst of dyes dyestruction. *Матеріали Восьмої міжнародної науково-технічної конференції: Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження. Збірник наукових статей.* м. Львів, (Україна): Національний університет «Львівська політехніка». С. 194-195. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

13. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2021) ZnO/TiO_2 composite for dyes photocatalytic degradation. *Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції: Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*. м. Київ, (Україна). С.28-29. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

14. **Hutsul K.**, Ivanenko I., Krymets G., Puzatko T. (2021) Photodegradation of congo red using zinc (II) oxide in circulating conditions. *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво»*. м. Шостка, (Україна): м.Суми: Сумський державний університет. С.125-128. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

15. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2021) Photocatalytic decomposition of azo dyes using zinc (II) oxide. *9^{th} International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2021*. м. Львів, (Україна). *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

16. **Hutsul K.**, Ivanenko I. (2021) Synthesis of semiconductor nanosized composite photocatalyst. *First International Conference on Technologies for Smart Green Connected Society 2021* (29th-30th November 2021). *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

17. **Hutsul K.**, Stepanova A., Ivanenko I. (2021) Synthesis of TiO_2-ZnO composite photocatalyst. *The 4th East West Chemistry Conference 2021 (EWCC2021) (Turkish Chemical Society and Nationa lTechnical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" collaborated)*. м. Київ, (Україна). С.119-120. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

18. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2022) Functional nanomaterials based on zinc oxide. *10th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2022*. м. Львів, (Україна). С.72. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

19. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M. (2022). Composite zinc oxide with zeolite for organic pollutants photodegrade. *11th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2023*. м. Буковель, (Україна). С.102. *Особистий внесок здобувача – критичний огляд літературних джерел, написання і подання тез.*

20. **Hutsul Kh. R.**, Ivanenko I. M. (2023). Synthesis and band gap of ZnO/TiO_2 nanocomposites. *IX Міжнародна наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем"*. м. Львів, (Україна). С.55. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

21. **Hutsul Kh. R.**, Ivanenko I. M.(2023). ZnO/TiO_2 composites. Band gap and ζ–potential. *Міжнародна конференція з хімії, хімічно технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського.* м. Київ, (Україна). С.246. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

РОЗДІЛ 4
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИТІВ ZnO З ЦЕОЛІТОМ

4.1 Рентгенофазовий аналіз та інфрачервона спектроскопія

Результати ренгенофазового аналізу синтезованого вихідного цеоліту та його композиту з ZnO представлені на рисунку 4.1. На дифрактограмі вихідного цеоліту присутні всі основні характеристичні піки цеоліту типу фажазіт, а саме: 2θ=6,1; 9,9; 11,7; 15,4; 18,4; 20,0; 21,0; 22,5; 23,3; 23,5; 26,7; 29,1; 30,1; 31,0; 32,0; 33,5 та 37,2°. Ці ж самі максимуми присутні на діфрактограмі синтезованого композиту ZnO/цеоліт, де також також наявні характеристичні піки цинк (II) оксиду гексагональної сингонії типу вюрциту, згідно зі стандартною картою №00-036-1451.

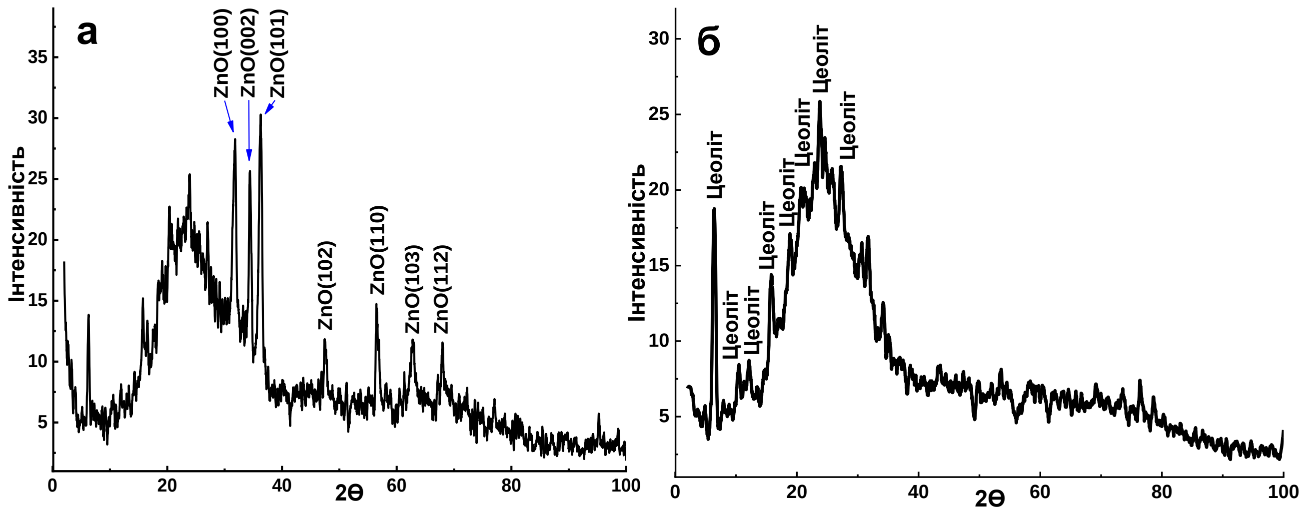


Рисунок 4.1 Рентгенівські дифрактограми: а) композит ZnO/цеоліт; б) вихідний цеоліт

Згідно з результатами рентгенівської дифракції співвідношення силіцій (IV) оксид до алюміній (III) оксид вихідного цеоліту HY залишилось практично незмінним в синтезованому на його основі композиті, а вміст фази ZnO у композиті ZnO/цеоліт становив 20 % мас [86].

На рисунку 4.2 представлені ІЧ спектри вихідного цеоліту та його композиту з ZnO. На кривій вихідного цеоліту в діапазоні від 400 дом1300 см$^{-1}$ спостерігаються максимуми, що відносять до коливань каркасу цеоліту, спричинені коливаннями зв'язку Si-O-Si(Al) в тетраедрах оксид алюмінію-кисень та оксид кремнію-кисень. Симетричні коливання структур Si-O-Al характеризуються смугами при 750-800°см$^{-1}$. Асиметричні розтягувальні коливання груп тетраедра Si-O-Si(Al) відповідають за піки при 1020 см$^{-1}$ [86].

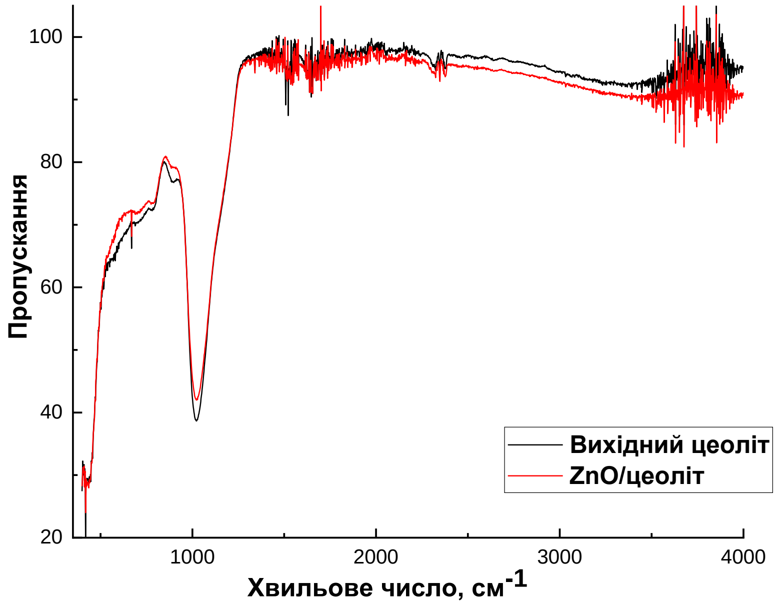


Рисунок 4.2 ІЧ спектри вихідного цеоліту та його композиту з ZnO

На спектрі композиту не спостерігається зміщення інфрачервоних смуг до нижчих частот, що, свідчить про збереження цеолітної структури. Згідно літературних даних, валентні коливання зв'язку Zn-O повинні б були спостерігатися за 450 см$^{-1}$, але для цеоліту Y пік при 460 см$^{-1}$ відповідає нечутливому структурному максимуму внутрішнього тетраедричного вигину. Як наслідок, спектр в цій області не може бути інтерпретований однозначно [86].

4.2 Морфологія і розмір часточок, оптична ширина забороненої зони

На рисунку 4.3 представлені зображення вихідного цеоліту та його композиту з ZnO, отримані методом скануючої електронної мікроскопії. На рисунку 4.3(а) помітно шарувату текстуру вихідного цеоліту та округлу форму його часточок, деякі з яких мають нанометрові розміри. На рисунку 4.3(б) видно, як осаджений цинк (ІІ) оксид обволікає і розтікається по поверхні цеоліту, заповнюючи порожнини і проміжки між його часточками [86].

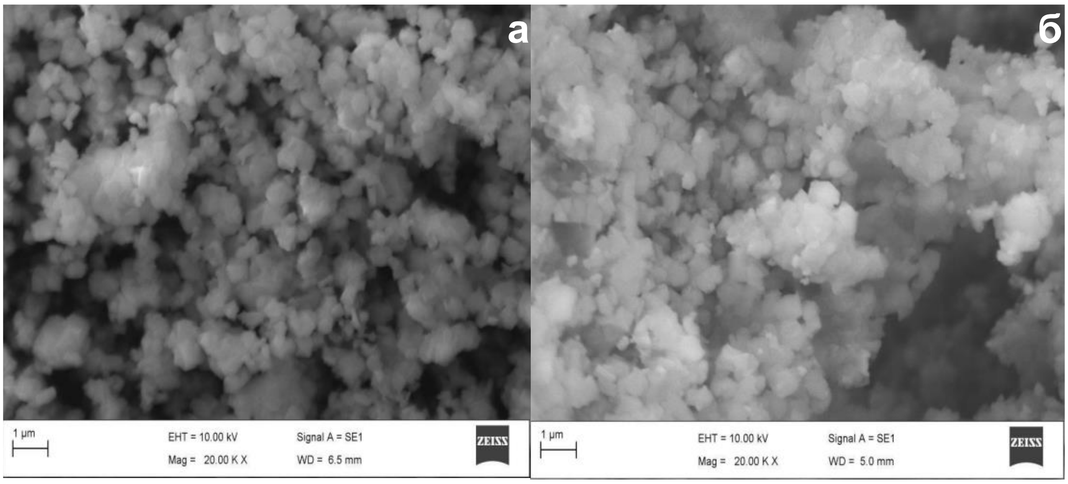


Рисунок 4.3 СЕМ зображення: а) вихідного цеоліту та б) композиту ZnO/цеоліт

Значення оптичної ширини забороненої зони, розраховане згідно методики 2.2.10 з використанням формули Кубелка-Мунка [85], представлені на рисунку 4.4.

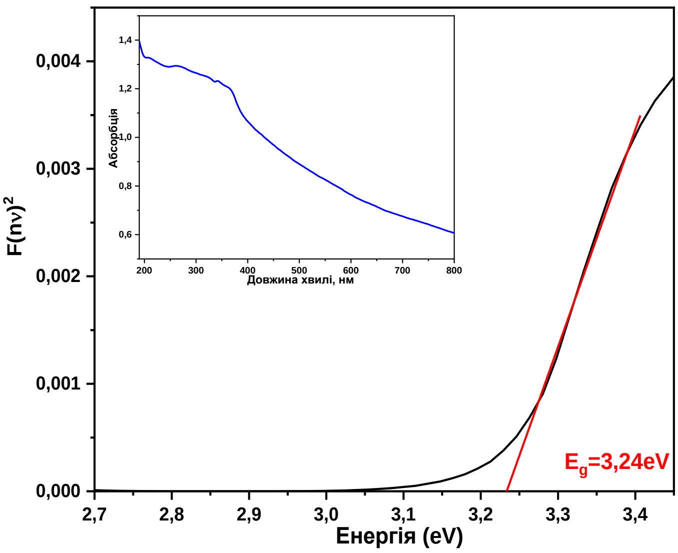


Рисунок 4.4 Оптична ширина забороненої зони композиту ZnO/цеоліт

З спектру поглинання видно, що λ_{max} становить ~375 нм, а обрахована відповідно до нього оптична ширина забороненої зони становить 3,24 еВ, що відповідає значенню ширини забороненої зони порошків чистого цинк (II) оксиду, згідно літературних даних [53].

4.3 Структурно-адсорбційні характеристики, кислотно-основні поверхневі центри та диференційний термічний аналіз

На рисунку 4.5 представлені ізотермі низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на поверхні вихідного цеоліту та його композиту з ZnO, які мають подібну форму і належать до типу V за класифікацією IUPAC [86]. Загальна адсорбційна ємність і сумарний об'єм пор вихідного цеоліту зменшується в результаті осадження на його поверхні цинк (II) оксиду, що видно не лише на ізотермах, а і в таблиці 4.1 з основними обрахованими структурно-адсорбційними характеристиками цих зразків.

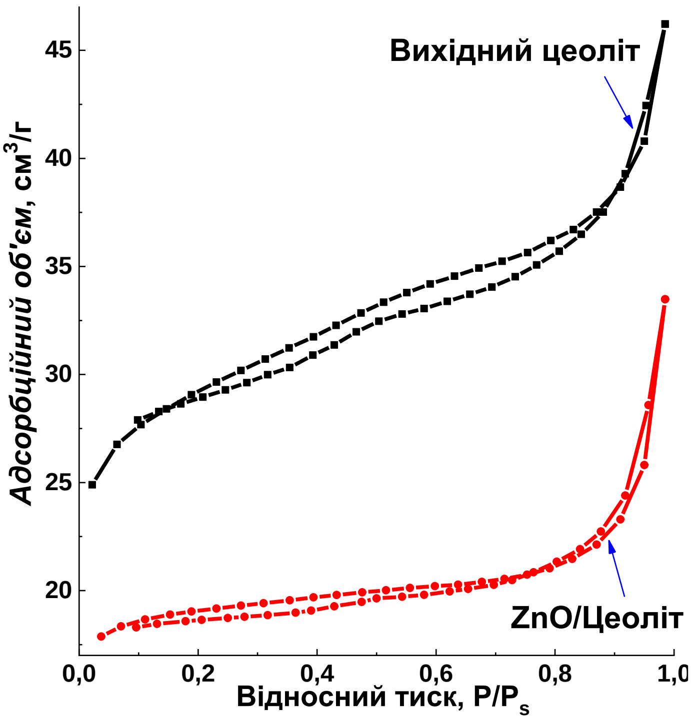


Рисунок 4.5 Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на поверхні вихідного цеоліту та його композиту з ZnO

Питома площа поверхні вихідного цеоліту, яка становила 111 м^2/г, зменшилась до 73 м^2/г, а сумарний об’єм пор з 0,045 см^3/г до 0,028 см^3/г після осадження на його поверхні цинк (II) оксиду. Середній розмір пор при цьому збільшується, що, скоріше за все, пов’язано з наявністю стадій високотемпературної обробки.

Таблиця 4.1 – Структурно-адсорбційні властивості вихідного цеоліту та його композиту з ZnO

Зразок	$S_{пит}$, м^2/г	V_{Σ}, см^3/г	$r_{пор}$, нм
Вихідний цеоліт	111	0,045	1,29
ZnO/цеоліт	74	0,028	1,41

Як показали результати титрування за методом адсорбції індикаторів Гаммета, які представлені на рисунку 4.6, на поверхні вихідного цеоліту в помітній кількості присутні лише центри з pK_a=9,45, що являють собою групи OH^-, приєднані до крайових ділянок поверхні. Кількість цих груп подвоюється після осадження цинк (II) оксиду на поверхні цеоліто, що цілком зрозуміло, оскільки наночастинки ZnO мають тенденцію взаємодіяти з молекулою води, утворюючи слабкі основні центри Бренстеда, в результаті чого ОН-групи вкривають крайові ділянки поверхні ZnO [86].

