

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

"На правах рукопису"
УДК _____

«До захисту допущено»
в.о.завідувача кафедри
Толстопалова Н.М.

(підпис)
“ ” _____ 201_ р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

на тему: Фотокаталітична деградація цукрів та органічних кислот на TiO_2

Студент групи ХН –32м Власенко Жанна Юріївна

(підпис)

Науковий керівник к.т.н., доц. Донцова Т.А.

(підпис)

Консультанти:

Охорона праці та безпека

в надзвичайних ситуаціях к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.

(підпис)

Рецензент _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

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

Студент _____
(підпис)

Київ – 2015

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”

Факультет хіміко-технологічний

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр

Напрямок підготовки 6.051301 Хімічна технологія

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

ЗАТВЕРДЖУЮ

в.о.завідувача кафедри

Толстопалова Н.М. _____
“___” _____ 201__ р.

З А В Д А Н Н Я

НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Фотокаталітична деградація цукрів та органічних кислот на TiO_2

Науковий керівник к.т.н., доц. Донцова Т.А.,

затверджені наказом по університету від “___” _____ 201__ року №___

2. Строк подання студентом дисертації 9 червня 2015 р.

3. Об'єкт дослідження TiO_2 (рутил та анатаз) промислового виробництва, TiO_2 допований фтором, модельні розчини глюкози та аскорбінової кислоти, модельний розчин Фероплекту, реальні стічні води фармацевтичних підприємств.

4. Предмет дослідження: дослідження гетерогенно-фотокаталітичного розкладання модельних та реальних вод фармацевтичних виробництв.

5. Перелік питань, які потрібно розробити: встановити закономірності видалення цукрів та органічних кислот в модельних розчинах гетерогенним фотокаталізом, дослідити ефективність фотокаталітичної деградації реальних стічних вод фармацевтичного підприємства.

6. Перелік ілюстративного матеріалу презентація: предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.
7. Перелік публікацій: п'ять тез доповіді на міжнародних конференціях
8. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці	к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.		

7. Дата видачі завдання 01 лютого 2015 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Отримання завдання, розробка плану роботи		
2	Проведення літературного огляду в напрямку досліджень		
3	Складання плану лабораторних досліджень		
4	Вивчення властивостей каталізаторів, їх поверхневої будови		
5	Дослідження умов проведення експерименту: підбір оптимального рН середовища, дози фотокаталізатору.		
6	Дослідження процесу вилучення аскорбінової кислоти та глюкози з модельних розчинів на різних фотокаталізаторах.		
7	Дослідження вилучення органічних речовин з реальних стічних вод та модельного розчину Фероплекту.		
8	Встановлення кінетики фотокаталізу, проведення процесу при підвищеній температурі		
9	Оформлення та підготовка магістерської дисертації для захисту.		
10	Підготовка доповіді та презентації		

Студент _____
(підпис) (прізвище та ініціали)

Науковий керівник роботи _____
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка 81 с., 31 рис., 4 табл., 2 додатки, 36 посилань.

Об'єкт дослідження – модельні розчини глюкози та аскорбінової кислоти, модельний розчин фероплекту, реальні стічні води фармацевтичних підприємств, TiO_2 (рутил і анатаз) промислового виробництва, TiO_2 , допований фтором (синтезований на кафедрі ТНР та ЗХТ).

Предмет дослідження – вивчення ефективності сукупної дії різних зразків фотокаталізатора та ультрафіолетового випромінювання на розчини полютантів фармацевтичного походження.

Мета роботи полягає у встановленні закономірностей видалення цукрів та органічних кислот в модельних водних розчинах гетерогенним фотокаталізом; необхідно дослідити ефективність фотокаталітичної деградації реальних стічних вод фармацевтичного виробництва.

В процесі дослідження використовувались спектрофотометричні методи (дослідження як в видимій, так і в інфрачервоній області).

Досліджено закономірності видалення аскорбінової кислоти та глюкози гетерогенним фотокаталізом, обрано оптимальні умови процесу. Встановлено зв'язок між поверхневою будовою фотокаталізатора та його властивостями, обрано найефективніший фотокаталізатор.

Вперше досліджено кінетику видалення аскорбінової кислоти та глюкози та встановлено імовірний механізм фотокаталітичної деструкції аскорбінової кислоти з модельного розчину.

Метод фотокаталітичної деструкції може бути застосований в процесах водоочищення як на локальних станціях, що знаходяться в межах підприємств, лікарнях, так і на загальноміських водоочисних станціях.

ФОТОКАТАЛІЗ, РУТИЛ, АНАТАЗ, ГЛЮКОЗА, АСКОРБІНОВА КИСЛОТА, ФЕРОПЛЕКТ, ІЧ – СПЕКТРОСКОПІЯ, КІНЕТИКА

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка 81 с., 31 рис., 4 табл., 2 приложения, 36 ссылок.

Объект исследования - модельные растворы глюкозы и аскорбиновой кислоты, модельный раствор Фероплекта, реальные сточные воды фармацевтических предприятий, TiO_2 (рутил и анатаз) промышленного производства, TiO_2 допированный фтором (синтезированный на кафедре ТНВ и ОХТ).

Предмет исследования - изучение эффективности совокупного действия различных образцов фотокатализатора и ультрафиолетового излучения на растворы поллютантов фармацевтического происхождения.

Цель работы заключается в установлении закономерностей удаления сахаров и органических кислот в модельных водных растворах гетерогенным фотокатализом; необходимо исследовать эффективность фотокаталитической деградации реальных сточных вод фармацевтического производства.

В процессе исследования использовались спектрофотометрические методы (исследование как в видимой, так и в инфракрасной области).

Исследованы закономерности удаления аскорбиновой кислоты и глюкозы гетерогенным фотокатализом, оптимальные условия проведения процесса. Установлена связь между поверхностным строением фотокатализатора и его свойствами, выбран эффективный фотокатализатор.

Впервые исследована кинетика удаления аскорбиновой кислоты и глюкозы и установлено вероятный механизм фотокаталитической деструкции аскорбиновой кислоты из модельного раствора.

Метод фотокаталитической деструкции может быть применен в процессах водоочистки как на локальных станциях, находящихся в пределах предприятий, больницах, так и на общегородских водоочистных станциях.

ФОТОКАТАЛИЗ, РУТИЛ, АНАТАЗ, ГЛЮКОЗА, АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА, ФЕРОПЛЕКТ, ИК - СПЕКТРОСКОПИЯ, КИНЕТИКА.

ABSTRACT

Explanatory note 81 p., 31 fig., 4 tab., 2 applications, 36 references.

Object of research - model solutions of glucose and ascorbic acid, model solution of Feroplekt, real wastewater from pharmaceutical companies, TiO_2 (rutile and anatase) of industrial production, TiO_2 doped with fluoride (synthesized at the Department of TIC and GCT).

Subject of research - study of combined action effectiveness on different photocatalyst samples and ultraviolet radiation on solutions of pollutants from pharmaceutical origin.

Objective is to establish patterns of removing sugars and organic acids in aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis; monitor the efficiency of photocatalytic degradation of real wastewater from pharmaceutical production.

Spectrophotometric methods (both in the visible and in the infrared region) were used in research.

The regularity of ascorbic acid and glucose removing by heterogeneous photocatalysis was found, selected optimal process conditions. Was found the relationship between surface structure of photocatalyst and its properties, the most efficient photocatalyst has been selected.

For the first time kinetics and likely mechanism of removing ascorbic acid and glucose by photocatalytic degradation was found.

Photocatalytic degradation method can be used in water purification processes on local stations that are within enterprises, hospitals, and the wide water treatment plants.

PHOTOCATALYSIS, RUTILE, ANATASE, GLUCOSE, ASCORBIC ACID, FEROPLEKT, IR - SPEKTROSKOPY, KINETICS.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ УКРАЇНИ	11
1.1 Основні забрудники фармацевтичних підприємств	12
1.2 Методи знешкодження стічних вод фармацевтичної промисловості	13
1.3 Фотокаталітична деградація фармацевтичних стоків	17
1.3.1 Адсорбція як визначальний фактор фотокаталізу	19
1.3.1 Фактори, що впливають на ефективність фотокаталізу.....	20
1.3.1 Характеристика каталізаторів.....	23
1.3.2 Механізм фотокаталітичної деструкції органічних поллютантів	26
2 ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	32
2.1 Об'єкти дослідження	32
2.2 Методики дослідження	35
2.2.1 Методика визначення точки нульового заряду.....	35
2.2.1 Методика визначення сорбційних властивостей фотокаталізатора	35
2.2.1 Методика визначення вмісту аскорбінової кислоти.....	36
2.2.1 Методика визначення вмісту глюкози	36
2.2.1 Методика для визначення хімічного споживання кисню	37
2.2.1 Методика визначення вмісту заліза	37
2.3 Методи дослідження	38
2.3.1 Інфрачервона спектроскопія	38
2.3.2 Спектрофотометрія	39
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	40

4.1 Охорона праці	40
4.1.1.1 Повітря робочої зони	40
4.1.1.3 Захист від шуму та вібрації	45
4.1.1.5 Електробезпека	46
4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях	48
4.2.3 Аналіз небезпеки об'єкта	51
ВИСНОВКИ.....	54
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	55
ДОДАТКИ.....	59

ВСТУП

Присутність в стічних водах фармацевтичних препаратів та засобів особистої гігієни вперше було виявлено в 60-х роках минулого століття. І з кожним роком занепокоєння громадськості у зв'язку із забрудненням води фармацевтичними субстанціями тільки зростає. Дослідження показали, що понад 80% найбільших водних артерій містять різноманітні органічні забруднення, в т.ч. засоби особистої гігієни та фармпрепарати. Медикаменти в незначних кількостях містяться всюди в навколишньому середовищі. А їх стійкість до хімічного і мікробіологічного розкладання має синергетичний ефект і досі не вивчена до кінця, що також викликає тривогу [1].

Існує велика кількість шляхів, якими фармацевтичні препарати надходять у поверхневі води. Основними з них є: стічні води фармацевтичних заводів, міські очисні споруди, лікарні та звалища. На сьогоднішній день найкраще вивчено процес надходження медикаментів в навколишнє середовище через муніципальні очисні споруди. Разом з фекаліями пацієнтів, що приймають медичні препарати, в господарсько-побутові стічні води потрапляють незмінні або тільки лише злегка трансформовані активні фармацевтичні субстанції (АФС), пов'язані з полярними молекулами[2].

Виробничі стічні води фармацевтичних виробництв можуть містити органічні розчинники, каталізатори, добавки, субпродукти, сировину й активні фармацевтичні субстанції, що представляє серйозні труднощі для їх обробки. Через те, що в стічних водах містяться токсичні й стійкі до розкладання речовини, ступінь видалення ХСК на очисних спорудах фармацевтичних виробництв значно нижче, ніж в інших галузях. З літератури відомо, що до половини всіх стічних вод фармацевтичних підприємств у всьому світі скидається в навколишнє середовище без очищення[2].

На даний час в Україні працює велика кількість фармацевтичних підприємств, показники стічних вод яких не відповідають вимогам ГДК. Дана робота є актуальною, оскільки є підґрунтям для створення локальних очисних

станцій та дозволяє розробити спосіб очищення стічних вод за допомогою гетерогенного фотокаталізу.

В процесі роботи необхідно вирішити наступні завдання:

- встановити хімію поверхні зразків TiO_2 ІЧ-спектроскопією та потенціометричним титруванням;
- дослідити адсорбційні та фотокаталітичні властивості зразків TiO_2 ;
- виявити вплив дози каталізатору, рН розчину та вихідної концентрації органічних поллютантів на їх адсорбційне і фотокаталітичне вилучення;
- дослідити кінетику видалення органічних поллютантів та виявити механізми їх вилучення.

Метою даної роботи є встановлення закономірностей видалення цукрів та органічних кислот з модельних водних розчинів гетерогенним фотокаталізом; дослідження ефективності фотокаталітичної деградації реальних стічних вод фармацевтичного виробництва.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ЗНЕШКОДЖЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ УКРАЇНИ

Поява медикаментів недостатньої якості внаслідок недосконалості системи забезпечення якості, їх нераціональне використання тощо спричиняють утворення фармацевтичних відходів.

Стрімкий розвиток фармацевтичної галузі в останні роки також створює потенційну можливість та призводить до утворення й накопичення фармацевтичних відходів. За визначенням ВООЗ – це відходи, які містять медичні препарати (ліки, у яких закінчився термін придатності або які більше не потрібні, предмети, що забруднені фармацевтичними препаратами або містять їх (пляшечки, коробки тощо). Окремо виділені генотоксичні відходи, що містять речовини, які можуть виявляти шкідливу дію на генетичні структури (цитостатичні ліки, генотоксичні хімічні речовини, їх залишки та будь-який матеріал, забруднений ними)[3].

Лікарські засоби та їх активні метаболіти постійно надходять у водне середовище через оброблені та необроблені каналізаційні стоки. Для більшості фармацевтичних препаратів, на відміну від СОЗ, не характерна біокумулятивність та леткість. Однак, деякі з них є надзвичайно стійкими, а інші з низькою персистентністю при постійному та тривалому надходженні в навколишнє середовище можуть справляти ефекти справжніх стійких полютантів, оскільки швидкість їх трансформації й видалення зрівноважується швидкістю заміщення. На думку деяких авторів (Daughton C.G., Ternes T.A., 1999)[4], вони вважаються “псевдостійкими” органічними забруднювачами довкілля.

Дослідження, які було проведено в Англії та Уельсі, показали, що при рівномірному розповсюдженні 1 т хімічних речовин у річках, їх концентрація складатиме 0,1 мкг/л. Проте, багато лікарських засобів споживається в значно більших кількостях, і їхні концентрації в поверхневих водоймах становлять 1нг - 1 мкг/л. За деякими даними, загальна кількість споживаних антибіотиків у світі у 2012 р. була близько 200 тис. т[4].

Очисні споруди не розраховані на такий тип забруднювачів, а існуючі технологічні схеми очистки стічних вод не завжди можуть забезпечити достатній рівень видалення цих поллютантів і тому потребують модернізації.

Окремі положення деяких законодавчо-нормативних документів стосовно проблеми поводження з цією групою відходів ідуть у розріз з даними сучасних досліджень, а саме, у Наказі МОЗ України від 19.03.99 р. №67/59 “Про затвердження Правил проведення утилізації та знищення неякісних лікарських засобів, до складу яких входять наркотичні засоби, психотропні речовини та прекурсори” одним із методів видалення зазначених препаратів є злив до комунального колектора, що недопустимо[6].

1.1 Основні забрудники фармацевтичних підприємств

Існує два основних способи виробництва лікарських препаратів: органічний синтез і мікробіологічне окиснення. Для здійснення цих процесів необхідна вода, яка забруднюється під час виробництва.

На заводі з виготовлення фармацевтичних препаратів вода використовується для підготовки сировини, регенерації або утилізації розчинників, очищення газових викидів, екстракції і промивання обладнання. Стічна вода таких підприємств буде мати у своєму складі механічні домішки (суспензії), сульфати, хлориди і дуже велике значення БСК (більше $110 \text{ г O}_2 / \text{дм}^3$)[4].

Очищення стічних вод на фармацевтичному виробництві ставить своєю метою, насамперед вилучення цінних речовин. Ця мета досягається застосуванням фізико-хімічних методів: іонний обмін, зворотний осмос, електродіаліз. Крім цінних речовин, такий стік може містити домішки, які гальмують біохімічні процеси, що відбуваються під час біологічного очищення. Вони також повинні бути видалені з води, що очищається перед її подачею в біоблоки. В крайньому випадку, для цього застосовують термічне знешкодження.

Класична схема локальних очисних споруд має вигляд: усереднювач, реагентне господарство (для здійснення процесу коагуляції; основний реагент - вапно), первинні відстійники, бак для коагуляції, аеротенк першого ступеня,

вторинні відстійники, аеротенк другого ступеня, третинні відстійники, установка знезараження. Для обробки осадів таких очисних застосовують флотатори, піщані фільтри, установки для зневоднення (центрифуги) і знезараження. Після локальної очистки стічна вода скидається в міську каналізаційну мережу.

До складу більшої частини препаратів входить глюкоза – як підсолоджувач, оскільки фармацевтичного ефекту дана сполука не має. Другою за поширеністю речовиною є аскорбінова кислота. В невеликих дозах вона не має протипоказань та може комбінуватись майже з усіма препаратами, більше того, постійне вживання її в невеликих концентраціях позитивно впливає на роботу організму.

Також стічні води фармацевтичних підприємств можуть містити не лише ці відносно нешкідливі домішки, а й високотоксичні сполуки – серед них антибіотики, наркотичні речовини, препарати спеціального призначення. Їх концентрація може бути незначною, проте завдяки високій токсичності їх наявність в стічних водах вкрай небажана.

Ці показники не контролюються окремо, а характеризуються загальним вмістом органічних сполук – ХСК (хімічне споживання кисню). Це призводить до того, що навіть при низьких значеннях ХСК вода може бути отруйною. Якщо ж значення даного параметра перевищує норми ГДК (в основному за рахунок наявності глюкози та аскорбінової кислоти), воду не очищають, а розбавляють до необхідного значення. Таким чином збільшується навантаження на очисні станції за рахунок більшої кількості стічних вод, при цьому кількість розчинених політантів залишається незмінною.

1.2 Методи знешкодження стічних вод фармацевтичної промисловості

Основними складовими стічних вод фармацевтичних підприємств є різноманітні органічні сполуки. Щодо способів очищення – їх існує дуже велика кількість. Необхідно розглянути найпопулярніші та найбільш ефективні.

Біохімічне очищення стічних вод здійснюють для видалення розчинених і колоїдних органічних. Біохімічне очищення стічних вод речовин в процесі їх

окислювання або відновлення за допомогою мікроорганізмів, здатних в ході своєї життєдіяльності здійснювати їх мінералізацію.