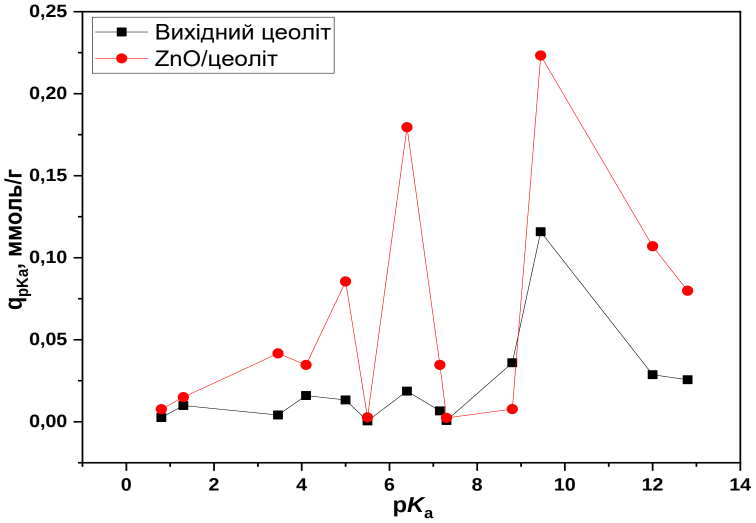


Рисунок 4.6 Розподіл поверхневих центрів вихідного цеоліту та його композиту з ZnO за ступенем кислотності

Максимуми значень при pK_a=5,0 та 6,4, які були практично відсутні у вихідному цеоліті, і які набули помітної інтенсивності на поверхні композиту, відносяться до слабких кислотних центрів Бренстеда. Ці кислотні центри можуть бути гідроксильними групами, приєднаними до атома цинку в його оксиді, який зв'язаний з двома сусідніми цинк-кисневими тетраедрами.

Згідно з результатами диференціального термічного аналізу (рисунок 4.7), і вихідний цеоліт, і його композит з ZnO демонструють дегідратацію з втратою води. Цей процес характеризується на ДТА кривій ендотермічною зоною, що відповідає видаленню фізично адсорбованої води. Дегідратація великих порожнин каталізаторів відбувається за низьких температур до 200-250°С, тоді як дегідратація дрібних пор, таких як порожнини содаліту та гексагональні призми, відбувається за вищих температур, а саме до 400°С. Швидкість першої стадії дегідратації для обох зразків однакова. Однак на другій стадії для композита вона дещо нижча, що може бути спричинене деяким дифузійним погіршенням масопереносу після осадження ZnO. Загальні втрати води становили 16% і 11% для вихідного цеоліту і композиту, відповідно [86].

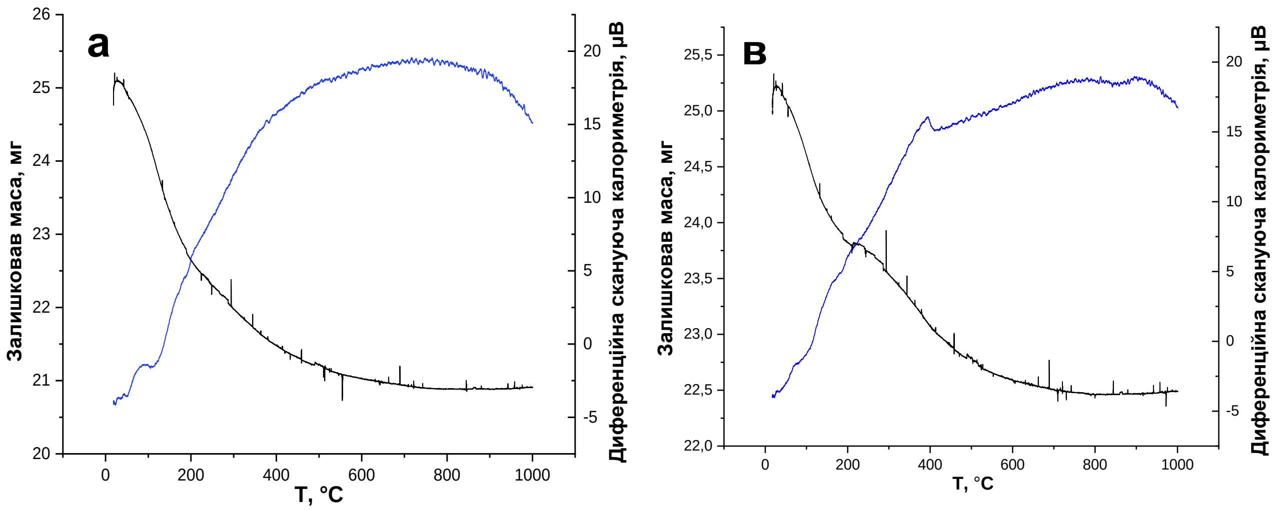


Рисунок 4.7 Криві диференційного термічного аналізу: а) вихідного цеоліту та б) його композиту з ZnO

Добре відомо, що високо термічно-стабільний цеоліт HY (каталізатор каталітичного крекінгу) практично не демонструє структурних змін до 800°С, але деякі процеси фазових переходів без втрати маси спостерігаються за температурах, близьких до 950°С.

4.4 Фотокаталітичне розкладання барвників в статичних умовах

4.4.1 Фотокаталітична активність композитів ZnO/цеоліт по відношенню до конго червоного

Для досліджень фотокаталітичної активності синтезованого композиту ZnO/цеоліт по відношенню до конго червоного використано три різні вихідні концентрації цього барвника: 8,0; 25,0 та 50,0 мг/дм^3 під дією ультрафіолетового та видимого опромінювання. Отримані експериментальні дані у вигляді гістограм фотодеградації представлені на рисунку 4.8.

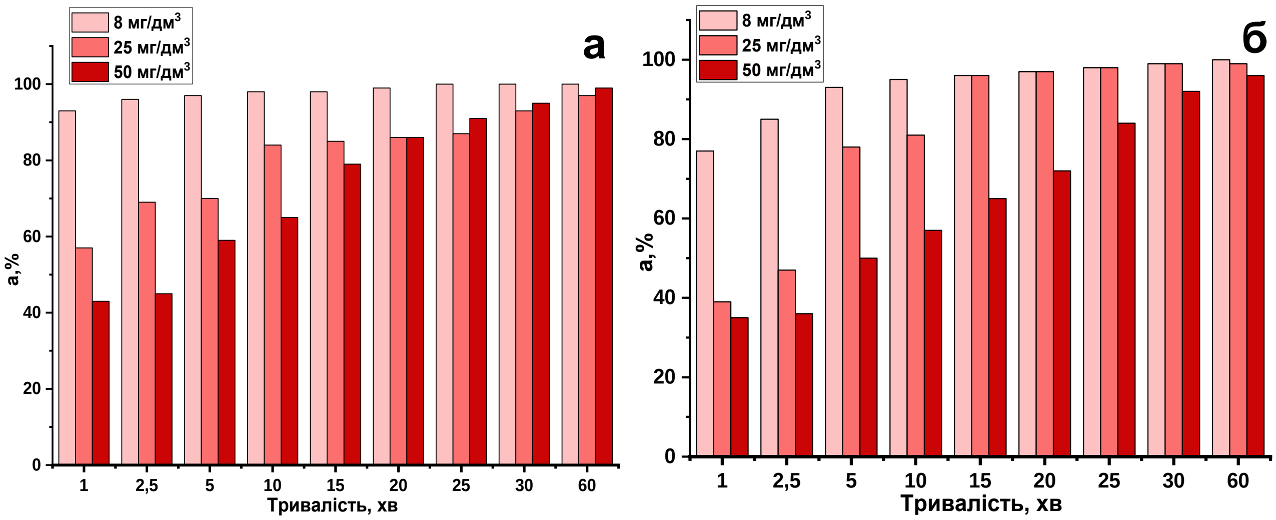


Рисунок 4.8 Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного вихідної концентрації 8; 25 та 50 мг/дм^3 під дією: а) ультрафіолетового опромінення; б) видимого світла

Конго червоний всіх трьох вихідних концентрацій за наявності цеолітового композиту зазнавав дуже активної деструкції, причому ступінь фотокаталітичного розкладання досягав ~99%. Порівняння швидкості досягнення максимального ступеня фотокаталітичного розкладання показало, що деструкція барвника є активнішою під дією ультрафіолетового випромінювання, ніж у видимому діапазоні світла. Для конго червоного концентрації 25 мг/дм^3 досліджували ступінь мінералізації, в приутності данного композиту ZnO/цеоліт під дією ультрафіолетового опромінення, визнчаючи обєм карбон (IV) оксиду, що виділяється в ході цього процесу, згідно методики в пункті 2.2.9. Обєм виділеного CO_2 становив 0,56 дм^3, що виділились за пів години фотокаталітичного процесу, а це відповідає приблизно 79% розкладання барвника. Такі експериментальні дані добре узгоджуються з результатами що зображені на рисунку 4.8

4.4.2 Фотокаталітична активність композитів ZnO/цеоліт по відношенню до метиленового блакитного

Для досліджень фотокаталітичної активності синтезованого композиту ZnO/цеоліт по відношенню до метиленового блакитного використовували дві різні вихідні концентрації цього барвника: 8,0 мг/дм^3 за ультрафіолетового та видимого опромінювання, отримавши результати, що у вигляді гістограм представлені на рисунку 4.9.

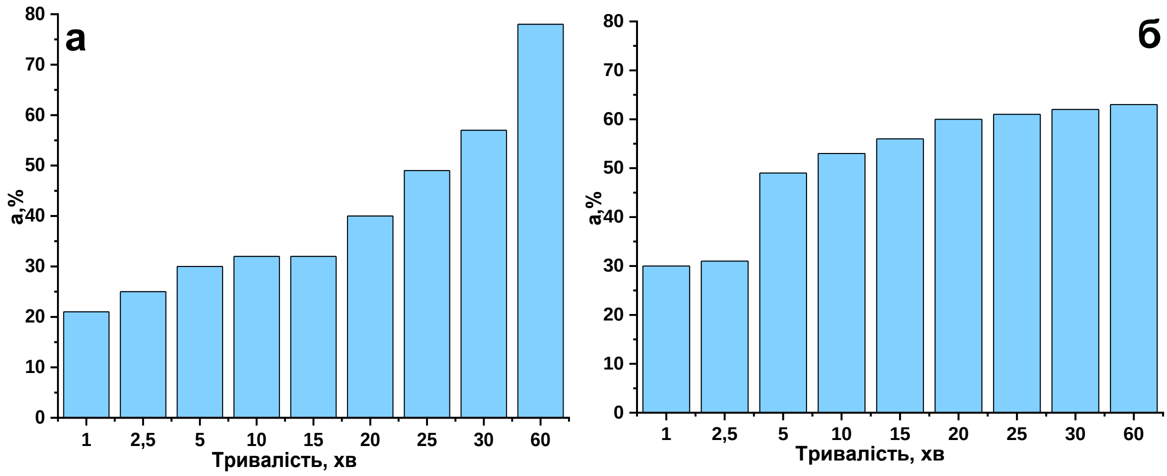


Рисунок 4.9 Ступінь фотокаталітичного розкладання метиленового блакитного концентрації 8 мг/дм^3 під дією: а) ультрафіолетового опромінення; б) видимого світла

Барвник катіонного типу метиленового блакитний деградував у присутності цеолітового композиту не так інтенсивно, як аніонний барвник конго червоний. Найвищий ступінь фотокаталітичного розкладання під дією ультрафіолетового опромінення становив 80% при тривалості процесу 60 хвилин. Під час опромінення видимим світлом максимальне значення досягнутого ступеня деградації складало 64% за 60 хвилин Вплив видимого світла на композит ZnO/цеоліт виявився сильнішим, ніж вплив ультрафіолетового опромінення.

4.4.3 Кінетика гетерогенного фотокаталітичного процесу

На рисунках 4.10 та 4.11 наведені залежності зменшення поточної концентрації барвників (C/C_0) з часом, а також лінійна апроксимація цих кінетичних залежностей $-\ln C/C_0$ для барвників конго червого і метиленового блакитного за Ленгмюром-Хіншельвудом.

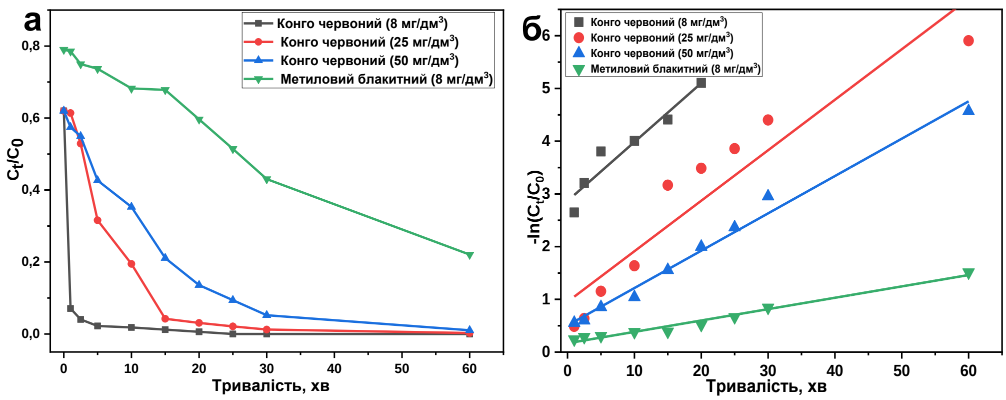


Рисунок 4.10 Зменшення поточної концентрації (а) та лінійна апроксимація кінетичних залежностей (б) для конго червоного і метиленового блакитного під дією ультрафіолетового опромінення

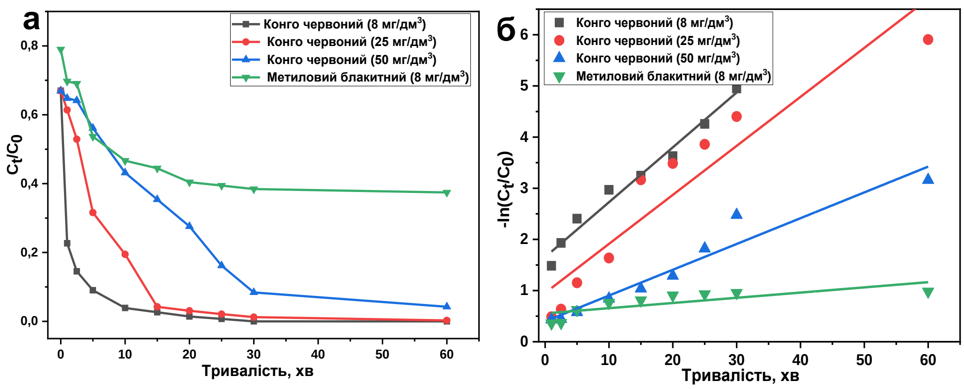


Рисунок 4.11 Зменшення поточної концентрації (а) та лінійна апроксимація кінетичних залежностей (б) для конго червоного і метиленового блакитного під дією видимого світла

За формулою 3.5 і методикою пункту 3.9.3, розраховували константи швидкості реакцій процесу фотокаталітичного розкладання барвників конго червоного та метиленового блакитного у присутності композиту ZnO/цеоліт під дією ультрафіолетового опромінення та видимогосвітла, і отримали дані, що наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Константи швидкості реакції фотокаталітичної деградації досліджених барвників у присутності композиту ZnO/цеоліт

k*10^{-3}, сек$^{-1}$	
Конго червоний	Метиленовий блакитний
УФ випромінювання	
7	1
Видиме світло	
5	2

Аналізуючи дані таблиці 4.2, можна стверджувати, що композит цинк (II) оксиду з цеолітом є достатньо активним каталізатором деструкції і аніонного, і катіонного барвників, однак конго червоний у його присутності деградує значно швидше, ніж метиленовий блакитний. Значення константи швидкості процесу фоторозкладання барвників метиленового блакитного у присутності композиту ZnO/цеоліт майже збігаються з відповідними значеннями для композитів ZnO з TiO_2.

4.5 Фотокаталітичне розкладання барвників в циркуляційному режимі

Як видно на гістограмах на рисунку 4.12, ефективність фотокаталітичного розкладання в умовах циркуляції модельного розчину барвника конго червоного вихідної концентрації 25 мг/дм^3 дуже сильно залежить від маси доданого композитного фотокаталізатора і мало залежить від тривалості ультрафіолетового опромінення.

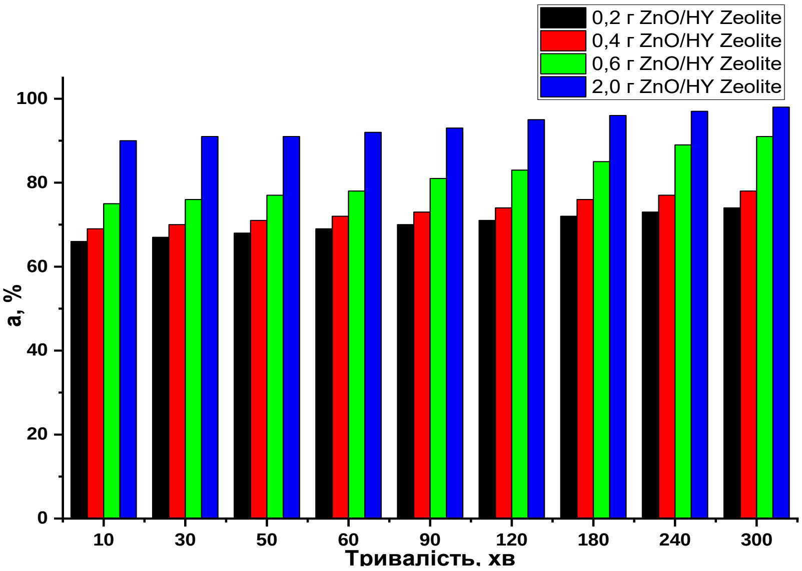


Рисунок 4.12 Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного в циркуляційному режимі в присутності різної маси композиту ZnO/цеоліт

Розчин барвника конго червоного об’ємом 3 дм^3 знебарвлювався на 73% у присутності 0,2 г (дози 0,067) г/дм^3 композиту ZnO/цеоліт цеоліту протягом 300 хвилин опромінення. У випадку використання маси композиту у 0,4 г (дози 0,133 г/дм^3) ступінь фотокаталітичного розкладання становив 73% за 120 хвилин. У присутності 0,6 г (дози 0,2 г/дм^3) композиту, досягнули до 77% ступеню знебарвлення у перші 10 хвилин і 90% у наступні 290 хвилин. Але за наважки 2,0 г (дози 0,667 г/дм^3) композиту отримано ступінь деградації конго червоного у 90% за перші 10 хвилин і у 98% у наступні 290 хвилин.

На рисунку 4.14 представлені значення ступенів фотокаталітичного розкладання конго червоного вихідної концентрації 25,0 мг/дм^3 в циркуляційному режимі у присутності композиту ZnO/цеоліт, який тестували чотири цикли підряд без регенерації, та цього ж самого зразка композиту після регенерації прожарюванням за температури 300^{o}С на повітрі протягом 1 години. Без регенерації в першому циклі за перші 5 хвилин досягалось 95% деструкції; з кожним наступним циклом фотокаталітична активність композиту ZnO/цеоліт знижувалась в середньому на ~5%, а за всі чотри цикли використання вона впала приблизно на 30%.

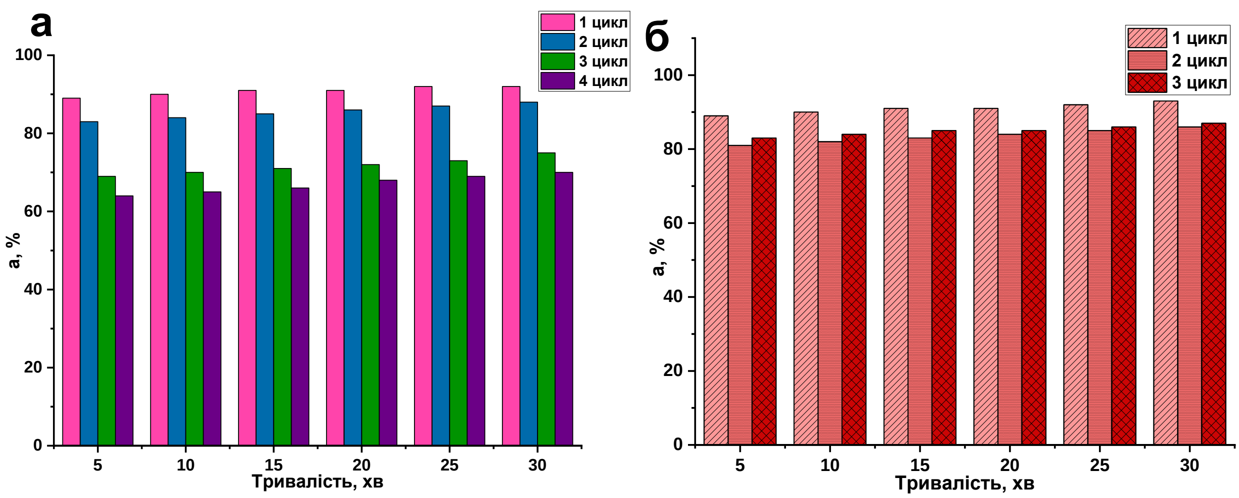


Рисунок 4.14 Ступінь фотокаталітичного розкладання конго червоного в циркуляційному режимі в присутності композиту ZnO/цеоліт: а) без регенерації; б) з регенерацією

Після першої регенерації фотокаталітична активність композиту ZnO/цеоліт повністю відновилась. Друга регенерацію призвела до втрати ~5% фотоактивності, але після третьої регенерації вона знову зросла, хоча і не повернулась до первісних значень. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що фотокаталітична активність синтезованих композитів ZnO/цеоліт є високою в умовах, близьких до промислових, зокрема у великооб'ємній циркуляційній лабораторній установці.

Висновок до розділу 4

На основі вихідного цеоліту типу HY зі співвідношенням SiO_2 до Al_2O_3, яке становило 4,7, методом його імпегренування колоїдного суспензією напівпродукту гідролізу цинк (II) ацетата синтезовано композит з вмістом цинку (II) оксиду 20%. Проведено всебічне дослідження його фізико-хімічних властивостей та фотокаталітичної активності відносно аніонних та катіонних барвників.

Основні характерні піки цеоліту типу фожазіт зберігаються, а співвідношення кремнезем-алюміній залишається практично незмінним в синтезованому на його основі композиті ZnO/цеоліт; максимуми, що відповідають цинку (II) оксиду гексагональної сингонії типу вюрцит, також наявні в його структурі згідно результатам рентгенофазового аналізу.

Збереження цеолітової структури в синтезованому ZnO/цеоліт композиті підтвердили його інфрачервоні спектри. Однак валентні коливання зв'язку Zn-O не були чітко ідентифіковані через перекриття з характерними смугами цеоліту.

Шарувату текстуру і округлу форму часточок вихідного цеоліту, деякі з яких мають нанометрові розміри, продемонстрували зображення, отримані методом скануючої електронної мікроскопії. Наночастинки цинк (II) оксиду покривають поверхню і заповнюють порожнини та проміжки між часточками цеоліту в результаті осадження.

Оптична ширина забороненої зони композиту ZnO/цеоліт, розрахована за формулою Кубелка-Мунка, становить 3,24 еВ, що відповідає значенню ширини забороненої зони чистого цинк (II) оксиду. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту показали зменшення загальної адсорбційної ємності та сумарного об'єму пор вихідного цеоліту після осадження ZnO на його внутрішній поверхні. Збільшення кількості основних центрів Бренстеда на поверхні композиту ZnO/цеоліт після осадження оксиду цинку підтвердили результати індикаторного методу Гаммета.

І вихідний цеоліт, і його композит з ZnO демонструють дегідратацію з втратою води при нагріванні, причому загальні втрати води становили 16% для вихідного цеоліту і 11% для композиту, про що свідчить деференціальний термічний аналіз.

Фотокаталітичне розкладання барвників у статичних умовах показало, що конго червоний всіх трьох вихідних концентрацій за наявності цеолітового композиту зазнає дуже активної деструкції, причому ступінь фотокаталітичного розкладання досягає ~99%. Метиленовий блакитний деградує менш інтенсивно, досягаючи 80% розкладання під дією ультрафіолетового опромінення і 64% під дією видимого світла.

Кінетичні дослідження показали, що конго червоний розкладався швидше, ніж метиленовий блакитний під дією і ультрафіолетового опромінення, і видимого світла. У циркуляційному режимі фотокаталітичне розкладання конго червоного дуже сильно залежить від маси доданого композитного фотокаталізатора і майже не залежить від тривалості ультрафіолетового опромінення. Фотокаталітична активність композиту ZnO/цеоліт без регенерації знижується з кожним наступним циклом використання, однак після регенерації прожарюванням на повітрі за температури 300^{o}C вона майже повністю відновлюється.

Таким чином, синтезований композит ZnO з NaY цеолітом демонструє високу фотокаталітичну активність в умовах, близьких до промислових, зокрема в циркуляційному режимі великого об’єму модельних барвників, що відкриває широкі перспективи їх практичного використання.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях

Статті:

1.**Hutsul K.**, Ivanenko I., Patrylak L., Pertko O., Kamenskyh D. ZnO/Zeolite composite photocatalyst for dyes degradation, *Applied Nanoscience*, volume 13(12), 2023, P. 7601-7609. https://doi.org/10.1007/s13204-023-02950-y. Журнал цитується наукометричними базами SCOPUS і Web of Science. *Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, оформлення результатів.*

Тези доповідей на конференціях:

2. **Hutsul K. R.**, Ivanenko I. M., Patrylak L. (2022) Photocatalytic degradation of azo dyes by ZnO/Zeolite composite under static conditions. *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво».* – м. Шостка, (Україна): м. Суми: Сумський державний університет. С. 89-91. *Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, написання і подання тез.*

РОЗДІЛ 5
ЗАПРОПОНОВАНА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТНИХ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ЦИНК (ІІ) ОКСИДУ

5.1 Опис технологічної схеми

На рисунку 5.1 наведено запропоновану технологічну схему держання чистого цинк (ІІ) оксиду та композитів на його основі, що працює в періодичному режимі.

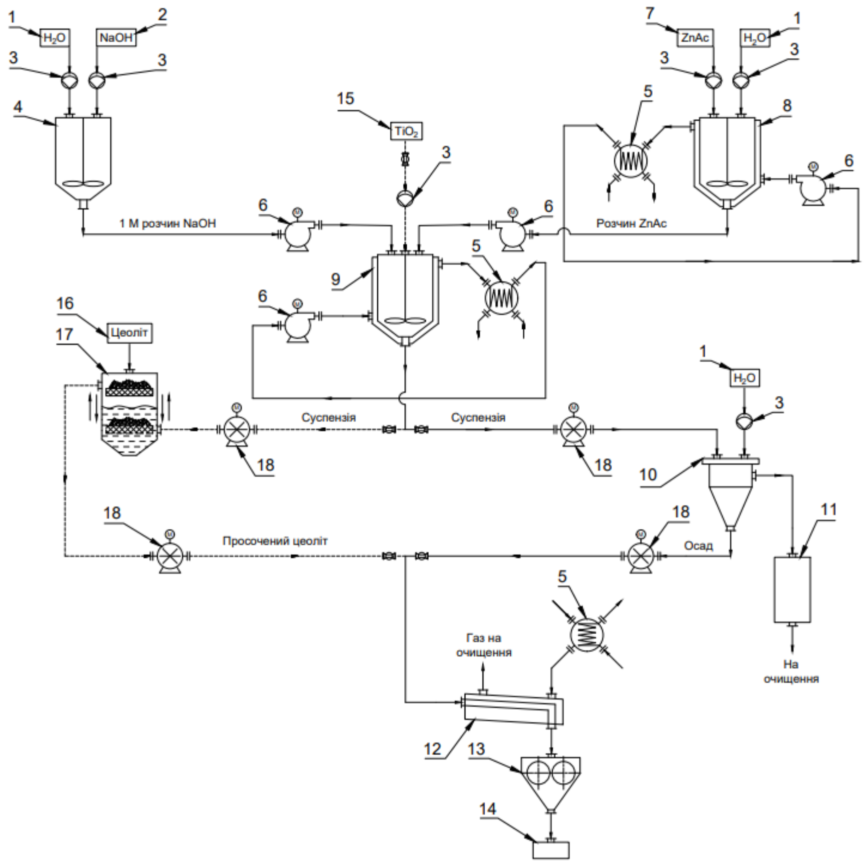


Рисунок 5.1 Технологічна схема одержання чистого цинк (ІІ) оксиду та композитів на його основі: 1 – бак з водою; 2 – бункер натрій (І) гідроксиду; 3 – дозатор; 4 – бак з мішалкою; 5 – економайзер; 6 – відцентровий насос; 7 – бункер цинк (ІІ) ацетату; 8 – бак з мішалкою; 9 – змішувач; 10 – декантатор; 11 – збірник розчину; 12 – барабанна піч; 13 – валкова дробарка; 14 – бункер прийому готової продукції; 15 – бункер порошку титан (IV) оксиду; 16 – бункер цеоліту; 17 – апарат для просочування; 18 – роторний насос

В баках з мішалками 4 та 8 шляхом розчинення за температури 50°C готують розчини натрій (I) гідроксиду та цинк (II) ацетату, використовуючи для цього знесолений конденсат. Отримані розчини подають в реактор з мішалкою 9, де відбувається осадження цинк (II) гідроксиду впродовж 1-2 годин за температури 50°C. За другою технологічною лінією передбачена подача в реактор з мішалкою 9 з бункеру 15 порошку промислового TiO_2 для осадження на його поверхні проміжного цинк (II) гідроксиду з реактору 9 та подальшого отримання відповідного композиту. Отримана суспензія подається в декантатор 10 для відділення та промивання утвореного осаду, який далі відправляють у барабанну піч 12. Температура на вході в піч 12 складає 100°C, завдяки чому відбувається висушування отриманої маси впродовж 1,5 годин. Температура в другій половині печі становить 500°C; що дозволяє прожарювати отриманий висушений осад впродовж 1,5 годин.

За додатковою технологічною лінією отриману суспензію цинк (II) гідроксиду з реактору 9 (оминаючи додавання TiO_2) подають в апарат для просочування 17, куди попередньо завантажують необхідну масу цеоліту для одержання композиту ZnO/цеоліт. Просочений цеоліт направляють в барабанну піч 12, де він проходить спочатку висушування, а потім прожарювання..

Отриманий висушений та прожарений порошок переміщують у валову дробарку 13, а подрібнений порошок направляють у бункер готової продукції 14, а потім на склад.

5.2 Матеріальний баланс

Синтез чистого цинк (II) оксиду та цинк (II) оксиду у складі композитів перебігає за реакціями (2.1) та (2.2), які наведені в пункті 2.1.1. В таблиці 5.1 наведено молярні маси компонентів реакцій, що використовували для розрахунку матеріального балансу та теплового розрахунку на 1 кг готового продукту для всіх запропонованих технологічних ліній.