Споруди біологічного очищення в природних умовах підрозділяють на фільтраційні (поля зрошування і поля фільтрації) і об'ємні (біологічні ставки і окислювальні канали). В перших стічна вода фільтрується через ґрунт, що містить аеробні бактерії, які отримують кисень з повітря, у других стічна вода протікає крізь водоймище, куди кисень потрапляє за рахунок реаерації або механічної аерації.

У штучних умовах застосовують біо- та аерофільтри, аеротенки, компактні установки з механічним аеруванням. Очищення стічних вод в цих спорудах здійснюється більш ефективно, оскільки в них штучним шляхом забезпечуються більш сприятливі умови для життєдіяльності мікроорганізмів (переважно за рахунок кращого забезпечення киснем з повітря).

Сутність процесу біологічного очищення стічних вод полягає в тому, що в процесі фільтрації через ґрунт або зернисте середовище органічні забруднення затримуються в ньому, утворюючи біологічну плівку, населену великою кількістю мікроорганізмів. Плівка адсорбує колоїдні і розчинені речовини, дрібні суспензії і вони за допомогою аеробних бактерій в присутності кисню повітря перетворюються в мінеральні сполуки. Атмосферне повітря добре проникає у ґрунт на глибину 0,2-0,3 м, де і здійснюється найбільш інтенсивне біохімічне окислювання. Глибоке очищення стічних вод з вилученням деяких біогенних елементів виконують після їх біологічного очищення при повторному використанні для потреб технічного водопостачання[1].

Переваги біологічного очищення – майже повна відсутність проміжних продуктів розкладу, висока ефективність, здатність видаляти азотовмісні сполуки, дешевизна.

Недоліки – велика чутливість бактерій до зовнішніх умов. Підвищення концентрації забрудників може знищити біологічний шар, тривалість процесу дуже велика так само як і тривалість створення біологічного шару.

Сорбція залишкових органічних речовин на активному вугіллі. Сорбція – процес, який полягає у тому, що забруднення із стічної рідини або поглинаються твердим тілом (абсорбція), осідають на його активній розвинутій поверхні (адсорбція), або вступають у хімічну взаємодію з ним (хемосорбція)[5]. Для очищення виробничих стічних вод частіше за все використовують адсорбцію. Для цього до стічної рідини, що очищується, додають сорбент (тверде тіло) у роздрібненому вигляді і перемішують із стічною водою. Потім сорбент, насичений забрудненнями, відділяють від води відстоюванням або фільтруванням. Частіше за все воду, яка очищується, пропускають безперервно через фільтр, завантажений сорбентом. Як сорбенти застосовують: активне вугілля, коксовий дріб'язок, торф, каолін, тирсу, попіл та ін. Кращий, але найбільш дорогий сорбент – активне вугілля. Для відновлення сорбційної ємності активне вугілля піддається регенерації їдким натром, парою або термообробці. Метод сорбції можна використовувати, наприклад, для очищення виробничих стічних вод від газогенераторних станцій, які вміщують фенол, а також фармацевтичних стічних вод, що містять цукри та органічні кислоти. Після адсорбційного очищення можливе повторне використання стічних вод у системі оборотного водопостачання[1].

Переваги методу – високий ступінь очищення, відсутність проміжних продуктів.

Недоліком сорбційного очищення є необхідність заміни сорбента або регенерація. Даний метод є одним із найдорожчих.

Окисні методи. Знезараження (окиснення) стічних вод виконують з метою знищення в них патогенних бактерій та запобігання, таким чином, водоймищ, куди вони скидаються, від зараження. Частково бактеріальні забруднення затримуються і в спорудах з очищення стічних вод, що спричинює необхідність періодичної дезинфекції цих споруд. Знезараженню повинні підлягати стічні води після їх механічного або штучного біологічного очищення. Що стосується стічних вод, які очищуються на полях фільтрації, а також на біологічних ставках, то дезинфекції вони не підлягають. Знезараження стічних вод може виконуватись різними способами: хлоруванням, ультрафіолетовими променями, електролізом,

озонуванням та ультразвуком. Найбільш розповсюдженим у нашій країні на теперішній час способом є хлорування водним розчином газоподібного хлору або хлорним вапном.

Наразі широкого застосування набули методи АОР, що поєднують в собі кілька видів впливу – O_3 /УФ, реактив Фентона, TiO_2 /УФ, ведуться розробки у сфері дослідження системи TiO_2 /видиме світло[5].

Переваги – високий ступінь вилучення забрудника, невисока вартість більшості процесів.

Недоліки – складність процесів, утворення інтермедіатів.

Частково органічні забрудники можна видаляти коагуляцією, мембранними методами та термічними. Проте кожен з них має свої недоліки. Перш за все, це недостатня ефективність, оскільки більшість процесів проходять із невеликим ступенем очищення. Коагуляцію чи/та флокуляцію можна використовувати як спосіб попереднього очищення.

У стічній воді виконуються повний хімічний та бактеріологічний аналізи, які включають такі основні показники: температуру, колір, запах, активну реакцію середовища (рН), ступінь прозорості у натуральній пробі у воді після 1,5-2 год. відстоювання, осад за об'ємом, завислі речовини та втрата при прожарюванні, азот амонійний, азот нітратів, окислюваність у натуральній пробі у воді після 2 год. відстоювання, потреба у кисні (БПК), хлориди, сульфати, фосфати, залізо та розчинений кисень.

Очищення поверхневих стічних вод регламентується СНиП 2.04.03-85 «Канализация. Наружные сети и сооружения і Временной инструкцией по проектированию сооружений для очистки поверхностных сточных вод СН 496-77».

Для очищення поверхневих стічних вод рекомендується передбачувати прості в експлуатації і надійні в роботі споруди механічного і фізико-хімічного очищення. У всіх випадках передбачають відстійні споруди. Для інтенсифікації процесу очищення і забезпечення більш глибокого ступеню очищення, ніж той, що досягається й відстійних спорудах, рекомендується застосовувати фільтрацію, коагуляцію, флокацію.

За необхідності зниження вмісту органічних домішок освітлені стічні води направляють на споруди біологічного очищення. Для інтенсифікації біологічного очищення міських і поверхневих стічних вод допускається застосовувати контактено-стабілізаційний метод (на аеротенках).

1.3 Фотокаталітична деградація фармацевтичних стоків

Згідно з визначенням ІЮПАК фотокаталіз[7] - це зміна швидкості хімічної реакції або її ініціювання під дією ультрафіолетового, видимого або інфрачервоного випромінювання в присутності речовини – фотокаталізатора який поглинає світло і вступає в хімічні перетворення з учасниками реакції. При цьому фотокаталізатор визначається як речовина, здатна при поглинанні квантів світла, переходити в збуджений стан, взаємодіяти з учасниками реакції з утворенням продуктів хімічного перетворення і відновлювати свій початковий стан після кожного циклу таких перетворень.

В основі фотокаталізу лежить використання напівпровідника. Відомо, що кожен напівпровідник характеризується наявністю валентної зони, зони провідності та забороненою зоною[9].

Валентна зона – це зона, де електрони знаходяться у зв'язаному стані. Зона провідності – електрони вільно рухаються. Для того, що перенести електрони з однієї зони в іншу і тим самим ініціювати фотокаталітичні процеси, необхідно надати молекулі енергію, яка дорівнює енергії переходу – забороненій зоні.

На поверхні титан (IV) оксиду, котрий є напівпровідником з шириною забороненої зони 3,2 еВ, при поглинанні квантів світла з енергією, що дорівнює чи більша ширини забороненої зони, утворюється електрон та електронна вакансія – «дірка», окисно – відновні потенціали яких становлять - 0,2 та +3 В відповідно. Таке високе значення потенціалів дає можливість окислювати практично всі органічні забрудники до вуглекислого газу та води, інколи – до мінеральних кислот.

Довжина хвилі видимого світла не дає можливості здійснити такий процес, оскільки енергії не достатньо. Саме для цього використовується ультрафіолет –

жорстке опромінення, що й сприяє фотокаталізу. Наразі ведуться розробки щодо допущення поверхні різними металами для того, щоб цей процес почав проходити при денному світлі.

Важливим фактом є те, що при невеликих концентраціях забрудника процес проходить миттєво і з повним розкладанням забрудників.

Як і в будь – якому іншому процесі, на поверхні фотокаталізатора повинен зберігатись енергетичний баланс. Тому електрони та електронні вакансії, що беруть участь у перетвореннях, повертаються в попереднє положення на наступних етапах перетворення.

Ефективність дії фотокаталізатора визначається квантовим виходом реакції, тобто відношенням кількості утворюваних молекул до кількості поглинутих квантів світла. Процес фотокаталізу можна поділити на кілька стадій. Після утворення електрон – діркової пари в результаті поглинання світла зразком, проходять наступні процеси[10]:

- дифузія електронів та дірок на поверхні напівпровідника
- об'ємна рекомбінація електронів та дірок
- поверхнева рекомбінація
- корисні реакції електронів та дірок з адсорбованою речовиною.

Квантовий вихід Φ можна визначити наступним чином:

$$\Phi = \eta_i \eta_r, \quad (1.1)$$

где η_i – частина ефективних квантів світла, що дійшли до поверхні, η_r – частина квантів, що вступили в реакцію. Апросто зрозуміти фізичну суть процесів. Коли розмір частинки менше або дорівнює довжині вільного пробігу носіїв заряду, фактор η_i наближається до 1.