Таблиця 5.1 – Молярні маси (*M*, моль/г) вихідних речовин для синтезу цинк (II) оксиду та його компонентів [91]

Компонент	Позначення	*M*, моль/г
$Zn(CH_3COO)_2$	$M_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}$	183,48
NaOH	M_{NaOH}	40
$Zn(OH)_2$	$M_{\mathrm{Zn(OH)2}}$	99,38
$NaCH_3COO$	$M_{\mathrm{NaCH3COOH}}$	82,03
H_2O	M_{H2O}	18,02
ZnO	M_{ZnO}	81,37
TiO_2	M_{TiO2}	79,9
Цеоліт	$M_{\text{цеоліт}}$	816

Матеріальний баланс розраховано відповідно до рівнянь реакції (2.1) та (2.2):

$$m_{Zn(OH)_2} = \frac{M_{Zn(OH)_2} \cdot m_{ZnO}}{M_{ZnO}} = \frac{99{,}38 \cdot 1\,000}{81{,}37} = 1\,221{,}33 \text{ г};$$

$$m_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{18{,}02 \cdot 1\,222{,}33}{99{,}38} = 221{,}46 \text{ г};$$

$$m_{Zn(CH_3COO)_2} = \frac{M_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{183{,}48 \cdot 1\,221{,}33}{99{,}38} = 2\,254{,}89 \text{ г};$$

$$m_{NaOH} = \frac{M_{NaOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{40 \cdot 2\,254{,}89 \cdot 2}{183{,}48} = 983{,}16 \text{ г};$$

$$m_{NaCH_3COOH} = \frac{M_{NaCH_3COOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{82{,}03 \cdot 2\,254{,}89 \cdot 2}{183{,}48}$$

$$= 2\,016{,}22 \text{ г}.$$

Таблиця 5.2 – Матеріальний баланс одержання 1 кг чистого ZnO

Прихід			Витрата		
Компонент	г	%	Компонент	г	%
$Zn(CH_3COO)_2$	2 254,89	69,64	$NaCH_3COO$	2 016,22	61,99
NaOH	983,16	30,36	H_2O	221,46	7
			ZnO	1 000	31
			Домішки	0,37	0,01
Всього	3 238,05	100	Всього	3 259,26	100

Розрахунок матеріального балансу для виробництва композитів ZnO з TiO_2 з різним співвідношенням компонентів представлений нижче, а його результати зібрані в таблиці 5.3 на прикладі композиту з масовим вмістом ZnO до TiO_2 1 до 3, тобто 25% ZnO та 75% TiO_2.

$$m_{\mathrm{TiO_2}} = \frac{1\,000 \cdot 75}{100} = 750 \text{ г};$$

$$m_{ZnO} = \frac{1\,000 \cdot 25}{100} = 250 \text{ г};$$

$$m_{Zn(OH)_2} = \frac{M_{Zn(OH)_2} \cdot m_{ZnO}}{M_{ZnO}} = \frac{99{,}38 \cdot 250}{81{,}37} = 305,33 \text{ г};$$

$$m_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{18{,}02 \cdot 305{,}33}{99{,}38} = 55,36 \text{ г};$$

$$m_{Zn(CH_3COO)_2} = \frac{M_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{183{,}48 \cdot 305{,}33}{99{,}38} = 563{,}72 \text{ г};$$

$$m_{NaOH} = \frac{M_{NaOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{40 \cdot 563{,}72 \cdot 2}{183{,}48} = 245,79 \text{ г};$$

$$m_{NaCH_3COOH} = \frac{M_{NaCH_3COOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{82{,}03 \cdot 563{,}72 \cdot 2}{183{,}48}$$

$$= 504,06 \text{ г}.$$

Таблиця 5.3 – Матеріальний баланс одержання композиту, що містить 25% ZnO та 75% TiO_2

Прихід			Витрата		
Компонент	г	%	Компонент	г	%
$Zn(CH_3COO)_2$	563,72	36,15	$NaCH_3COO$	504,06	32,32
NaOH	245,72	15,76	H_2O	55,36	3,55
TiO_2	750	48,09	ZnO/TiO_2 (1:3):		
			ZnO	250	16,03
			TiO_2	750	48,09
			Домішки	0,09	0,01
Всього	1 559,51	100	Всього	1 559,51	100

Результати розрахунку матеріального балансу процесу одержання композиту ZnO/TiO_2 з рівним співвідношенням компонентів представлені в таблиці 5.4, а розрахунок виконували наступним чином.

:

$$m_{\mathrm{TiO_2}} = \frac{1\,000 \cdot 50}{100} = 500 \text{ г};$$

$$m_{ZnO} = \frac{1\,000 \cdot 50}{100} = 500 \text{ г};$$

$$m_{Zn(OH)_2} = \frac{M_{Zn(OH)_2} \cdot m_{ZnO}}{M_{ZnO}} = \frac{99{,}38 \cdot 500}{81{,}37} = 610{,}67 \text{ г};$$

$$m_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{18{,}02 \cdot 610{,}67}{99{,}38} = 110{,}73 \text{ г};$$

$$m_{Zn(CH_3COO)_2} = \frac{M_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{183{,}48 \cdot 610{,}67}{99{,}38} = 1\,127{,}44 \text{ г};$$

$$m_{NaOH} = \frac{M_{NaOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{40 \cdot 1\,127{,}44 \cdot 2}{183{,}48} = 491{,}58 \text{ г};$$

$$m_{NaCH_3COOH} = \frac{M_{NaCH_3COOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{82{,}03 \cdot 1\,127{,}44 \cdot 2}{183{,}48}$$

$$= 1\,008{,}11 \text{ г}.$$

Таблиця 5.4 – Матеріальний баланс одержання композиту ZnO/TiO_2 з рівним співвідношенням компонентів

Прихід			Витрата		
Компонент	г	%	Компонент	г	%
$Zn(CH_3COO)_2$	1 127,44	53,21	$NaCH_3COO$	1 008,11	47,57
NaOH	491,58	23,20	H_2O	110,73	5,22
TiO_2	500	23,59	ZnO/TiO_2 (1:1):		
			ZnO	500	23,59
			TiO_2	500	23,59
			Домішки	0,18	0,03
Всього	2 119,02	100	Всього	2 119,02	100

Розрахунок матеріального балансу виробництва композиту з масовим вмістом ZnO до TiO_2 3 до 1, тобто 75% ZnO та 25% TiO_2 представлений нижче, а його результати зібрані в таблиці 5.5.

$$m_{\mathrm{TiO_2}} = \frac{1\,000 \cdot 25}{100} = 250 \text{ г};$$

$$m_{ZnO} = \frac{1\,000 \cdot 75}{100} = 750 \text{ г};$$

$$m_{Zn(OH)_2} = \frac{M_{Zn(OH)_2} \cdot m_{ZnO}}{M_{ZnO}} = \frac{99{,}38 \cdot 750}{81{,}37} = 916 \text{ г};$$

$$m_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{18{,}02 \cdot 916}{99{,}37} = 166,09 \text{ г};$$

$$m_{Zn(CH_3COO)_2} = \frac{M_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{183{,}48 \cdot 916}{99{,}37} = 1\,691{,}16 \text{ г};$$

$$m_{NaOH} = \frac{M_{NaOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{40 \cdot 1\,691{,}16 \cdot 2}{183{,}48} = 737{,}37 \text{ г};$$

$$m_{NaCH_3COOH} = \frac{M_{NaCH_3COOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{82{,}03 \cdot 1\,691{,}16 \cdot 2}{183{,}48}$$

$$= 1\,512,17 \text{ г}.$$

Таблиця 5.5 – Матеріальний баланс для одержання композиту, що містить 75% ZnO та 25% TiO_2

Прихід			Витрата		
Компонент	г	%	Компонент	г	%
$Zn(CH_3COO)_2$	1 691,16	63,14	$NaCH_3COO$	1 512,17	56,45
NaOH	737,37	27,53	H_2O	166,09	6,20
TiO_2	250	9,33	ZnO/TiO_2 (1:1):		
			ZnO	750	28
			TiO_2	250	9,33
			Домішки	0,28	0,02
Всього	2 678,54	100	Всього	2 678,54	100

Розрахунок матеріального балансу виробництва композиту ZnO/цеоліт з масовим вмістом цинк (II) оксиду 20% зведений в таблицю 5.6.

$$m_{\text{Цеоліт}} = \frac{1\,000 \cdot 80}{100} = 800 \text{ г};$$

$$m_{ZnO} = \frac{1\,000 \cdot 20}{100} = 200 \text{ г};$$

$$m_{Zn(OH)_2} = \frac{M_{Zn(OH)_2} \cdot m_{ZnO}}{M_{ZnO}} = \frac{99{,}38 \cdot 200}{81{,}37} = 244,27 \text{ г};$$

$$m_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{18{,}02 \cdot 244{,}27}{99{,}38} = 44{,}29 \text{ г};$$

$$m_{Zn(CH_3COO)_2} = \frac{M_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot m_{Zn(OH)_2}}{M_{Zn(OH)_2}} = \frac{183{,}48 \cdot 244{,}27}{99{,}38} = 450{,}98 \text{ г};$$

$$m_{NaOH} = \frac{M_{NaOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{40 \cdot 454{,}32 \cdot 2}{184} = 197{,}53 \text{ г};$$

$$m_{NaCH_3COOH} = \frac{M_{NaCH_3COOH} \cdot m_{Zn(CH_3COO)_2} \cdot 2}{M_{Zn(CH_3COO)_2}} = \frac{82{,}03 \cdot 450{,}98 \cdot 2}{183{,}48}$$

$$= 403{,}24 \text{ г}.$$

Таблиця 5.6 – Матеріальний баланс для одержання композиту ZnO/цеоліт

Прихід			Витрата		
Компонент	г	%	Компонент	г	%
$Zn(CH_3COO)_2$	450,98	31,15	$NaCH_3COO$	403,24	27,86
NaOH	196,63	13,59	H_2O	44,29	3,06
Цеоліт	800	55,26	ZnO/Цеоліт:		
			ZnO	200	13,82
			Цеоліт	800	55,26
			Домішки	0,07	0,005
Всього	1 447,61	100	Всього	1 447,61	100

5.3 Енергетичний баланс

В таблиці 5.7 представлено вихідні дані для теплового розрахунку, а в таблиці 5.8 наведено розрахунок значень середньої молярної теплоємності компонентів реакцій. В таблицях 5.9-5.13 наведено теплові розрахунки виробництва чистого ZnO, композитів ZnO/TiO_2 з трьома різними співвідношеннями компонентів, а також композиту ZnO/цеоліт з вмістом останнього 20%.

Таблиця 5.7 – Вхідні дані теплового розрахунку

Найменування	Позначення	Одиниця виміру	Розрахункова формула або спосіб визначення	Значення
Температура навколишнього середовища	$t_{\text{хол.пов}}$	°С	Приймаємо	25
Температура в реакторі	$t_{\text{реак}}$	°С	Згідно технологічної схеми	50
Температура на вході в промислову піч	$t_{\text{вх\_піч}}$	°С	Згідно технологічної схеми	70
Температура на виході з промислової печі (компоненти)	$t_{\text{вих\_піч\_комп}}$	°С	Згідно технологічної схеми	500
Температура на виході з промислової печі (цеоліту)	$t_{\text{вих\_піч\_цеоліт}}$	°С	Згідно технологічної схеми	300
Сумарний час робити печі	$\tau_{\text{печі}}$	сек	Згідно технологічної схеми	10800
Потужність промислової печі СУОЛ-0,25,1/12,5 ТУ У 31.6-30673694.005-2003	$Q_{\text{печі\_кВт}}$	кВт	Згідно паспорта [92]	1,8
	$Q_{\text{печі\_кДж}}$	кДж	$Q_{\text{печі\_кВт}} \cdot \tau_{\text{печі}} = 1{,}8 \cdot 10800$	19440
Температура зовнішньої обшивки промислової печі СУОЛ-0,25,1/12,5 ТУ У 31.6-30673694.005-2003	$t_{\text{обш}}$	°С	Згідно правил з техніки безпеки	45
Площа поверхні теплообміну промислової печі СУОЛ-0,25,1/12,5 ТУ У 31.6-30673694.005-2003	$F_{\text{ТО}}$	м^2	Згідно паспорта [92]	1,16
Коефіцієнт тепловіддачі від зовнішньої обшивки промислової печі до повітря в приміщенні	$\alpha_{\text{пов}}$	$\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$	Згідно [93] $9{,}8 + 0{,}07 \cdot (t_{\text{обш}} - t_{\text{хол.пов}}) == 9{,}8 + 0{,}07 \cdot (45 - 25)$	11,2
Втрати через обшивку промислової печі СУОЛ-0,25,1/12,5 ТУ У 31.6-30673694.005-2003	q_5	%	$\frac{\alpha_{\text{пов}} \cdot F_{\text{ТО}} \cdot (t_{\text{обш}} - t_{\text{хол.пов}}) \cdot 100}{Q_{\text{печі\_кВт}}} = \frac{11{,}2 \cdot 1{,}16 \cdot (45 - 25) \cdot 100}{1{,}8 \cdot 1000}$	14,42
	$Q_{\text{втр\_печі}}$	кДж	$\frac{Q_{\text{печі\_кДж}} \cdot q_5}{100} = \frac{19440 \cdot 14{,}42}{100}$	2803,73

Таблиця 5.8 – Розрахунок значень середньої молярної теплоємності компонентів реакцій

Найменування	Позначення	Одиниця виміру	Розрахункова формула або спосіб визначення	Значення
1	2	3	4	5
Середня молярна теплоємність TiO_2 за температури $t_{\text{хол.пов}}$	Cp_{TiO2_25}	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Згідно [93]	56,45
Середня молярна теплоємність TiO_2 за температури $t_{\text{вих\_піч\_комп}}$	Cp_{TiO2_500}	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Згідно [93] $a_{TiO2} = 72{,}01$ $b_{TiO2} = 4{,}52 \cdot 10^{-3}$ $c_{TiO2} = -15{,}02 \cdot 10^{3}$ $a_{TiO2} + b_{TiO2} \cdot \left(t_{\text{вих}_{\text{піч}_{\text{комп}}}} + 273\right) + \frac{c_{TiO2}}{\left(t_{\text{вих}_{\text{піч}_{\text{комп}}}} + 273\right)^2} =$ $= 72{,}01 + 4{,}52 \cdot 10^{-3} \cdot (500 + 273) + \frac{-15{,}02 \cdot 10^{3}}{(500 + 273)^2}$	75,48

Продовження таблиці 5.8

1	2	3	4	5
Середня молярна теплоємність ZnO при температурі $t_{\text{вих\_піч\_комп}}$	Cp_{ZnO_500}	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Згідно [93] $a_{ZnO} = 48{,}99$ $b_{ZnO} = 5{,}1 \cdot 10^{-3}$ $c_{ZnO} = -9{,}12 \cdot 10^{3}$ $a_{ZnO} + b_{ZnO} \cdot \left(t_{\text{вих}_{\text{піч}_{\text{комп}}}} + 273\right) + \frac{c_{ZnO}}{\left(t_{\text{вих}_{\text{піч}_{\text{комп}}}} + 273\right)^2} =$ $= 48{,}99 + 5{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot (500 + 273) + \frac{-9{,}12 \cdot 10^{3}}{(500 + 273)^2}$	52,92
Середня молярна теплоємність H_2O при температурі $t_{\text{вх\_піч}}$	Cp_{H2O_70}	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Згідно [93] $a_{H2O} = 30$ $b_{H2O} = 10{,}71 \cdot 10^{-3}$ $c_{H2O} = 0{,}33 \cdot 10^{3}$ $a_{H2O} + b_{H2O} \cdot \left(t_{\text{вх\_піч}} + 273\right) + \frac{c_{H2O}}{\left(t_{\text{вх\_піч}} + 273\right)^2} =$ $= 30 + 10{,}71 \cdot 10^{-3} \cdot (70 + 273) + \frac{0{,}33 \cdot 10^{3}}{(70 + 273)^2}$	33,68