Здавалось би, необхідно просто виготовити зразки необхідних розмірів – менше 25 Å, і всі носії заряду досягнуть поверхні. Проте, це не зовсім так, і це можна зрозуміти, аналізуючи фактор η_r :

$$\eta_r = \frac{V_r}{V_{sr} + V_r}, \quad (1.2)$$

де V_r – швидкість корисної реакції, а V_{sr} – швидкість поверхневої рекомбінації. Фактор η_r може бути визначальним.

1.3.1 Адсорбція як визначальний фактор фотокаталізу

Молекула при наближенні до твердого тіла взаємодіє з атомами, розташованими на поверхні, і частина молекул закріплюється на поверхні - відбувається адсорбція молекул. При оборотній адсорбції молекула, провівши якийсь час на поверхні, переходить в рідку фазу при незмінних умовах експерименту. Міцність зв'язку молекул з поверхнею (енергія адсорбції) різна для різних молекул і залежить від фізичних характеристик (дипольний момент, поляризованість і ін.) і реакційної здатності молекули. Залежить вона і від характеристик твердого тіла, і в першу чергу від стану його поверхні. Наприклад, адсорбційні процеси на поверхні окиснених металів відрізняються від процесів адсорбції на чистих металах[10].

Величини енергій адсорбції міняються від 0,1 еВ до значень, характерних для хімічних зв'язків. Слабка адсорбція з енергією, що не перевищує 0,3 еВ, називається фізичною. Більш міцна адсорбція називається хімічною (хемосорбцією).

Атом або група атомів поверхні, взаємодія з якими приводить до адсорбції, називаються центрами адсорбції. Поверхня реального кристала характеризується порушеннями періодичної структури через присутність сходинок, атомів (іонів), вибитих з вузлів решітки, вакансій (порожніх вузлів), атомів (іонів) домішок і т.п. Локалізація молекули біля дефектів часто виявляється енергетично більш вигідною, ніж біля іонів регулярної решітки, так що зазвичай саме дефекти є центрами хемосорбції. Таким чином, на поверхні твердого тіла одночасно існують центри адсорбції з різними властивостями і адсорбція молекул на них призводить до появи на поверхні різних молекулярних утворень (адсорбційних комплексів). Різноманіття адсорбційних форм легко спостерігається методом ІЧ-спектроскопії, так як частоти коливань атомів залежать від їх оточення.

Проте адсорбція може бути інтенсифікована за допомогою опромінення ультрафіолетом. В області поглинання твердого тіла для фотоактивації процесів на поверхні важливим є перенесення енергії з обсягу на поверхню. Навіть у випадку дрібнокристалічних зразків лінійний розмір кристаликів на 4-5 порядків перевищує розміри молекул і світло в основному буде поглинатися підкладкою навіть у тому випадку, коли ймовірність поглинання твердим тілом значно менше ймовірності поглинання світла молекулою. Перенесення збудження з об'єму до поверхні може здійснюватися двома механізмами. При одному з них в об'ємі генеруються вільні електрони і дірки, які дифундують до поверхні і, локалізуючись на дефектах, створюють нові центри адсорбції. Якщо носій (електрон або дірка) локалізується на адсорбованій молекулі із звільненням енергії, остання збуджується, тобто відбувається перенесення енергії з обсягу до адсорбованої молекули. Другий механізм передачі енергії пов'язаний з порушенням об'ємних дефектів без генерації вільних носіїв. Збудження передається на сусідні дефекти і з деякою ймовірністю виходить на поверхню, де енергія збудження може бути використана для генерації нових центрів і збудження адсорбованих молекул. Внаслідок цього, процес адсорбції значною мірою інтенсифікується.

1.3.1 Фактори, що впливають на ефективність фотокаталізу

Інтенсивність опромінення – один із ключових факторів. Кількість фотонів, генерованих лампою напряму впливає на кількість утворених електронів та дірок.

Цю залежність можна представити через рівняння Ленгмюра – Хіншельвуда[11]:

$$W = \frac{dp}{dt} = k_1 \frac{K_p}{K_p + 1}, \quad (1.3)$$

де K_p – константа адсорбційної рівноваги Ленгмюра, яка не залежить від інтенсивності опромінення, $K_p = K_{ads}/K_{des}$, k_1 – коефіцієнт, що залежить від інтенсивності світла.

В ідеальному випадку

$$k_1 \sim I, \quad (1.4)$$

де I – інтенсивність випромінювання, Вт/м².

Проте за рахунок рекомбінації електронів та дірок, більш коректною буде коренева залежність:

$$k_1 \sim \sqrt{I}, \quad (1.5)$$

Питома площа поверхні фотокаталізатора – також важливий фактор. Основою процесу є адсорбція, отже дуже важливо мати достатньо велику площу для ефективного проходження процесу. На поверхні постійно відбувається рух частинок, і, відповідно конкурентна адсорбція. Треба не допустити забивання доступних пор важко деструктивними сполуками. Виконано підтвердження залежності ефективності фото каталізу від питомої площі на 2 промислових зразках [16]. Два найбільш популярних комерційних зразка титан (IV) оксиду – AEROXIDE TiO₂ Degussa P25 (Evonic Industries), $S_{\text{пит}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$, та Hombicat UV 100 (Sachteben Chemie GmbH), $S_{\text{пит}} = 350 \text{ м}^2/\text{г}$, використовуються як в ролі фотокаталізаторів, так само як основа для модифікованих каталізаторів. Hombicat UV демонстрував набагато вищу здатність до деструкції та нижчий рівень дезактивації [16].

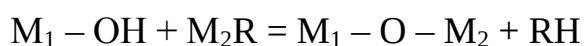
Зовнішня будова фотокаталізатора визначає повністю наявність чи відсутність фото каталітичних процесів.

В ході реакцій фото каталітичного окиснення органічних сполук утворюються проміжні окиснені речовини, багато з яких являються полярними кислотовмісними молекулами з досить визначеною кислотністю, яка спричинена

або наявністю карбонільної групи, здатної віддавати протони (кислотність Бренстеда) або наявністю електронної пари, наприклад, на атомах O, N, S – Льюїсовська кислотність. Фотокаталізатор, як оксид, має кислотні групи на поверхні, обох видів кислотності отже може по різному сорбувати органічні сполуки. Оскільки адсорбція – один з основних процесів фото каталізу, то необхідно встановити зв'язок між кислотно – основними властивостями титан (IV) оксиду та особливостями адсорбції різних органічних молекул.

Методи визначення характеру поверхні.

1. Метод низькотемпературної адсорбції оксиду вуглецю. Відомо, що в молекулі СО спарена електронна пара знаходиться на розпушувальній орбіталі 3σ . Адсорбція на поверхні фотокаталізатора відбувається за рахунок взаємодії цієї пари з Льюїсовським центром, наприклад Ti^{4+} . Таким чином, чим вище кислотність, тим сильніше не поділена пара реагує з центрами. Внаслідок цього, частота зв'язку в ІЧ спектрі зміщується, що дає можливість судити про кількість центрів Льюїса.
2. ІЧ – спектроскопія. Може бути проведена як на чистому фотокаталізаторі – для дослідження наявності чи відсутності поверхневих груп, так і на фотокаталізаторі з сорбованими групами. По їх кількості можна визначити кількість кислотних центрів.
3. Титрування поверхні каталізатора металоорганічною сполукою. При цьому на поверхні оксиду проходить наступна реакція:



Кількість утвореного вуглеводня визначають хроматографічно.

4. Адсорбція органічних молекул – зондів.

Кислотність TiO_2 та його активність.

Згідно літературних даних [23,24] було доведено, що фотокаталізатор, який має вищу кислотність проявляє кращі властивості та є більш стабільним. Для підтвердження цього були використані зразки TiO_2 з різною кислотністю

поверхні. Для зразків з високою кислотністю процеси проходили набагато інтенсивніше. Для покращення фото каталітичного ефекту діоксид титану можна додатково обробляти розчинами сульфатної кислоти – це збільшить ефективність процесу та забезпечить більш високу стабільність за рахунок зменшення адсорбційних характеристик проміжних продуктів.

Також важливими факторами є інтенсивність перемішування, рН розчину (залежно від характеру поверхні), концентрація та тип забруднило, наявність дезактивуючих речовин.

1.3.1 Характеристика каталізаторів

Діоксид титану існує, головним чином у трьох поліморфних кристалічних формах: рутил, анатаз, брукіт. Ці форми мають різні кристалічні структури. Анатаз і рутил мають тетрагональну структуру, в той час як брукіт – ромбічну.

Анатаз і брукіт – метастабільні фази, в той час як рутил є найбільш стабільною фазою. Брукіт і анатаз переходять в рутил, за допомогою обпалення при високій температурі. Температура фазового переходу залежить від способу приготування порошків. Всі ці фази складаються з TiO_6^{2-} -октаедрів. На рисунку 1.1 показана структура TiO_6^{2-} октаедрів. У центрі октаедра розташований атом титану, оточений шістьма атомами кисню. У свою чергу кожен атом кисню має зв'язок з трьома атомами титану, утворюючи, приблизно, рівносторонній трикутник[25].

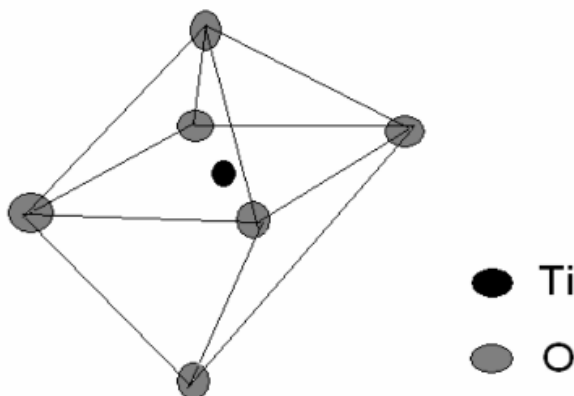


Рисунок 1.1 – Структура TiO_6^{2-} октаедра.

Рутил. В нормальних умовах діоксид титану TiO_2 стійкий у вигляді тетрагональної сингонії зі структурою особистого типу рутил ($P4/тпт$, $Z = 2$) $a = b = 4,5929 \text{ \AA}$, $c = 2,9591 \text{ \AA}$ [1]. На рисунку 1.2 представлена кристалічна структура рутилу[25].

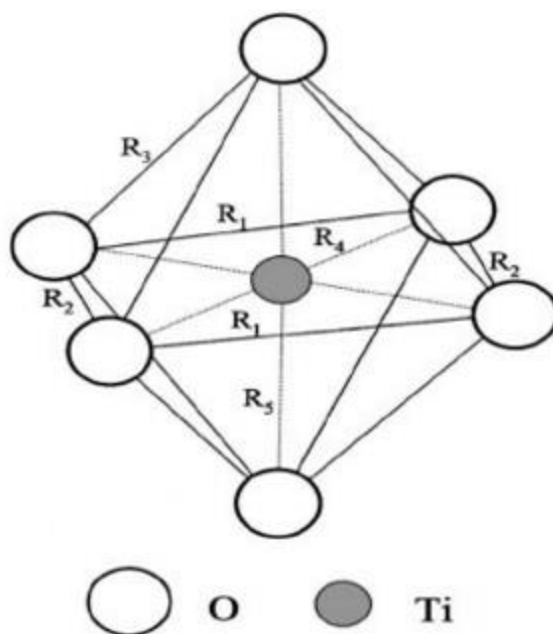


Рисунок 1.2 – Структура рутила, TiO_2 .

Рутил має тетрагональну структуру. Октаедри приєднуються таким чином, що утворюють лінійну цепочку так, що тільки два из дванадцяти країв октаедра зв'язані між собою. Лінійні цепочки з'єднуються кутовими атомами кисню[4]. На рисунку 1.3 показано утворення рутилу шляхом поєднання двох ребер октаедрів.



Рисунок 1.3 – Утворення рутилу, TiO_2 .

Вигляд кристалів рутилу надзвичайно характерний: призматичний, стовпчатий до гольчатого. Звичайні форми: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, інколи $\{001\}$. Кристали мають в основному призматичний вигляд, внаслідок розвитку

призм 1-го і 2-го роду. На кінцях кристалів розміщені площини пірамід 1-го і 2-го роду. До цих форм інколи приєднуються ще й восьмигранні призми; інколи тонкогілковий до волосовидного.

*Анараз.*Диоксид титану TiO_2 може бути представлений в формі аназа, модифікація с тетрагональною об'ємно центрованою решіткою ($I41/amd$, $Z = 4$) і параметрами $a = b = 3.7845\text{\AA}$, $c = 9.5143\text{\AA}$, $u=0.20806$ (Рисунок 1.4)[26].

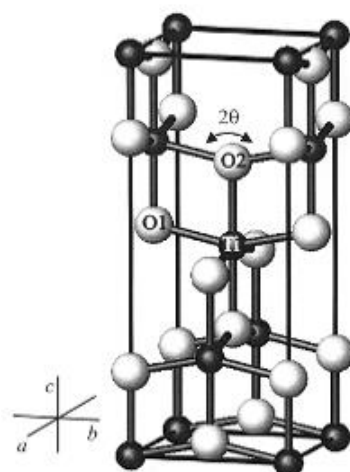


Рисунок 1.4 – Елементарна комірка TiO_2 зі структурою аназа. Атоми кисню позначені світлими кульками, атоми титану – темними.

В структурі аназа атоми титану мають сильно викривлене октаедричне оточення із атомів кисню з довжинами зв'язків $d(\text{Ti}-\text{O1}) = 1.934\text{\AA}$, $d(\text{Ti}-\text{O2}) = 1.979\text{\AA}$ і кутом $\text{Ti}-\text{O}_2-\text{Ti} = 156.18^\circ$ (Рисунок 1.5). При нагріванні до $620-650^\circ\text{C}$ переходить в рутил. В аназі октаедри мають уже чотири спільних грані. На рисунку 1.5 показано утворення аназа шляхом поєднання чотирьох ребер октаєдрів.



Рисунок 1.5 – Утворення аназа, TiO_2 .

Брукіт. Брукіт має ромбічну кристалічну структуру. В брукіті утворення відбувається за рахунок поєднання трьох ребер октаедра. На рисунку 1.6 показана кристалічна структура брукіту. Параметри решітки: $a = 9.1819\text{\AA}$, $b = 5.4559\text{\AA}$, $c = 5.1429\text{\AA}$ [25].

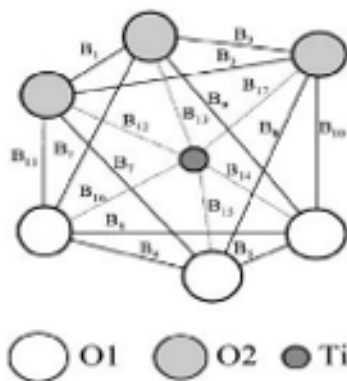


Рисунок 1.6– Структура брукіту, TiO_2 .

Для фотокаталітичних реакцій придатні лише 2 модифікації – рутил та анатаз. Вони можуть застосовуватись разом у суміші (промисловий зразок Degussa) або як окремі речовини.

З усього вище сказаного видно, що з розвитком нанотехнологій звичайні матеріали набувають нових властивостей. Підтвердженням цього є різноманітність областей застосування діоксиду титану. Титаноксидні наносистеми, знаходять дуже широке застосування в сучасному матеріалознавстві та альтернативній енергетиці завдяки можливості управління властивостями системи.

1.3.2 Механізм фотокаталітичної деструкції органічних полютантів

Механізм ультрафіолетового фотокаталізу включає утворення дірок валентної зони (VB) (h^+_{VB}) і електронів групи провідності (CB) (e^-_{CB}), коли напівпровідниковий фотокаталізатор поглинає фотон енергії, який більше, або дорівнює її ширині забороненої зони ($h\nu \geq E_{\text{BG}}$). Дірки сприяють окисненню органічних сполук формуванням гідроксильних радикалі; електрони в свою чергу сприяють реакціям розпаду та окиснення формуванням суперокисних радикалів.

Ілюстроване представлення механізму фотокаталізу TiO_2 показане на рисунку 1.7. Наступні кроки забезпечують докладний механізм фотокаталітичного руйнування органічних сполук. У той час як TiO_2 використовувався в якості фотокаталізатора напівпровідника заради представлення, більшість наступних реакцій застосовне для інших фотокаталізаторів напівпровідника також [30].

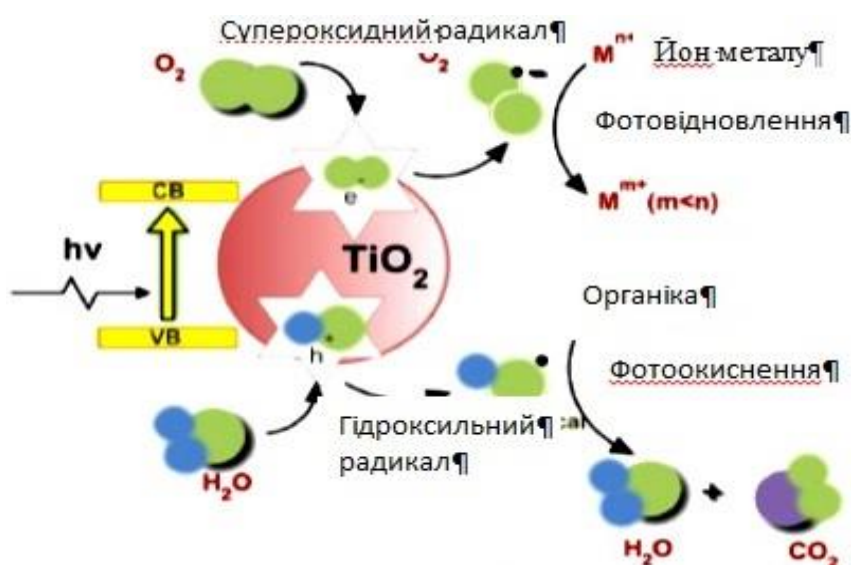
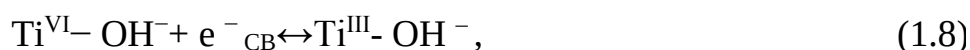
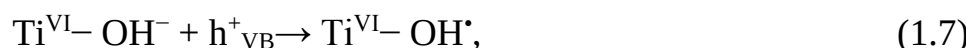


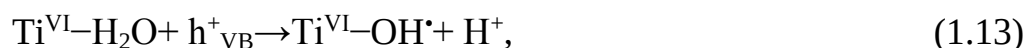
Рисунок 1.7 – Механізм ультрафіолетового фото каталізу.