Продовження таблиці 5.8

1	2	3	4	5
Середня молярна теплоємність $Zn(CH_3COO)_2$ при температурі $t_{\text{реак}}$	$Cp_{Zn(CH3COO)2\_50}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Згідно [93] Для компонента Zn: $a_{Zn} = 22{,}38$ $b_{Zn} = 10{,}04 \cdot 10^{-3}$ $Cp_{Zn\_50} = a_{Zn} + b_{Zn} \cdot \left(t_{\text{реак}} + 273\right) = 22{,}38 + 10{,}04 \cdot 10^{-3} \cdot (50 + 273) = 25{,}62$ Для компонента C: $a_C = 17{,}15$ $b_C = 4{,}27 \cdot 10^{-3}$ $c_C = -8{,}79 \cdot 10^3$ $Cp_{C\_50} = a_{\text{C}} + b_{\text{C}} \cdot \left(t_{\text{реак}} + 273\right) + \frac{c_{H2O}}{\left(t_{\text{реак}} + 273\right)^2} = 17{,}15 + 4{,}27 \cdot 10^{-3} \cdot (50 + 273) + \frac{-8{,}79 \cdot 10^3}{(50 + 273)^2} = 18{,}44$ $Cp_{H\_50} = 20{,}79;\ Cp_{O\_50} = 21{,}9$ $Cp_{Zn\_50} + 2 \cdot \left(2 \cdot Cp_{C\_50} + 3 \cdot Cp_{H\_50} + 2 \cdot Cp_{O\_50}\right) = 25{,}62 + 2 \cdot (2 \cdot 18{,}44 + 3 \cdot 20{,}79 + 2 \cdot 21{,}9)$	311,74

Продовження таблиці 5.8

1	2	3	4	5
Середня молярна теплоємність NaOH при температурі $t_{\text{хол.пов}}$	Cp_{NaOH_25}	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Згідно [93]	59,66
Середня молярна теплоємність CH_3COONa при температурі $t_{\text{реак}}$	$Cp_{\text{CH3COONa\_50}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Згідно [93] Для компонента Na: $a_{Na} = 20{,}92$ $b_{Na} = 22{,}43 \cdot 10^{-3}$ $Cp_{Na\_50} = a_{Na} + b_{Na} \cdot (t_{\text{реак}} + 273) = 20{,}92 + 22{,}43 \cdot 10^{-3} \cdot (50 + 273) = 28{,}16$ $2 \cdot Cp_{C\_50} + 3 \cdot Cp_{H\_50} + 2 \cdot Cp_{O\_50} + Cp_{Na\_50} = 2 \cdot 18{,}44 + 3 \cdot 20{,}79 + 2 \cdot 21{,}9 + 28{,}16$	171,22
Середня молярна теплоємність Цеоліту при температурі $t_{\text{вих\_піч\_цеоліт}}$	$Cp_{\text{цеоліту}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Згідно [93]	900

Таблиця 5.9 – Тепловий розрахунок виробництва чистого ZnO

Найменування	Позначення	Одиниця виміру	Розрахункова формула або спосіб визначення	Значення
Вхід				
Кількість теплоти, що вноситься $Zn(CH_3COO)_2$	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}$	кДж	$\frac{m_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}}{M_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}} \cdot Cp_{Zn(CH3COO)2\_50} \cdot \left(t_{\text{реак}} + 273\right) = \frac{2254,89}{183,48} \cdot 311,74 \cdot (50 + 273)$	1237,47
Кількість теплоти, що вноситься NaOH	Q_{NaOH}	кДж	$\frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} \cdot Cp_{NaOH\_25} \cdot (t_{\text{хол.пов}} + 273) = \frac{983,16}{40} \cdot 59,66 \cdot (25 + 273)$	436,98
Сумарна кількість теплоти, що вноситься	$Q_{\text{сум\_вх}}$	кДж	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}} + Q_{\mathrm{NaOH}} + Q_{\text{печі\_кДж}} = 1237,47 + 436,98 + 19440$	21114,45
Вихід				
Кількість теплоти, що виноситься CH_3COONa	Q_{CH3COONa}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{CH3COONa}}}{M_{\mathrm{CH3COONa}}} \cdot Cp_{\mathrm{CH3COONa\_50}} \cdot \left(t_{\text{реак}} + 273\right) = \frac{2016,22}{82,03} \cdot 171,22 \cdot (50 + 273)$	1359,36
Кількість теплоти, що виноситься H_2O	Q_{H2O}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{H2O}}}{M_{\mathrm{H2O}}} \cdot Cp_{\mathrm{H2O\_70}} \cdot \left(t_{\text{вх\_піч}} + 273\right) = \frac{221,46}{18,02} \cdot 33,68 \cdot (70 + 273)$	141,96
Кількість теплоти, що виноситься ZnO	Q_{ZnO}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{ZnO}}}{M_{\mathrm{ZnO}}} \cdot Cp_{\mathrm{ZnO\_500}} \cdot \left(t_{\text{вих\_піч\_комп}} + 273\right) = \frac{1000}{81,37} \cdot 52,92 \cdot (500 + 273)$	502,7
Втрати в навколишнє середовище	$Q_{\text{втр}}$	кДж	$(Q_{\mathrm{CH3COONa}} + Q_{\mathrm{H2O}} + Q_{\mathrm{ZnO}}) \cdot \frac{5}{100} = (1359,36 + 141,96 + 502,7) \cdot \frac{5}{100}$	0,04
Сумарна кількість теплоти, що виноситься	$Q_{\text{сум\_вих}}$	кДж	$Q_{\mathrm{CH3COONa}} + Q_{\mathrm{H2O}} + Q_{\mathrm{ZnO}} + Q_{\text{втр}} + Q_{\text{втр\_печі}} = 1359,36 + 141,96 + 502,7 + 0,04 + 2803,73$	3178,57
Нев’язка теплового балансу				
Кількість теплоти, яку потрібно відвести	$Q_{\text{відв}}$	кДж	$Q_{\text{сум\_вх}} - Q_{\text{сум}_{\text{вих}}} = 21114,45 - 3178,57$	16859,27

Таблиця 5.10 – Тепловий розрахунок одержання композиту ZnO/TiO_2 зі співвідношенням компонентів 1:3

Найменування	Позначення	Одиниці	Розрахункова формула або спосіб визначення	Значення
Вхід				
Кількість теплоти, що вноситься $Zn(CH_3COO)_2$	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}$	кДж	$\frac{m_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}}{M_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}} \cdot Cp_{Zn(CH3COO)2\_50} \cdot (t_{\text{реак}} + 273) = \frac{563{,}72}{183{,}48} \cdot 311{,}74 \cdot (50 + 273)$	309,37
Кількість теплоти, що вноситься NaOH	Q_{NaOH}	кДж	$\frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} \cdot Cp_{NaOH\_25} \cdot (t_{\text{хол.пов}} + 273) = \frac{245{,}79}{40} \cdot 59{,}66 \cdot (25 + 273)$	109,25
Кількість теплоти, що вноситься TiO_2 75%	Q_{TiO2}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{TiO2}}}{M_{\mathrm{TiO2}}} \cdot Cp_{\mathrm{TiO2\_25}} \cdot (t_{\text{хол.пов}} + 273) = \frac{750}{79.9} \cdot 56.45 \cdot (25 + 273)$	157,9
Сумарна кількість теплоти, що вноситься	$Q_{\text{сум\_вх}}$	кДж	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}} + Q_{\mathrm{NaOH}} + Q_{\mathrm{TiO2}} + Q_{\text{печі\_кДж}} = 309{,}37 + 109{,}25 + 157{,}9 + 19440$	20016,52
Вихід				
Кількість теплоти, що виноситься CH_3COONa	Q_{CH3COONa}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{CH3COONa}}}{M_{\mathrm{CH3COONa}}} \cdot Cp_{\mathrm{CH3COONa\_50}} \cdot (t_{\text{реак}} + 273) = \frac{2016{,}22}{82{,}03} \cdot 171{,}22 \cdot (50 + 273)$	339,84
Кількість теплоти, що виноситься H_2O	Q_{H2O}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{H2O}}}{M_{\mathrm{H2O}}} \cdot Cp_{\mathrm{H2O\_70}} \cdot (t_{\text{вх\_піч}} + 273) = \frac{221{,}46}{18{,}02} \cdot 33{,}68 \cdot (70 + 273)$	35,49
Кількість теплоти, що виноситься ZnO 25%	Q_{ZnO}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{ZnO}}}{M_{\mathrm{ZnO}}} \cdot Cp_{\mathrm{ZnO\_500}} \cdot (t_{\text{вих\_піч\_комп}} + 273) = \frac{250}{81{,}37} \cdot 52{,}92 \cdot (500 + 273)$	125,68
Кількість теплоти, що виноситься TiO_2 75%	Q_{TiO2}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{TiO2}}}{M_{\mathrm{TiO2}}} \cdot Cp_{\mathrm{TiO2\_500}} \cdot (t_{\text{вих\_піч\_комп}} + 273) = \frac{750}{79.9} \cdot 56.45 \cdot (500 + 273)$	547,67
Втрати в навколишнє середовище	$Q_{\text{втр}}$	кДж	$(Q_{\mathrm{CH3COONa}} + Q_{\mathrm{H2O}} + Q_{\mathrm{ZnO}} + Q_{\mathrm{TiO2}}) \cdot \frac{5}{100} = (339{,}84 + 35{,}49 + 125{,}68 + 547{,}67) \cdot \frac{5}{100}$	0,05
Сумарна кількість теплоти, що виноситься	$Q_{\text{сум\_вих}}$	кДж	$Q_{\mathrm{CH3COONa}} + Q_{\mathrm{H2O}} + Q_{\mathrm{ZnO}} + Q_{\mathrm{TiO2}} + Q_{\text{втр}} + Q_{\text{втр\_печі}} = 339{,}84 + 35{,}49 + 125{,}68 + 547{,}67 + 0{,}05 + 2803{,}73$	3852,46
Нев’язка теплового балансу				
Кількість теплоти, яку потрібно відвести	$Q_{\text{відв}}$	кДж	$Q_{\text{сум\_вх}} - Q_{\text{сум}_{\text{вих}}} = 20016{,}53 - 3852{,}46$	16164,06

Таблиця 5.11 – Тепловий розрахунок одержання композиту ZnO/TiO_2 з рівним вмістом компонентів

Найменування	Позначення	Одиниці	Розрахункова формула або спосіб визначення	Значення
Вхід				
Кількість теплоти, що вноситься $Zn(CH_3COO)_2$	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}$	кДж	$\frac{m_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}}{M_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}} \cdot Cp_{Zn(CH3COO)2\_50} \cdot (t_{\text{реак}} + 273) = \frac{1127,44}{183,48} \cdot 311,74 \cdot (50 + 273)$	618,73
Кількість теплоти, що вноситься NaOH	Q_{NaOH}	кДж	$\frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} \cdot Cp_{NaOH\_25} \cdot (t_{\text{хол.пов}} + 273) = \frac{491,58}{40} \cdot 59,66 \cdot (25 + 273)$	218,49
Кількість теплоти, що вноситься TiO_2 50%	Q_{TiO2}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{TiO2}}}{M_{\mathrm{TiO2}}} \cdot Cp_{\mathrm{TiO2\_25}} \cdot (t_{\text{хол.пов}} + 273) = \frac{500}{79.9} \cdot 56.45 \cdot (25 + 273)$	105,27
Сумарна кількість теплоти, що вноситься	$Q_{\text{сум\_вх}}$	кДж	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}} + Q_{\mathrm{NaOH}} + Q_{\mathrm{TiO2}} + Q_{\text{печі\_кДж}} = 618,73 + 218,49 + 105,27 + 19440$	20382,5
Вихід				
Кількість теплоти, що виноситься CH_3COONa	Q_{CH3COONa}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{CH3COONa}}}{M_{\mathrm{CH3COONa}}} \cdot Cp_{\mathrm{CH3COONa\_50}} \cdot (t_{\text{реак}} + 273) = \frac{1008,11}{82,03} \cdot 171,22 \cdot (50 + 273)$	679,68
Кількість теплоти, що виноситься H_2O	Q_{H2O}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{H2O}}}{M_{\mathrm{H2O}}} \cdot Cp_{\mathrm{H2O\_70}} \cdot (t_{\text{вх\_піч}} + 273) = \frac{110,73}{18,02} \cdot 33,68 \cdot (70 + 273)$	70,98
Кількість теплоти, що виноситься ZnO 50%	Q_{ZnO}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{ZnO}}}{M_{\mathrm{ZnO}}} \cdot Cp_{\mathrm{ZnO\_500}} \cdot (t_{\text{вих\_піч\_комп}} + 273) = \frac{500}{81,37} \cdot 52,92 \cdot (500 + 273)$	251,35
ількість теплоти, що виноситься TiO_2 50%	Q_{TiO2}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{TiO2}}}{M_{\mathrm{TiO2}}} \cdot Cp_{\mathrm{TiO2\_500}} \cdot (t_{\text{вих\_піч\_комп}} + 273) = \frac{500}{79.9} \cdot 56.45 \cdot (500 + 273)$	365,11
Втрати в навколишнє середовище	$Q_{\text{втр}}$	кДж	$(Q_{\mathrm{CH3COONa}} + Q_{\mathrm{H2O}} + Q_{\mathrm{ZnO}} + Q_{\mathrm{TiO2}}) \cdot \frac{5}{100} = (679,68 + 70,98 + 251,35 + 365,11) \cdot \frac{5}{100}$	0,07
Сумарна кількість теплоти, що виноситься	$Q_{\text{сум\_вих}}$	кДж	$Q_{\mathrm{CH3COONa}} + Q_{\mathrm{H2O}} + Q_{\mathrm{ZnO}} + Q_{\mathrm{TiO2}} + Q_{\text{втр}} + Q_{\text{втр\_печі}} = 679,68 + 70,98 + 251,35 + 365,11 + 0,07 + 2803,73$	4170,92
Нев’язка теплового балансу				
Кількість теплоти, яку потрібно відвести	$Q_{\text{відв}}$	кДж	$Q_{\text{сум\_вх}} - Q_{\text{сум}_{\text{вих}}} = 20382,5 - 4170,92$	16211,57

Таблиця 5.12 – Тепловий розрахунок виробництва ZnO/TiO_2 зі співвідношенням компонентів 3:1