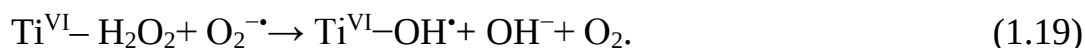
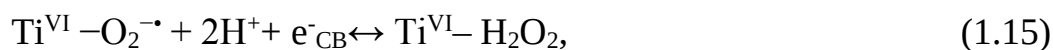


Механізм утворення та дії електронних дірок:



Механізм утворення та дії електронів:





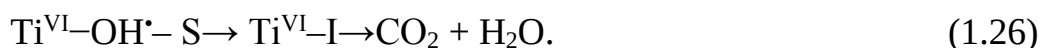
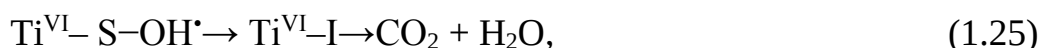
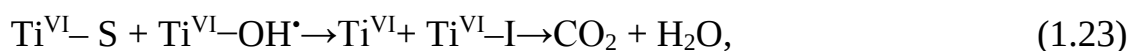
Адсорбція – десорбція відновника



Адсорбція – десорбція окисника



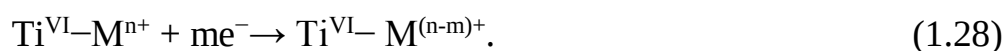
Фотоокиснення відновника:



Адсорбція – десорбція органічних проміжних продуктів:

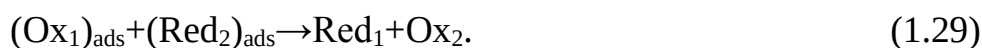


Фотовідновлення металічного йона



У всіх вищезазначених реакціях Ti^{VI} позначає чотири скоординованих поверхневих функціональності TiO_2 або "активної сторони". Вчені провели дослідження лазерним фотолізом та виявили, що час утворення заряджених частинок вимірюється фемто секундами (фс). Ці йони затримуються на поверхні TiO_2 ; цей процес займає близько десяти нано секунд. Реакція (1.7) являє собою затримання дірок поверхневими гідроксильними групами, існуючими в TiO_2 , а реакції (1.8) і (1.9) представляють оборотне затримання електронів на поверхні TiO_2 , і необоротне затримання чи релаксація електронів до основи СВ відповідно. Реакції (1.10)-(1.12) представляють собою електронно – діркове перегрупування, яке відбувається в поверхневих шарах TiO_2 , або всередині самого матеріалу. Це

залежить від локалізації дірок та електронів. Це – одна з небажаних реакцій в фотокаталізі, і як результат вона знижує інтенсивність процесу. Реакція (1.13) представляє утворення гідроксильних радикалів ($\text{OH}^\cdot$) реакцією абсорбованих на поверхні молекул води з отворами, а реакції (1.14)-(1.19) показують формування супероксиду ($\text{O}^{\cdot-}$), гідропероксиду ($\text{HOO}^\cdot$) і гідроксильних різновидів шляхом реакцій з електроном. Всі вищезазначені радикальні сполуки згадуються як "активні сполуки". Коли реакції перебігають у неводному (органічному) середовищі, гідроксильні сполуки, які існують в напівпровіднику, грають головну роль (реакція (1.7)), і внесок реакцій (1.13)-(1.19) для повного окислення є незначним. Як тільки активні сполуки утворюються, реагенти адсорбуються на поверхню фотокаталізатора (реакції (1.20)-(1.22)). Це супроводжується окисленням відновника і супутнім зменшенням кількості окисника внаслідок дії на нього гідроксильних радикалів і електронів СВ, відповідно (реакції (1.23)-(1.26)). Вищезазначені два процеси відбуваються в характерних часових рамках 100 нс і мілісекунд, відповідно. Це означає, що, окисна властивість дірок VB або гідроксильних радикалів завжди вище, ніж при дії на них електронів СВ. Крім того ці граничні кроки передачі електрона конкурують з реакцією дірково – електронного перегрупування і отже, практичне значення ефективності або кванта завжди менше, ніж теоретично визначене. Органічні сполуки руйнуються завдяки формуванню проміжних ланок (I), які перетворюються в кінці на CO_2 і воду. Реакція (1.27) показує, які продукти відділяються від поверхні, таким чином, звільняючи активну поверхню TiO_2 . Точно так само, коли металеві іони присутні в системі, вони приводяться до їх термодинамічно стабільних окисних станів електронами СВ (реакція (1.28)). Тому, повна реакція фотокаталізу може бути зображена наступним чином, де кількість окисника зменшується, і відновники окислені дією ультрафіолетової радіації на напівпровідниковому фотокаталізаторі [6]:



Процес фотокаталітичного риформінгу глюкози в продукти розкладу досі не описаний в літературі. Отже, необхідно запропонувати можливий механізм. Він може бути представлений наступним чином:

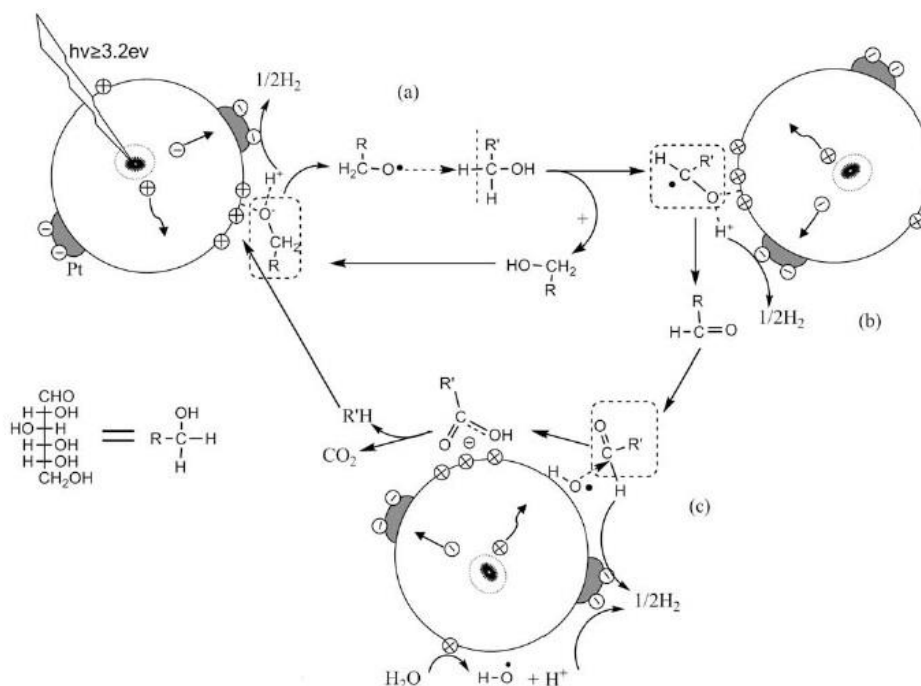
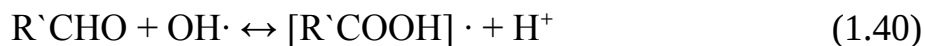
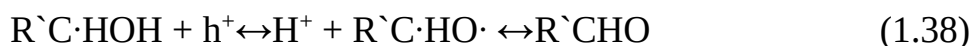


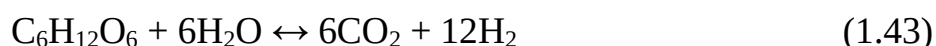
Рисунок 1.8 - Запропонований механізм фотодеструкції глюкози та її похідних[35].



Електрон, який виділяється внаслідок поглинання фотокаталізатором кванта світла, спричиняє відрив протона, як результат утворюється радикал $RCH_2O\cdot$. Радикал взаємодіє ще з однією молекулою глюкози, внаслідок чого отримується $R\cdot C\cdot NOH$. Після цього процес повторюється знову, на іншому центрі та окислюється далі до $[R\cdot COOH]\cdot$ гідроксильним радикалом, що знаходиться на поверхні фотокаталізатора. Вкінці, $[R\cdot COOH]\cdot$ декарбоксилується через реакцію фото – Кольбе[22].

Кінцевий продукт розкладу $R\cdot H$ також містить гідроксильні групи, і вступатиме в такий же цикл реакцій до тих пір, поки не буде отримано кінцевих продуктів – вуглекислого газу та водню.

Сумарна реакція може бути зображена у вигляді:



Запропонований механізм може допомогти нам зрозуміти вплив факторів, котрі впливають на ефективність процесу. Проте насправді процес може бути набагато складнішим, що можна довести наявністю великої різноманітності проміжних продуктів.