Найменування	Позначення	Одиниці	Розрахункова формула або спосіб визначення	Значення
Вхід				
Кількість теплоти, що вноситься $Zn(CH_3COO)_2$	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}$	кДж	$\frac{m_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}}{M_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}}\cdot Cp_{Zn(CH3COO)2\_50}\cdot\left(t_{\text{реак}}+273\right) = \frac{1691{,}16}{183{,}48}\cdot 311{,}74\cdot(50+273)$	928,1
Кількість теплоти, що вноситься NaOH	Q_{NaOH}	кДж	$\frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}}\cdot Cp_{NaOH\_25}\cdot(t_{\text{хол.пов}}+273) = \frac{737{,}37}{40}\cdot 59{,}66\cdot(25+273)$	327,74
Кількість теплоти, що вноситься TiO_2 25%	Q_{TiO2}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{TiO2}}}{M_{\mathrm{TiO2}}}\cdot Cp_{\mathrm{TiO2\_25}}\cdot(t_{\text{хол.пов}}+273) = \frac{250}{79.9}\cdot 56.45\cdot(25+273)$	52,63
Сумарна кількість теплоти, що вноситься	$Q_{\text{сум\_вх}}$	кДж	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}+Q_{\mathrm{NaOH}}+Q_{\mathrm{TiO2}}+Q_{\text{печі\_кДж}} = 928{,}1+327{,}74+52{,}63+19440$	20748,47
Вихід				
Кількість теплоти, що виноситься CH_3COONa	Q_{CH3COONa}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{CH3COONa}}}{M_{\mathrm{CH3COONa}}}\cdot Cp_{\mathrm{CH3COONa\_50}}\cdot\left(t_{\text{реак}}+273\right) = \frac{1512{,}17}{82{,}03}\cdot 171{,}22\cdot(50+273)$	1019,52
Кількість теплоти, що виноситься H_2O	Q_{H2O}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{H2O}}}{M_{\mathrm{H2O}}}\cdot Cp_{\mathrm{H2O\_70}}\cdot\left(t_{\text{вх\_піч}}+273\right) = \frac{166{,}09}{18{,}02}\cdot 33{,}68\cdot(70+273)$	106,47
Кількість теплоти, що виноситься ZnO 75%	Q_{ZnO}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{ZnO}}}{M_{\mathrm{ZnO}}}\cdot Cp_{\mathrm{ZnO\_500}}\cdot\left(t_{\text{вих\_піч\_комп}}+273\right) = \frac{750}{81{,}37}\cdot 52{,}92\cdot(500+273)$	377,03
Кількість теплоти, що виноситься TiO_2 25%	Q_{TiO2}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{TiO2}}}{M_{\mathrm{TiO2}}}\cdot Cp_{\mathrm{TiO2\_500}}\cdot\left(t_{\text{вих\_піч\_комп}}+273\right) = \frac{250}{79.9}\cdot 56.45\cdot(500+273)$	182,56
Втрати в навколишнє середовище	$Q_{\text{втр}}$	кДж	$(Q_{\mathrm{CH3COONa}}+Q_{\mathrm{H2O}}+Q_{\mathrm{ZnO}}+Q_{\mathrm{TiO2}})\cdot\frac{5}{100} = (1019{,}52+106{,}47+377{,}03+182{,}56)\cdot\frac{5}{100}$	0,08
Сумарна кількість теплоти, що виноситься	$Q_{\text{сум\_вих}}$	кДж	$Q_{\mathrm{CH3COONa}}+Q_{\mathrm{H2O}}+Q_{\mathrm{ZnO}}+Q_{\mathrm{TiO2}}+Q_{\text{втр}}+Q_{\text{втр\_печі}} = 1019{,}52+106{,}47+377{,}03+182{,}56+0{,}08+2803{,}73$	4489,39
Нев’язка теплового балансу				
Кількість теплоти, яку потрібно відвести	$Q_{\text{відв}}$	кДж	$Q_{\text{сум\_вх}}-Q_{\text{сум}_{\text{вих}}} = 20748{,}47-4489{,}39$	16259,09

Таблиця 5.13 – Тепловий розрахунок виробництва композиту ZnO/цеоліт

Найменування	Позначення	Одиниці	Розрахункова формула або спосіб визначення	Значення
Вхід				
Кількість теплоти, що вноситься $Zn(CH_3COO)_2$	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}$	кДж	$\frac{m_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}}{M_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}}\cdot Cp_{Zn(CH3COO)2\_50}\cdot\left(t_{\text{реак}}+273\right)=\frac{450{,}98}{183{,}48}\cdot 311{,}74\cdot(50+273)$	247,49
Кількість теплоти, що вноситься NaOH	Q_{NaOH}	кДж	$\frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}}\cdot Cp_{NaOH\_25}\cdot(t_{\text{хол.пов}}+273)=\frac{196{,}63}{40}\cdot 59{,}66\cdot(25+273)$	87,4
Кількість теплоти, що вноситься Цеоліт 80%	$Q_{\text{цеоліт}}$	кДж	$\frac{m_{\text{цеоліт}}}{M_{\text{цеоліт}}}\cdot Cp_{\text{цеоліт}}\cdot(t_{\text{хол.пов}}+273)=\frac{800}{816}\cdot 900\cdot(25+273)$	262,94
Сумарна кількість теплоти, що вноситься	$Q_{\text{сум\_вх}}$	кДж	$Q_{\mathrm{Zn(CH3COO)2}}+Q_{\mathrm{NaOH}}+Q_{\text{цеоліт}}+Q_{\text{печі\_кДж}}=247{,}49+87{,}4+262{,}92+19440$	20037,83
Вихід				
Кількість теплоти, що виноситься CH_3COONa	Q_{CH3COONa}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{CH3COONa}}}{M_{\mathrm{CH3COONa}}}\cdot Cp_{\mathrm{CH3COONa\_50}}\cdot\left(t_{\text{реак}}+273\right)=\frac{403{,}24}{82{,}03}\cdot 171{,}22\cdot(50+273)$	271,87
Кількість теплоти, що виноситься H_2O	Q_{H2O}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{H2O}}}{M_{\mathrm{H2O}}}\cdot Cp_{\mathrm{H2O\_70}}\cdot\left(t_{\text{вх\_піч}}+273\right)=\frac{44{,}29}{18{,}02}\cdot 33{,}68\cdot(70+273)$	28,39
Кількість теплоти, що виноситься ZnO 20%	Q_{ZnO}	кДж	$\frac{m_{\mathrm{ZnO}}}{M_{\mathrm{ZnO}}}\cdot Cp_{\mathrm{ZnO\_500}}\cdot\left(t_{\text{вих\_піч\_комп}}+273\right)=\frac{200}{81{,}37}\cdot 52{,}92\cdot(500+273)$	74,53
Кількість теплоти, що виноситься Цеоліт 80%	$Q_{\text{цеоліт}}$	кДж	$\frac{m_{\text{цеоліт}}}{M_{\text{цколіт}}}\cdot Cp_{\text{цеоліт}}\cdot\left(t_{\text{вих\_піч\_комп}}+273\right)=\frac{800}{816}\cdot 900\cdot(500+273)$	505,59
Втрати в навколишнє середовище	$Q_{\text{втр}}$	кДж	$(Q_{\mathrm{CH3COONa}}+Q_{\mathrm{H2O}}+Q_{\mathrm{ZnO}}+Q_{\text{цеоліт}})\cdot\frac{5}{100}=(271{,}87+28{,}39+74{,}53+505{,}59)\cdot\frac{5}{100}$	0,04
Сумарна кількість теплоти, що виноситься	$Q_{\text{сум\_вих}}$	кДж	$Q_{\mathrm{CH3COONa}}+Q_{\mathrm{H2O}}+Q_{\mathrm{ZnO}}+Q_{\text{цеоліт}}+Q_{\text{втр}}+Q_{\text{втр\_печі}}=271{,}87+28{,}39+74{,}53+505{,}59+0{,}04+2803{,}73$	3684,15
Нев’язка теплового балансу				
Кількість теплоти, яку потрібно відвести	$Q_{\text{відв}}$	кДж	$Q_{\text{сум\_вх}}-Q_{\text{сум}_{\text{вих}}}=20037{,}83-3684{,}15$	16353,68

Висновки до 5 розділу

Запропоновано технологічну схему держання чистого цинк (II) оксиду та композитів на його основі, що працює в періодичному режимі.

Проведено матеріальний розрахунок процесу виробництва чистого ZnO, композитів ZnO/TiO_2 з трьома різними співвідношеннями компонентів, а також композиту ZnO/цеоліт з вмістом цинк (II) оксиду 20% та складено відповідні матеріальні баланси.

Наведено тепловий розрахунок виробництва чистого ZnO, композитів ZnO/TiO_2 з трьома різними співвідношеннями компонентів, а також композиту ZnO/цеоліт з вмістом цинк (II) оксиду 20% та складено відповідні теплові баланси.

РОЗДІЛ 6
ОСНОВНІ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

6.1 Характеристика підприємства виробництва фотокаталізаторів

Назва підприємства: «PhotoCatZnO», Товариство з обмеженою відповідальністю.

Мета діяльності: виробництво фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду, що мають високу фотокаталітичну активність по відношенню до органічних полютантів (наприклад: барвників аніонного та катіонного типу) різних концентрацій, наявні високі регенеративні властивості для відновлення своєї будови.

За сферою виробництва відноситься до матеріального виробництва. За потужністю та чисельністю персоналу – мале виробництво періодичної дії. На рисунок 6.1 зображена схема організаційної структури підприємства.

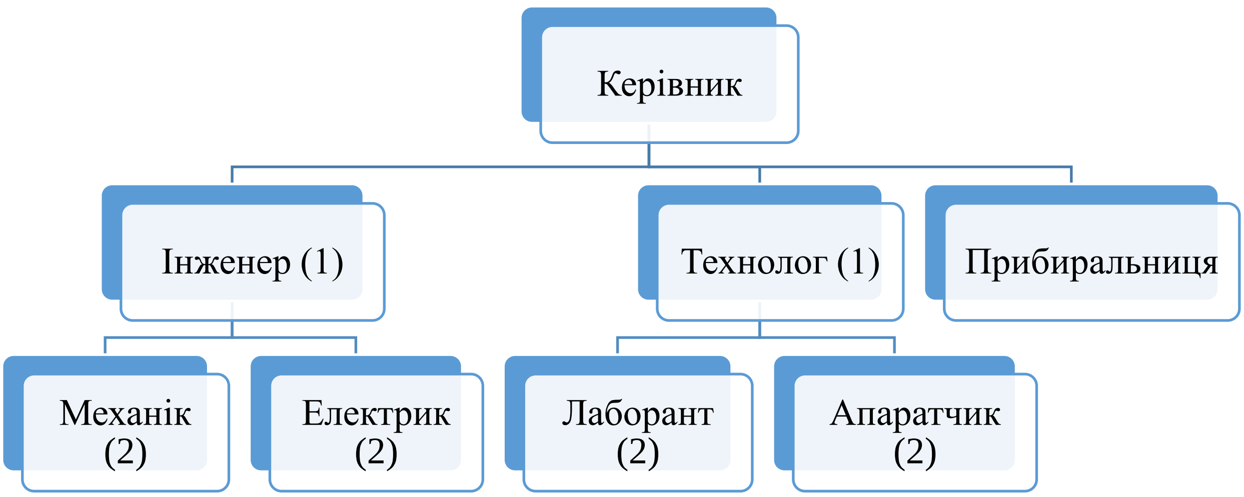


Рисунок 6.1 Схема організаційної структури підприємства

6.2 Технологічна підготовка виробництва фотокаталізатора

Запропонована технологічна схема одержання фотокаталізатору має декілька технологічних ліній так дає можливість одержати три різних продукти технологічного процесу. Основними етапами технологічного процесу є:

1. Паралельне приготування розчинів прекурсорів NaOH та ZnAc – 20^{o}хвилин.
2. Осадження проміжних гідроксидів – 70 хвилин.

2.1 Завантаження TiO_2 в реактор для одержання композитів ZnO/TiO_2 – 10 хвилин.

2.2 Просочення цеоліту одержаною суспензією для виробництва композитів ZnO/цеоліт – 15 хвилин.

3. Відділення та промивка одержаного матеріалу – 30 хвилин.
4. Висушування та термічний розклад – 180 хвилин.
5. Подрібнення готової продукції – 20 хвилин.

$$\sum_{i=1}^{n} t_i = 345 \text{ хв.}$$

Оскільки запропоноване виробництво – це мале виробництво періодичної дії з відносно невеликою потужністю (150 кг/ добу). ВРПП для цього виробництва обрано послідовний, що забезпечує початок нового циклу виробництва після завершення процесу виготовлення першого.

Оскільки максимальна кількість продукції, що можна виготовити обмежена максимальною загрузкою реактору, то проводиться розрахунок кількісті партій у добовому випуску:

$$B = \frac{150 \text{ кг}}{150 \text{ кг}} = 1 \text{ партії.}$$

Тривалість виробничого циклу для задоволення потреб підприємства становить [89,90]:

$$T_{\text{ЦВ}} = \text{В} \cdot \sum_{i=1}^{n} t_i = 345 \cdot 1 = 345 \text{ хв} = 6 \text{ год.}$$

Отримане значення тривалості робочого циклу задовільняє потреби 8-ми годинного робочого дня.

6.3 Розрахунок середньорічних параметрів підприємства

Підприємство працює 5 днів на тиждень, тому загальна кількість робочих днів становить 250 на рік.

Загальна тривалість виробничого циклу становить [94,95]:

$$T_{\text{ВЦ}} = \text{Т}_{\text{ТЦ}} + \text{Т}_{\text{Д.ОП}} + \text{Т}_{\text{перер.}} = 345 + 20 + 0 = 365 \text{ хв} = 6 \text{ год.}$$

Наступним розраховується середньорічна тривалість виробничого циклу [94,95]:

$$\text{Т}_{\text{ВЦ}}^{\text{ср}} = \frac{24 \cdot \text{Д}_{\text{К}}}{\text{Д}_{\text{Р}} \cdot \text{Т}_{\text{Р}}} \cdot \text{Т}_{\text{ВЦ}} = \frac{24 \cdot 365 \cdot 6}{250 \cdot 8} = 26{,}28 \text{ год.}$$

Кількість виробничих циклів у році розраховується [94]:

$$n_{\text{ВЦ}} = \frac{\text{Т}_{\text{рік}}^{\text{заг}}}{\text{Т}_{\text{ВЦ}}^{\text{ср}}} = \frac{365 \cdot 24}{26{,}28} = 333{,}33 = 333 \text{ циклів.}$$

Річний випуск продукції для підприємства стнановить [94]:

$$\text{В}_{\text{річ}} = \text{В} \cdot n_{\text{ВЦ}} = 1 \cdot 333 = 333 \text{ партій.}$$

В одній партій кількість продукції складає 150 кг, тоді випуск за рік становитиме [94]:

$$\text{В}_{\text{річ}} = 333 \cdot 150 = 49\,950 \text{ кг/рік.}$$

6.4 Матеріальні розрахунки підприємства

Амортизація будівлі складатиме [94]:

$$\text{А}_{\text{буд}} = \frac{\text{В}_{\text{буд}}}{\text{Т}_{\text{експ}}} = \frac{1\,600\,000}{20} = 80\,000 \text{ грн/рік.}$$

Амортизація для обладнання розраховується виходячи з планового терміну експлуатації (5 років). Вартість обладнання представлено в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Вартість обладнання

Назва апарату	Кількість, шт.	Ціна, грн
Бункер для сировини	4	152 000
Бак з мішалкою	2	190 000
Реактор з мішалкою	1	220 000
Апарат для просочування	1	120 000
Декантатор	1	114 000
Барабанна піч	1	570 000
Дробарка	1	190 000
Дозатор	6	228 000
Насоси	8	200 000
Трубопровод	18	32 400
Всього	43	2 016 400

Амортизація на обладнання становить [94,95]:

$$А_{обл} = \frac{В_{обл}}{Т_{експ}} = \frac{2\ 016\ 400}{5} = 403\ 280\ \text{грн/рік}.$$

Сумарна амортизація становить [94,95]:

$$А = А_{буд} + А_{обл} = 80\ 000 + 403\ 280 = 483\ 280\ \text{грн/рік} = 40\ 274\ \text{грн/міс}.$$

Розрахунок оборотних фондів виробництва, починають з заробітної плати персоналу, що наведена в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Заробітна плата персоналу

Посада	Кількість	Заробітня плата, грн/міс
Керівник	1	25 000
Головний інженер	1	20 000
Технолог	1	18 000
Лаборант	2	11 000
Апаратчик	2	14 000
Електрик	2	12 000
Механік	2	12 000
Прибиральниця	1	7 500
Всього ЗП:	168 500	

З урахуванням ЄСВ [94]:

$$ФОП = 168\ 500 \cdot 1{,}22 = 204\ 960 \text{ грн/міс.}$$

Сумарна вартість сировини та її місячна витрата представлена в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Вартість сировини

Речовина	Витрата на 1 кг продукту, кг	Ціна на ринку за 1 кг, грн	Вартість, грн/кг	Вартість, грн/міс
$Zn(CH_3COO)_2$	0,9	950	855	3 559 365
NaOH	0,54	174	94	391 322
H_2O	3	30,38	92	382 996
TiO_2	0,5	950	475	1 977 425
Цеоліт	0,8	456	365	1 519 495
Всього			1 881	7 830 603

Середня витрата потужності підприємства за 1 годину становить 3,2 кВт/год. Ціна за 1 кВт становить 3,66 грн в денний час, тому ціна електроенергії за місяць складає:

$$Ц_{е/е} = Т_{пот} \cdot Т_{\frac{е}{е}} \cdot Е_{П} = 3{,}2 \cdot 3{,}66 \cdot 170 = 1\ 991{,}04 \text{ грн/міс.}$$