Стосовно аскорбінової кислоти, розклад проходить за подібною схемою. Якщо зобразити молекулу аскорбінової кислоти у вигляді $C_6H_8O_6 = R - CH_2OH$ то процес можна записати за ідентичною схемою. Проте запропоновані механізми не можна вважати істинно правильними, вони дають лише загальне поняття про процеси, що відбуваються в процесі розкладу та продукти, які були ідентифіковані на проміжних стадіях.

2 ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

Глюкоза (від грец. солодкий) – дуже поширений у природі вуглевод групи моносахаридів. Молекулярна маса 180,16; безбарвні, солодкі на смак кристали, добре розчинні у воді. Оптично активна, обертає площину поляризованого світла праворуч. як й усі моносахариди, має два оптичні антиподи (D- й L-форми). Найпоширеніша в природі D- форма (виноградний цукор чи декстроза). У природі синтез глюкози відбувається із неорганічних речовин в процесі фотосинтезу й хемосинтезу (в рослинах). У вільному стані глюкоза разом із фруктозою міститься в меду, плодах, квітках та інших частинах рослин; у тваринних тканинах – у крові, лімфі, мозку, серцевому та скелетному м'язах тощо. Вільна глюкоза використовується організмом для біосинтезу ряду інших цукрів – фруктози, сахарози, ксилоли, глюкуронової кислоти тощо. Глюкоза є структурним елементом й багатьох інших речовин – клітковини, глікозидів,. Вірусної рибонуклеїнової кислоти. У тканинах тварин й людини глюкоза може перетворюватися на резервний вуглевод – глікоген. Глюкоза бере доля в багатьох реакціях обміну речовин, посідає центральне місце у вуглеводному обміні. Глюкоза – важливе джерело енергії в організмі. При повному окисненні глюкози до вуглекислого газу й води виділяється енергія, значна частина якої акумулюється макроергічними (багатими на енергію) зв'язками аденозинтрифосфornoї кислоти, АТФ та інших, подібних до АТФ сполук. Для деяких бактерій глюкоза – єдине джерело енергії. Розклад глюкози в організмі відбувається шляхом гліколізу та у пентозофосфатному циклі. У крові людини міститься 100 мг % глюкози. Концентрації її регулюється гормонально та центральною нервовою системою. Глюкоза бере доля в регуляції водного режиму організму, стимуляції функцій клітин та в знешкодженні токсичних речовин, підвищує діяльність серцевого м'яза, розширює судини, збільшує сечовиділення тощо. При багатьох захворюваннях кількість глюкози в крові збільшується, що веде до виділення її із сечею. Препарати глюкози широко використовують у медицині. У промисловості глюкозу

добувають при гідролізі крохмалю, застосовують у кондитерському виробництві та інше. Молекулярна формула глюкози $C_6H_{12}O_6$ її будову визначено на основі вивчення властивостей. Так, глюкоза виявляє властивості багатоатомних спиртів й альдегідів.

Фероплект. Таблетки, опуклої форми, застосовують при анемії. Препарат використовувався для імітації суміші забрудників, оскільки містить складові, що притаманні стічним водам фармацевтичних підприємств.

Має наступний склад (на 1 таблетку): заліза сульфат гептагідрат 50 мг, кислота аскорбінова 30 мг, кросповідон, коповідон, лактози моногідрат, макрогол 6000, целюлоза мікрокристалічна, гіпромелоза, кальцію стеарат, цукор, повідон, магнію карбонат, кремнезем колоїдний безводний, титану діоксид, тальк, віск бджолиний, масло вазелінове.

Аскорбінова кислота – це органічна сполука, споріднене глюкози, є одним з основних поживних речовин у людському раціоні, яке необхідне для нормального функціонування сполучної та кісткової тканини. Виконує біологічні функції відновлення та коензиму деяких метаболічних процесів, розглядається в якості антиоксиданту.

Зовнішній вигляд: біла кристалічна речовина, без запаху, кислого смаку. Добре розчинна у воді, етанолі та метанолі, мало розчинна у ацетоні та гліцерині. Водні розчини аскорбінової кислоти мають $pH \sim 3$; діє як одноосновна кислота та стійка за відсутності кисню. На повітрі розчини аскорбінової кислоти стійкі при pH 5-6, дуже нестійкі при лужному pH .

Аскорбінова кислота нерозчинна в ефірі, бензолі, хлороформі та петролейному ефірі. Плавиться при $189-193^\circ C$ з розкладанням. Стійка у твердому стані. Аскорбінова кислота потужний відновник, легко окислюється багатьма окисниками. У природі значні кількості аскорбінової кислоти містяться в плодах цитрусових, а також багатьох овочах.

Хімічна формула: $C_6H_8O_6$

Застосування аскорбінової кислоти:

- Лікування і профілактика авітамінозів (цинги) та гіповітамінозів;

- Компонент лікарських засобів;
- Визначення фосфору екстракційно-фотометричним методом;
- Антиоксидант при виробництві харчових жирів та фруктових соків;
- Запобігання утворенню в м'ясних та ковбасних виробках канцерогенних нітрозамінів з нітритів, який можна додавати до цих продуктів для збереження їх природного кольору;
- Вітамінізація молока та молочних продуктів;
- Визначення окислювачів (Fe(III), Hg(II), Br₂I) методами титриметрії та Р, Мо, Si та Fe(III) за допомогою фотометричного аналізу.

Так само аскорбінова кислота використовується як донор H⁺ в біологічних системах при вивченні електронного транспорту та для захисту інших легко окисних речовин.

Як глюкоза, так і аскорбінова кислота не є настільки безпечними речовинами, як вважається:

- частина глюкози накопичується в печінці, а її надлишок після низки біохімічних реакцій перетворюється на жир. І чим вище цукор в крові, тим більше жиру синтезується, тим вище ризик розвитку ожиріння, діабету, гіпертонії, атеросклерозу;
- під впливом глюкози багато важливих молекул можуть склеюватися між собою (глікозування білків). Після цього вони вже не здатні повноцінно виконувати свої функції, що веде до порушення багатьох функцій організму і старіння;
- аскорбінова кислота може діяти як потужний канцероген. Для того, щоб цей вітамін був корисним для організму слід ретельно дотримуватись добових норм;
- якщо людина протягом тривалого часу вживала підвищені дози цього вітаміну, а потім різко переривала прийом, то це сприяло зменшенню вітаміну С в організмі до критичної межі;
- значні дози аскорбінової кислоти сприяють утворення каменів у нирках. Передозування препаратом може погіршити самопочуття людей, які

страждають через захворювання травної системи та серцево-судинної системи.

Саме через ці та багато інших причин велика увага приділяється розробці ефективних методів деструкції екологічно небезпечних речовин. Серед них важливе місце посідають фотокаталітичні методи, перевагами яких є можливість проведення реакцій у м'яких умовах, швидке та практично повне видалення токсичних речовин з розчинів без будь-яких додаткових реагентів. Крім того, основною перевагою фотокаталітичних технологій є їх універсальність: на одному і тому ж каталізаторі, в одних і тих же умовах та реакторах, з використанням одних і тих же джерел світла можна проводити деструкцію різноманітних органічних та неорганічних речовин.

2.2 Методики дослідження

Для додаткового дослідження поверхні зразка було визначено точку нульового заряду (ТНЗ) – це параметр, що характеризує рН середовища, при якому поверхня фотокаталізатора заряджена нейтрально.

2.2.1 Методика визначення точки нульового заряду[22]

В колби на 250 см³ необхідно помістити розчини NaCl концентраціями 0,1, 0,01 та 0,001 моль/дм³. Після цього до розчинів додається зразок фотокаталізатора, з дозою 10 г/дм³, інтенсивноперемішати.

Суміші відстоювали протягом доби, після чого проводилось потенціометричне титрування 0,1 н розчинами NaOH та HCl. Після титрування отримуємо 3 криві. Значення, в якому вони пересікаються і є точкою нульового заряду.

2.2.1 Методика визначення сорбційних властивостей фотокаталізатора[34]

Для вивчення сорбційних процесів використовувались 4 зразки анатазу – 0,05, 0,075, 0,1 та 0,125 г. Дана маса зразка додавалась в 50 см³ розчину аскорбінової кислоти. Розчин обробляли ультразвуком для покращення диспергування, а потім

помістили в апарат з мішалкою на пів години. Після того, суміш розділяли в центрифугі, а очищену воду з поверхневого шару відбирали на аналіз.

Для дослідження фотокаталізу виконувались ті ж самі операції, проте розчин додатково оброблявся ультрафіолетовим випромінюванням. Метою досліду була перевірка різних зразків фотокаталізатора на ефективність видалення поллютантів (аскорбінової кислоти, глюкози).

2.2.1 Методика визначення вмісту аскорбінової кислоти[35]

В колбу на 250 см³ додають 10 см³ розчину аскорбінової кислоти, 2 см³ крохмалю та титрують 0,1 н розчином йоду. Оскільки концентрація забрудника була дуже малою, розчин йоду використовувався з концентрацією 0,001 моль/дм³.

$$C = \frac{0,001 \cdot V_I \cdot 2}{10},$$

де 0,001 – концентрація розчину йоду, моль/дм³,

V – об'єм йоду, см³,

2 – еквівалент йоду,

10 – об'єм аліквоти, см³.