Таблиця 6.4 – Споживання оборотних фондів за добу для підприємства

Завантажено вихідної сировини		
Речовина	Кількість, кг	Ціна, грн
$Zn(CH_3COO)_2$	135	20 250
NaOH	81	14 094
H_2O	450	13 671
TiO_2	75	42 750
Цеоліт	120	55 800
Електроенергія		80
Сума		146 645

Сумарні витрати на оборотні засоби, становлять [94]:

$$ОбФ = Ц_{е/е} + ФОП + В_с = 353\ 596{,}04 \text{ грн/міс} = 4\ 243\ 152{,}48 \text{ грн/рік.}$$

Цехова собівартість становить [94,95]:

$$С_{Ц} = А + ОбФ = 40\ 274 + 353\ 596{,}04 = 393\ 870{,}04 \text{ грн/міс.}$$

Цехова собівартість на 1 кг продукту становить [94,95]:

$$С_{ОД} = \frac{С_{Ц}}{В} = \frac{393\,870{,}04}{4\,163} = 95\,грн/кг.$$

Знайдемо виробничу собівартість, прийнявши, що невраховані витрати складають 20% від цехової собівартості [94]:

$$С_{вир} = С_{ц} + В_{неврах.} = 393\,870{,}04 + (393\,870{,}04 \cdot 0{,}2) = 472\,644{,}05\ грн/міс.$$

Можемо знайти місячну собівартість підприємства, прийнявши, що накладні витрати від виробничої собівартості складають 80% [94]:

$$С_{повн} = С_{Ц} + В_{накл} = 393\,870{,}04 + (393\,870{,}04 \cdot 0{,}8) = 708\,966{,}1\ грн/міс.$$

Повна собівартість за 1 кг продукту становить [94]:

$$С = \frac{С_{пов}}{В} = \frac{708\,966{,}1}{4\,163} = 170\ грн/кг.$$

Використовуючи витратний метод ціноутворення, розраховуємо ціну продукту [94]:

$$Ц = С \cdot П_{В} = 170 \cdot 1{,}35 = 229\,грн.$$

Прибуток виробництва на 1 кг продукції [94]:

$$П = Ц - С = 229 - 170 = 59\,грн.$$

Розрахуємо суму капіталовкладень[94,95]:

$$К = ОФ + Об3 + В_{неврах} + В_{накл} = 2\,016\,400 + 353\,596{,}04\ +$$

$$+\,78\,774 + 315\,096{,}03 = 2\,763\,866{,}07\,грн.$$

Рентабельність підприємства становить[94,95]:

$$Р = \frac{П}{С} \cdot 100 = \frac{59}{170} \cdot 100 = 35\%.$$

Період повернень капіталовкладень [94,95]:

$$T = \frac{К}{П_{річ}} = \frac{2\,763\,866,07}{36 \cdot 4\,163 \cdot 12} = 1{,}6 \text{ року.}$$

Висновки до розділу 6

Розраховано основні техніко-економічні показники, такі як ціна, прибуток, капіталовкладення, рентабельність та період повернення капіталовкладення. Ціна продукту, що буде випускатись на ринок, становить 229 грн/кг, капіталовкладення дорівнюють 2763866,07 грн., очікувана рентабельність складає ~35%, а повернення капіталовкладень очікується через 1,6 року.

ВИСНОВКИ

1. Проведено критичний огляд літератури щодо способів вилучення барвників з води та показано, що фотокаталітичні методи за участі фотокаталітичних систем на основі цинку (II) оксиду можуть бути перспективними в процесах деградації органічних барвників.

2. Синтезовано фотокаталізатори на основі чистого цинк (II) оксиду та його наноструктурованих композитів з титан (IV) оксидом та цеолітом HY методом осадження та досліджено їх фізико-хімічні властивості. Методами рентгенівської дифракції доведено, що цинк (II) оксид у всіх зразках композитів кристалізується у формі вюрциту гексагональної сингонії, розмір кристалітів якого коливається від 16 до 26 нм; а визначений люмінесцентним елементним аналізом хімічний склад композитів підтверджує їх розрахунковий склад.

3. Встановлено розміри часточок композитів на основі цинк (II) оксиду та досліджено їх морфологію: середній розмір часточок композитів визначений методом динамічного розсіювання світла знаходиться в діапазоні від 180 нм до 200 нм, результати скануючої електронної мікроскопії свідчать, що фотокаталізатори складаються з агломератів окремих часточок композитів.

4. Виявлено, що найменша ширина забороненої зони та найдрібніший розмір часточок характерні композиту з рівним співвідношенням ZnO до TiO_2, який проявляє найвищу фотокаталітичну активність під дією ультрафіолетового світла до катіонних і аніонних барвників. Найбільшу фотокаталітичну активність під дією видимого світла показує композит з найменшим вмістом ZnO, що пояснюється найнижчими значеннями його дзета-потенціалу та вмісту основних центрів Бренстета на його поверхні

5. Висока фотокаталітична активність спостерігалась у всіх композитів з титан (IV) оксидом, навіть за низьких їх доз (менше 0,7 г/дм^3), особливо до барвників катіонного типу, що пояснюється кислотно-основними властивостями поверхні синтезованих композитів.

6. Показано, на прикладі конго червоного навіть за високої його концентрації (до 50 мг/мд^3) і в ультрафіолетовому, і видимому світлі, що композит ZnO з

цеолітом проявляє більш високу фотокаталітичну активність по відношенню до аніонних барвників, ніж дл катіонних.

5. Експериментально показано багаторазове використання усіх композитів, навіть без регенерації, в процесах фотокаталітичної деградації органічних барвників в циркуляційному режимі. Спостерігається повне відновлення фотокаталітичної активності композитів цинк (II) оксиду з титан (IV) оксидом після регенерації шляхом прожарювання за температури 500°C, що відкриває реальні перспективи їх практичного використання.

6. Розроблено принципову схему синтезу композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду продуктивністю 150 кг/добу та доведено її економічну доцільність (рентабельність 35%, повернення капіталовкладень 1,6 року).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review / S. Dixit et al. *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 87. P. 39-49. URL: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.017
2. Zaharia C., Suteu D., Puzyn T. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update. *InTech.* 2012. P. 55-86.
3. Commission Decision of 9 December 2014 establishing the ecological criteria for the award of the EU Ecolabel for rinse-off cosmetic products (notified under document C(2014) 9302). *Focus on Surfactants*. 2015. Vol. 2015, no. 2. P. 6. URL: https://doi.org/10.1016/s1351-4210(15)30019-6
4. Gallidabino M., Weyermann C., Marquis R. Differentiation of blue ballpoint pen inks by positive and negative mode LDI-MS. *Forensic Science International*. 2011. Vol. 204, no. 1-3. P. 169-178. URL: https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2010.05.027
5. Oplatowska-Stachowiak M., Elliott C. T. Food colors: Existing and emerging food safety concerns. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2016. Vol. 57, no. 3. P. 524-548. URL: https://doi.org/10.1080/10408398.2014.889652
6. Tripathi M., Khanna S. K., Das M. Surveillance on use of synthetic colours in eatables vis a vis Prevention of Food Adulteration Act of India. Food Control. 2007. Vol. 18, no. 3. P. 211-219. URL: https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.09.016
7. Simultaneous determination of eight illegal dyes in chili products by liquid chromatography–tandem mass spectrometry / J. Li et al. *Journal of Chromatography B.* 2013. Vol. 942-943. P. 46–52. URL: https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.10.010
8. Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 717. P. 137222. URL: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222

9. Dyes and Pigments: Their Structure and Properties / A. Gürses et al. SpringerBriefs in Molecular Science. *Cham,* 2016. P. 13-29. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_2
10. Guerra E., Llompart M., Garcia-Jares C. Analysis of Dyes in Cosmetics: Challenges and Recent Developments. *Cosmetics*. 2018. Vol. 5, no. 3. P. 47. URL: https://doi.org/10.3390/cosmetics5030047
11. Organic Colouring Agents in the Pharmaceutical Industry / M. Šuleková et al. Folia Veterinaria. 2017. Vol. 61, no. 3. P. 32-46. URL: https://doi.org/10.1515/fv-2017-0025
12. Cyanine dyes as contrast agents for near-infrared imaging in vivo: acute tolerance, pharmacokinetics, and fluorescence imaging / B. Ebert et al. *Journal of Biomedical Optics.* 2011. Vol. 16, no. 6. P. 066003. URL: https://doi.org/10.1117/1.3585678
13. Farah M. E., Maia M., Rodrigues E. B. Dyes in Ocular Surgery: Principles for Use in Chromovitrectomy. *American Journal of Ophthalmology*. 2009. Vol. 148, no. 3. P. 332-340.e1. URL: https://doi.org/10.1016/j.ajo.2009.04.003
14. The colourful history of malachite green: from ancient Egypt to modern surgery / S. M. Susarla et al. *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. 2017. Vol. 46, no. 3. P. 401-403. URL: https://doi.org/10.1016/j.ijom.2016.09.022
15. Katheresan V., Kansedo J., Lau S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2018. Vol. 6, no. 4. P. 4676-4697. URL: https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060
16. Kant R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*. 2012. Vol. 04, no. 01. P. 22-26. URL: https://doi.org/10.4236/ns.2012.41004
17. Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater / E. Eriksson et al. *Water SA.* 2003. Vol. 29, no. 2. URL: https://doi.org/10.4314/wsa.v29i2.4848

18. Kümmerer K. Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources*. 2010. Vol. 35, no. 1. P. 57-75. URL: https://doi.org/10.1146/annurev-environ-052809-161223

19. Katheresan V., Kansedo J., Lau S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical* Engineering. 2018. Vol. 6, no. 4. P. 4676-4697. URL: https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060

20. Adel M., Dadar M., Oliveri Conti G. Antibiotics and malachite green residues in farmed rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) from the Iranian markets: A risk assessment. *International Journal of Food Properties*. 2016. Vol. 20, no. 2. P. 402-408. URL: https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1163577

21. Dye residues in aquaculture products: Targeted and metabolomics mass spectrometric approaches to track their abuse / E. Dubreil et al. *Food Chemistry*. 2019. Vol. 294. P. 355-367. URL: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.056

22. Tincher W. Survey of the Coosa Basin for Organic Contaminants From Carpet Processing. Atlanta, USA : *School of Textile Engineering Georgia Institute of Technology*,, 1978. 85 p.

23. Toxic textile dyes accumulate in wild European eel Anguilla anguilla / C. Belpaire et al. *Chemosphere*. 2015. Vol. 138. P. 784-791. URL: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.007

24. Determination of malachite green and crystal violet in environmental water using temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography / Z. Zhang et al. *Anal. Methods*. 2012. Vol. 4, no. 2. P. 429-433. URL: https://doi.org/10.1039/c2ay05665h

25. Ricking M., Schwarzbauer J., Apel P. Malachite green in suspended particulate matter and surface sediments in Germany. Berlin, Germany : *Federal Environment Agency*, 2013.

26. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes / P. A. Carneiro et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 174, no. 1-3. P. 694-699. URL: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.106
27. Zhou Q. Chemical Pollution and Transport of Organic Dyes in Water–Soil–Crop Systems of the Chinese Coast. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2001. Vol. 66, no. 6. P. 0784-0793. URL: https://doi.org/10.1007/s00128-001-0077-z
28. Gao Y., Yang B., Wang Q. Biodegradation and Decolorization of Dye Wastewater: A Review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018. Vol. 178. P. 012013. URL: https://doi.org/10.1088/1755-1315/178/1/012013
29. Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation based hybrid techniques / M. M. Gore et al. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014. Vol. 21, no. 3. P. 1075-1082. URL: https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.11.015
30. Shafiq I. et al. The effect of crystal facets and induced porosity on the performance of monoclinic BiVO4 for the enhanced visible-light driven photocatalytic abatement of methylene blue / *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7 (4). P. 103265.
31. Azam K. et al. Development of recoverable magnetic mesoporous carbon adsorbent for removal of methyl blue and methyl orange from wastewater / *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8 (5). P. 104220.
32. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method / R. Rashid et al. *Environmental Science and Pollution Research.* 2021. Vol. 28, no. 8. P. 9050-9066. URL: https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x
33. Synergistic effect of NS co-doped TiO_2 adsorbent for removal of cationic dyes / R. Rashid et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, no. 4. P. 105480. URL: https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105480

34. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater / M. Shabir et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022. URL: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.013
35. Ecofriendly biodegradation and detoxification of Reactive Red 2 textile dye by newly isolated Pseudomonas sp. SUK1 / D. C. Kalyani et al. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 163, no. 2-3. P. 735-742. URL: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.020
36. Tehrani-Bagha A. R., Mahmoodi N. M., Menger F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination.* 2010. Vol. 260, no. 1-3. P. 34-38. URL: https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.004
37. Öğütveren Ü.B., Koparal S. Decomposition of phenol and chlorophenols by means of electrochemical oxidation / *J. Environ. Sci. Health – Toxic/Hazard*. Subst. Environ. Eng. 1994. Vol. 29, no. 1. P. 1-16.
38. Shafiq I. et al. Systematic assessment of visible-light-driven microspherical V_2O_5 photocatalyst for the removal of hazardous organosulfur compounds from diesel / *Nanomaterials*. 2021. Vol.11, no.11. P. 2908.
39. Shafiq I. et al. Development of hierarchically porous $LaVO_4$ for efficient visible-light-driven photocatalytic desulfurization of diesel / *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 420. P. 130529.
40. KIT-6 induced mesostructured TiO_2 for photocatalytic degradation of methyl blue / Z. Siraj et al. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. URL: https://doi.org/10.1007/s11356-021-14442-z
41. Adhikari S., Sarkar D., Madras G. Highly efficient WO_3–ZnO mixed oxides for photocatalysis. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, no. 16. P. 11895-11904. URL: https://doi.org/10.1039/c4ra13210f
42. Ultrafast piezo-photocatalytic degradation of organic pollutions by Ag_2O/tetrapod-ZnO nanostructures under ultrasonic/UV exposure / C. Sun et al. *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, no. 90. P. 87446–87453. URL: https://doi.org/10.1039/c6ra13464e

43. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO / K. Qi et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 727. P. 792-820. URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142
44. Li Z., Jin D., Wang Z. ZnO/CdSe-diethylenetriamine nanocomposite as a step-scheme photocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 529. P. 147071. URL: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147071
45. Goktas S., Goktas A. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 863. P. 158734. URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734
46. Pirhashemi M., Habibi-Yangjeh A. Facile fabrication of novel $ZnO/CoMoO_4$ nanocomposites: Highly efficient visible-light-responsive photocatalysts in degradations of different contaminants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018. Vol. 363. P. 31-43. URL: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.05.027
47. Magnetically separable nanocomposites based on ZnO and their applications in photocatalytic processes: A review / M. Shekofteh-Gohari et al. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2018. Vol. 48, no. 10-12. P. 806-857. URL: https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1487227
48. Efficient dye degradation strategies using green synthesized ZnO-based nanoplatforms: A review / V. Batra et al. *Applied Surface Science Advances*. 2022. Vol. 11. P. 100314. URL: https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100314
49. Ghosh A., Nayak A. K., Pal A. Nano-Particle-Mediated Wastewater Treatment: a Review. *Current Pollution Reports*. 2016. Vol. 3, no. 1. P. 17-30. URL: https://doi.org/10.1007/s40726-016-0045-1
50. Enhanced photocatalytic degradation of water pollutants using bio-green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) / S. Vasantharaj et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, no. 4. P. 105772. URL: https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105772

51. Recent advances in metal oxide photocatalysts for photocatalytic degradation of organic pollutants: a review on photocatalysts modification strategies / R. S. R. Mohd Zaki et al. *Materials today: proceedings*. 2023. URL: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.102

52. Photocatalytic degradation of microcystin-LR by modified TiO_2 photocatalysis: A review / X. He et al. *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 743. P. 140694. URL: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140694

53. ZnO based nanomaterials for photocatalytic degradation of aqueous pharmaceutical waste solutions – A contemporary review /S. Majumder et al. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2020. Vol. 14. P. 100386. URL: https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100386

54. Khasawneh O. F. S., Palaniandy P. Removal of organic pollutants from water by Fe_2O_3/TiO_2 based photocatalytic degradation: A review. *Environmental Technology & Innovation.* 2021. Vol. 21. P. 101230.

55. Recent intensification strategies of SnO2-based photocatalysts: A review / C. Sun et al. *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 427. P. 131564. URL: https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131564

56. Folawewo A. D., Bala M. D. Nanocomposite Zinc Oxide-Based Photocatalysts: Recent Developments in Their Use for the Treatment of Dye-Polluted Wastewater. *Water*. 2022. Vol. 14, no. 23. P. 3899. URL: https://doi.org/10.3390/w14233899

57. Carbon quantum dots supported zinc oxide (ZnO/CQDs) efficient photocatalyst for organic pollutant degradation – A systematic review / M. Shalahuddin Al Ja'farawy et al. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2022. Vol. 18. P. 100681. URL: https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100681

58. Incorporation of N–ZnO/CdS/Graphene oxide composite photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light / P. Huo et al. *Journal of Alloys and Compounds.* 2016. Vol. 670. P. 198–209. URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.247

59. Interfaces of graphitic carbon nitride-based composite photocatalysts / A. Zhu et al. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2020. Vol. 7, no. 23. P. 4754–4793. URL: https://doi.org/10.1039/d0qi01026j
60. Huo P., Zhou M., Tang Y., Liu X., Ma C., Yu L., Yan Y. Incorporation of N–ZnO/CdS/Graphene oxide composite photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light. J. Alloys and Compounds. 2016. Vol. 670. P. 198-209. URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.247
61. Maity J., Roy D., Bala T. Template-free synthesis of hexagonal ZnO disk and ZnO–Ag composite as potential photocatalyst. *Hybrid Advances*. 2023. P. 100055. URL: https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100055
62. Modification engineering of TiO_2-based nanoheterojunction photocatalysts / Y. Zhao et al. *Chemosphere*. 2023. P. 140595. URL: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140595
63. Hierarchical ZnO-TiO_2 nanoheterojunction: A strategy driven approach to boost the photocatalytic performance through the synergy of improved surface area and interfacial charge transport / A. Das et al. *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 534. P. 147321. URL: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147321
64. Correlation of proliferation, TGF-β3 promoter methylation, and Smad signaling in MEPM cells during the development of ATRA-induced cleft palate / X. Liu та ін. *Reproductive Toxicology*. 2016. Т. 61. С. 1-9. URL: https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2016.02.010
65. Senapati S., Srivastava S. K., Singh S. B. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of magnetically separable hexagonal Ni/ZnO nanostructure. *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, no. 20. P. 6604. URL: https://doi.org/10.1039/c2nr31831h
66. Novel cubic heterojunction Fe_2O_3/ZnO composite for the photocatalyst application / P. Hemnil et al. *Materials today: proceedings*. 2022. URL: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.010
67. Green synthesis of CuO/Fe_2O_3/ZnO ternary composite photocatalyst using grape extract for enhanced photodegradation of environmental organic pollutant / P.

Jansanthea et al. *Chemosphere*. 2024. P. 141212. URL: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141212

68. Growth and electrochemical properties of CuO nanowires-ZnO microrods composite / N. Shakti et al. Hybrid Advances. 2024. Vol. 5. P. 100124. URL: https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100124
69. Enhanced antibacterial efficacies, corrosion resistance, and cytocompatibility of ZnO/CuO composite coatings through designed sputtering orders / G. Zhang et al. *Applied Surface Science.* 2023. P. 157724. URL: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157724
70. Au nanoparticles decorated ZnO/$ZnFe_2O_4$ composite SERS-active substrate for melamine detection / M. Tiwari et al. Talanta. 2022. Vol. 236. P. 122819. URL: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122819
71. Piezotronic Effect Enhanced Photocatalysis in Strained Anisotropic ZnO/TiO_2 Nanoplatelets via Thermal Stress / L. Wang et al. *ACS Nano*. 2016. Vol. 10, no. 2. P. 2636-2643. URL: https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07678
72. Enhanced photoelectrochemical performance and photocatalytic activity of ZnO/TiO_2 nanostructures fabricated by an electrostatically modified electrospinning / P. G. Ramos et al. Applied Surface Science. 2017. Vol. 426. P. 844-851. URL: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.218
73. Recent developments and challenges in zeolite-based composite photocatalysts for environmental applications / G. Hu et al. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 417. P. 129209. URL: https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129209
74. ZnO supported on zeolites: Photocatalyst design, microporosity and properties / V. R. Batistela et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. Vol. 513. P. 20-27. URL: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.023
75. ZnO/$ZnFe_2O_4$/Zeolite Composite Catalyst for Peroxymonosulfate Oxidation and Photocatalysis / T. Hu et al. Materials Letters. 2022. P. 133310. URL: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133310

76. One-step synthesis of ZIF-8/ZnO composites based on coordination defect strategy and its derivatives for photocatalysis / H.-b. Zheng et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 838. P. 155219. URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155219
77. ZnO supported on zeolites: Photocatalyst design, microporosity and properties / V. R. Batistela et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. Vol. 513. P. 20-27. URL: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.023
78. ZnO Clusters Encapsulated inside Micropores of Zeolites Studied by UV Raman and Laser-Induced Luminescence Spectroscopies / J. Chen et al. *The Journal of Physical Chemistry B.* 2004. Vol. 108, no. 34. P. 12669-12676. URL: https://doi.org/10.1021/jp048746x
79. Efficacy of Rhodamine Light in the Treatment of Superficial Vascular Lesions of the Face / P. Campolmi et al. *Medical Principles and Practice*. 2016. Vol. 25, no. 5. P. 477-482. URL: https://doi.org/10.1159/000446987
80. Yang G., Zhang G., Wang H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. *Water Research*. 2015. Vol. 78. P. 60-73. URL: https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.002
81. Green routes towards industrial textile dyeing: A laccase based approach / C. Pezzella et al. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2016. Vol. 134. P. 274-279. URL: https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2016.11.016
82. Efficacy of Rhodamine Light in the Treatment of Superficial Vascular Lesions of the Face / P. Campolmi et al. *Medical Principles and Practice*. 2016. Vol. 25, no. 5. P. 477-482. URL: https://doi.org/10.1159/000446987
83. Пат. на корисну модель 147092 Україна, МПК (2020.01) C01G 9/02. «Спосіб отримання фотокаталізатора цинк(II) оксиду осадженням» [Текст] / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М., Кримець Г.В.; заявник і патентовласник Нац. техн. ун-т України «КПІ». – U 2020 07913; заявл. 11.12.2020; опубл. 07.04.2021, Бюл. №14, 2021. – 4 с.: іл.

84. Ivanenko I., Hutsul K., Krymets G. The precipitation synthesis of zinc (II) oxide for photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes. *Applied Nanoscience.* 2021. URL: https://doi.org/10.1007/s13204-021-01694-x
85. Ivanenko I., Hutsul K., Fedenko Y. Nanocomposite TiO_2-ZnO for Dyes Photocatalytic Degradation. *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Odessa, Ukraine, 5–11 September 2021. 2021. URL: https://doi.org/10.1109/nap51885.2021.9568504
86. Hutsul K., Ivanenko I., Patrylak L., Pertko O., Kamenskyh D. ZnO/Zeolite composite photocatalyst for dyes degradation, *Applied Nanoscience*, 2023. Vol. 13(12). P. 7601-7609. https://doi.org/10.1007/s13204-023-02950-y.
87. Hutsul K., Ivanenko I. Photocatalalytic activity of ZnO/TiO_2 composites in circulating conditions, *Water and Water Purification Technologies*. *Scientific and Technical News*, 2023. Vol. 36(2). P. 10-17. URL: https://doi.org/10.20535/2218-930022023300601
88. Hutsul K., Stepanova A., Byts O., Ivanenko I. Photocatalytic activity of ZnO under near-real conditions, *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 62(P15). P. 7654–7659. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.484
89. Minakova T. S. Adsorbtsionnye protsessy na poverkhnost itverdykh tel. *Tomsk, Izd-vo Tom. un-ta Publ.* 2007. Vol. 5. P. 284-286.
90. Hutsul K., Ivanenko I., Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO/TiO_2 Composite, *ECS Transactions*. 2022. Vol. 107(1). P. 16699–16706. https://doi.org/10.1149/10701.16699ecst
91. Minakova T. S. Adsorbtsionnye protsessy na poverkhnost itverdykh tel. *Tomsk, Izd-vo Tom. un-ta Publ.* 2007. Vol. 5. P. 284-286.
92. Speight J. Lange's Handbook of Chemistry, 70th Anniversary Edition (Lange's Handbook of Chemistry). McGraw-Hill Professional, 2004. 1000 p.
93. Samsonov G. V. Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements. Springer, 2012. 958 p.

94. Підлісна О.А., Тюленєва Ю.В.Розроблення стартап-проекту: Практикум. *Навч. посіб. Для студ. спеціальності 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» та спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».* 2019. С. 46.

95. Підлісної О.А., Янкового В.В. Основи виробничого підприємництва. *Навчальний посібник*. К.: ІВЦ «Вдавництво Політехніка», НТУУ «КПІ». 2010. С. 278.

ДОДАТОК А

Акт випробувань

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Голова правління
ПАТ «Лубнифарм»
_______________Кравченко І.В.
листопада 2023 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ
зразка фотокаталізатора цинк (II) оксиду для очищення стічних вод фармацевтичного підприємства

Ми, що нижче підписалися, доцент кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології, канд. хім. наук, доцент Іваненко І.М., студентка 3 курсу ОС Доктор філософії Гуцул Х.Р. та студент 2 курсу ОС Магістр Кліменков О.М. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», а також інженер з охорони навколишнього середовища Назаренко М.М. від ПАТ «Лубнифарм» склали цей акт в тому, що було проведено впровадження зразка фотокаталізатора цинк (II) оксид масою 0,5 кг для очищення фармацевтичних стоків з вихідним вмістом фенолів на рівні C_0=8,2 мг/дм^3.

Фотокаталітична деструкція фенолів відбувалась в проточній пілотній установці, де технологічна стічна вода змішувалась з дослідним зразком фотокаталізатора в реакторі з мішалкою, який опромінювався ультрафіолетовою лампою потужністю 24 Ватт. Контактування очищуваної води з фотокаталізатором відбувалось протягом 15, 20, 25 та 30 хвилин, після чого визначався залишковий вміст фенолів ($C_{зал}$, мг/дм^3), представлений в табл. 1. За даною схемою було оброблено 0,5 м^3 стічної води.

Табл. 1. Характеристики технологічної води

Тривалість ультрафіолетової обробки, хв.	C_0, мг/дм^3	$C_{зал}$, мг/дм^3
15	8,2	0,8
20	8,2	0,5
25	8,2	0,2
30	8,2	0,1

Як показали результати випробування дослідного зразка фотокаталізатора цинк (II) оксид, залишковий вміст фенолів в очищуваній воді вже після 15 хвилин обробки не перевищував норм, що допускаються для скидів в каналізацію. Після опромінення ультрафіолетом у присутності досліджуваного зразка фотокаталізатора протягом 30 хвилин залишковий вміст фенолів складав 0,1 мг/дм^3.

Висновок: вважати дослідний зразок фотокаталізатора цинк (II) оксид впровадженим в умовах, максимально наближених до виробничих, і як такий, що може бути рекомендований до розширеного випробування та впровадження в технологічних схемах очищення стічних вод фармацевтичного походження.

Від ПАТ «Лубнифарм»

_______________ М.М. Назаренко
_______________ І.В. Кравченко

Від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

_______________ І.М. Іваненко
_______________ Х.Р. Гуцул
_______________ О.М. Кліменков

ДОДАТОК Б
Акт впровадження

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Голова методичної комісії ХТФ
Доцент, канд. тех. наук
Ольга САНГІНОВА
________ «15» 02 2021 р.

«ПОГОДЖЕНО»
В.о. Декана ХТФ
Професор, д.т.н.
Ольга ЛІНЮЧЕВА
________ «02» 03 2021 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛІЗАТОРУ ОКСИДУ ЦИНКУ»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота **«Синтез фотокаталізатору оксиду цинку»**, розроблена при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи №2307п доцентом кафедри ТНР, В та ЗХТ, к.х.н. Іваненко Іриною Миколаївною та студенткою Гуцул Христиною Ростиславівною, повністю забезпечена, як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Інноваційні адсорбційні і каталітичні технології» для магістрів 1-го р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Розробники:
доцент, к.х.н — Ірина ІВАНЕНКО
студентка — Христина ГУЦУЛ

Члени методичної комісії кафедри ТНР, В та ЗХТ:
доцент, к.х.н. — Ірина ІВАНЕНКО

Секретар кафедри ТНР, В та ЗХТ — Тетяна ОБУШЕНКО

В.о. зав. кафедри ТНР, В та ЗХТ
доцент, к.т.н. — Наталія ТОЛСТОПАЛОВА

«ЗАТВЕРДЖУЮ»	«ПОГОДЖЕНО»
Голова методичної комісії ХТФ	В.о. Декана ХТФ
Доцент, канд. тех. наук	Професор, д.т.н.
Ольга САНГІНОВА	Ольга ЛІНЮЧЕВА
О. Сан «15» 01 2021 р.	«03» 03 2021 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ АДСОРБЕНТІВ»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота **«Кислотно-основні властивості поверхні адсорбентів»**, розроблена при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи №2307п доцентом кафедри ТНР, В та ЗХТ, к.х.н. Іваненко Іриною Миколаївною та студенткою Гуцул Христиною Ростиславівною, повністю забезпечена, як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Інноваційні адсорбційні і каталітичні технології» для магістрів 1-го р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Розробники:

доцент, к.х.н — Ірина ІВАНЕНКО

студентка — Христина ГУЦУЛ

Члени методичної комісії кафедри ТНР, В та ЗХТ:

доцент, к.х.н. — Ірина ІВАНЕНКО

Секретар кафедри ТНР, В та ЗХТ — Тетяна ОБУШЕНКО

В.о. зав. кафедри ТНР, В та ЗХТ

доцент, к.т.н. — Наталія ТОЛСТОПАЛОВА

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Голова методичної комісії ХТФ
Доцент, канд. тех. наук
Ольга САНГІНОВА
________ «15» 02 ______2021 р.

«ПОГОДЖЕНО»
В.о. Декана ХТФ
Професор, д.т.н.
Ольга ЛІНЮЧЕВА
________ «02» 03 ______2021 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

«ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ РОЗКЛАДАННЯ БАРВНИКІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ЦИНК (II) ОКСИДУ»

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота **«Фотокаталітичне розкладання барвників за допомогою цинк (II) оксиду»**, розроблена при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи №2307п доцентом кафедри ТНР, В та ЗХТ, к.х.н. Іваненко Іриною Миколаївною та студенткою Гуцул Христиною Ростиславівною, повністю забезпечена, як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в рамках лабораторного практикуму кредитного модулю «Інноваційні адсорбційні і каталітичні технології» для магістрів 1-го р.н. ХТФ, спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Розробники:
доцент, к.х.н — Ірина ІВАНЕНКО
студентка — Христина ГУЦУЛ

Члени методичної комісії кафедри ТНР, В та ЗХТ:
доцент, к.х.н. — Ірина ІВАНЕНКО

Секретар кафедри ТНР, В та ЗХТ — Тетяна ОБУШЕНКО

В.о. зав. кафедри ТНР, В та ЗХТ
доцент, к.т.н. — Наталія ТОЛСТОПАЛОВА