2.2.1 Методика визначення вмісту глюкози[35]

В колбу на 250 см³ додають 10 см³ розчину глюкози, 35 см³ NaOH концентрацією 0,1 моль – екв/дм³, 25 см³ розчину I² концентрацією 0,1 моль – екв/дм³ та залишають на 15 хвилин в темному місці. Після цього розчин підкислюють до слабкокислого середовища та титрують розчином тіосульфату в присутності крохмалю до знебарвлення розчину.

$$C = \frac{(0,1 \cdot 25) - (0,1 \cdot V_t)}{10},$$

де 0,1 – концентрація розчину йоду, моль - екв/дм³,

25 – об'єм йоду, см³,

0,1 – концентрація розчину тіосульфату, моль - екв/дм³

V_t – об'єм тіосульфату, см³

10 – об'єм аліквоти глюкози, см³.

2.2.1 Методика для визначення хімічного споживання кисню[35]

Методика для визначення ХСК відповідно ГОСТ Р 52708-2007. В термостійку колбу об'ємом 250 см³ відбирають аліквоту аналізованого розчину (від 0,1 до 100 см³ залежно від концентрації органічних речовин), 5 см³ сульфатної кислоти (1:4), 10 см³ КМnО₄ (0,01 N). Після цього розчини кип'ятять 10 хвилин, додають 10 см³ щавелевої кислоти (0,01 N) та титрують перманганатом калію до появи блідо-рожевого забарвлення. Розчини щавелевої кислоти та перманганату калію готуються на сульфатній кислоті (1:4). Хімічне споживання кисню (мг О₂/дм³) обраховується за формулою:

$$X = \frac{(A-B) \cdot K \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{(A-B) \cdot K \cdot 80}{V}, \quad (2.11)$$

де А і В – об'єми 0,01 н перманганату калію, витрачені на титрування досліджуваної та холостої проби, см³;

К – поправочний коефіцієнт до розчину перманганату калію;

V – об'єм проби, взятої для аналізу, см³;

8 – еквівалент кисню (якщо поправка до титру перманганату калію має значення від 0,995 до 1,005, то при обчисленні результатів її можна не враховувати).

2.2.1 Методика визначення вмісту заліза[35]

Метод (ГОСТ 4011 – 72) оснований на взаємодії іонів заліза в лужному середовищі із сульфосаліциловою кислотою з утворенням комплексної сполуки, яка має жовтий колір. Інтенсивність забарвлення, яке пропорційне масовій концентрації заліза, вимірюють при довжині хвилі 430 – 440 нм. Діапазон вимірювання масової концентрації загального заліза без розбавлення проби 0,10 – 2,00 мг/дм³. В цьому інтервалі сумарна похибка вимірювання з ймовірністю Р = 0,95 знаходиться в межах 0,01 – 0,03 мг/дм³.

Для визначення кількості заліза в суміші необхідно для початку побудувати градувальник графік залежності коефіцієнту світлопоглинання від вмісту. В 5 мірних колб, об'ємом 50 см³ вводять стандартний розчин заліза з вмістом (мг): 0,05,

0,1, 0,15, 0,2, 0,3 відповідно, 10 см³ води, 5 см³ розчину сульфосаліцилової кислоти (10 %), 5 см³ розчину аміаку (10 %). Вміст колб розбавляють до мітки, фотометрують відносно дистильованої води при довжині хвилі 440 нм в кюветі на 1 см. За отриманими результатами будується градувальник графік. Для визначення вмісту заліза в зразку необхідно додати ті ж реагенти в аналогічній кількості та за графіком знайти кількість іонів Fe³⁺.

Масову концентрацію заліза (X) у пробі, що аналізується, з урахуванням розбавлення розраховують за формулою.

$$X = \frac{C \cdot 50}{V_{\text{пр}}}, \quad (2.2)$$

де C – концентрація заліза, знайдена за калібробочним графіком, мг/дм³;

V_{пр} – об'єм проби, взятий для визначення, см³;

50 – об'єм, до якого розведена проба.

2.3 Методи дослідження

2.3.1 Інфрачервона спектроскопія

Метод інфрачервоної спектроскопії дає можливість одержати відомості про відносні положення молекул протягом дуже коротких проміжків часу, а також оцінити характер зв'язку між ними, що є принципово важливим при вивченні структурно-інформаційних властивостей різних речовин.

В основі цього методу лежить така фізична явище, як інфрачервоне випромінювання. Інфрачервоне випромінювання також називають «тепловим» випромінюванням, так як всі тіла, тверді і рідкі, нагріті до певної температури, випромінюють енергію в інфрачервоному спектрі. При цьому довжини хвиль, випромінювані тілом, залежать від температури нагрівання: чим вище температура, тим коротше довжина хвилі і вище інтенсивність випромінювання.

За допомогою даного методу було проведено дослідження стану поверхні зразків титан (IV) оксиду. За допомогою поверхневих груп можна встановити які

саме групи визначають властивості каталізатора та як це вплине на швидкість деструкції.

2.3.2 Спектрофотометрія

Спектрофотометрія. Спектрофотометрія— це сукупність методів визначення кількісних характеристик монохроматичного випромінювання. Спектральна фотометрія дає методи отримання спектрів випромінювання, відбивання, пропускання, поглинання і розсіювання. Вони виражаються графічними залежностями розподілення відповідних величин за довжинами хвиль або частотами випромінювання.

Спектрофотометрія (абсорбційна) — фізико-хімічний метод досліджень розчинів і твердих речовин, оснований на вивченні спектрів поглинання в ультрафіолетовій (200—400 нм), видимій (400—760 нм) та інфрачервоній (>760 нм) областях спектра. Основна залежність, що вивчається у спектрофотометрії - залежність інтенсивності поглинання падаючого світла від довжини хвилі.

Спектрофотометричним методом проводились дослідження розчинів глюкози, аскорбінової кислоти та фероплекту. Дослідження проводились на спектрофотометрі UV – 5800PC Spectrophotometr. Вимірювання проводились при довжинах хвиль від 860 до 190 нм. Проаналізовано розчини політантів з концентраціями 20, 60 та 100 мг/дм³.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

У лабораторії присутні шкідливі, подразнюючі, пожежо- і вибухонебезпечні речовини та матеріали, використовується теплова, електрична енергія та енергія хімічних реакцій.

Науково-дослідна робота виконувалася з урахуванням вимог охорони праці.

На основі аналізу шкідливих та небезпечних виробничих факторів розроблено заходи щодо оптимізації умов праці на робочому місці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях.

4.1 Охорона праці

4.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи з охорони праці

4.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 роботи, що виконуються в лабораторії належать до категорії II б (середньої важкості). У таблиці 6.1. наведена характеристика санітарних норм параметрів мікроклімату для хіміко-технологічної лабораторії.

Температура повітря в приміщенні є оптимальною і становить 18 °С в холодний період року та 21 °С в теплий період року. Відповідають нормі також значення відносної вологості повітря та швидкості руху повітря в лабораторії. Отже, мікроклімат приміщення відповідає санітарним нормам. В холодний період року фактичні значення параметрів мікроклімату підтримуються за рахунок використання системи центрального водяного опалення[36].

У хіміко-технологічній лабораторії використовується вентиляційна система загальнообмінного типу та встановлена витяжна шафа, що представляє собою ковпак великої ємності, всередині якого проводяться роботи зі шкідливими речовинами.

Таблиця 4.1 – Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії[36]

Категорія роботи	Період року	Параметри мікроклімату	Нормовані значення мікроклімату	
			Оптимальні	Фактичні
ІІ б	Холодний	Температура, °С	17 – 19	18
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	50
		Швидкість руху повітря, м/с	0,2	0,2
	Теплий	Температура, °С	20 – 22	21
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	50
		Швидкість руху повітря, м/с	0,3	0,3

У таблиці 4.2 наведена коротка санітарна характеристика приміщення лабораторії.

Таблиця 4.2 – Коротка санітарна характеристика приміщення хіміко-технологічної лабораторії[36]

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливого впливу	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, стандарт	Засоби допiкаряної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони	Клас лабораторії згідно з СН 245-71	Санітарна група лабораторного процесу
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хіміко-технологічна лабораторія	Залізо (II) сульфат. Внаслідок пересипання утворює багато пилу.	Токсична дія загального характеру, ураження внутрішніх органів та систем організму	0,007	III	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85, захисні окуляри	Промивання місця потрапляння реактиву водою.	Візуальний контроль.	V	Ia
	Залізо (III) хлорид. Внаслідок пересипання утворює багато пилу		0,04	II					

Продовження таблиці 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Аміачна вода. Внаслідок неза- криття ємності, в якій зберігається або розлиття	Токсична, подразнююча дія, викликає хімічні опіки, запалення верхніх та глибинних органів дихання.	20	IV	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85, захисні окуляри	Промивання місця ураження водою і 2 %-вим розчином оцтової кислоти.	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів аналізу.		
	Перманганат калію, внаслідок розлиття, (поступання через шкіру незначне).	Токсична дія за- гального характеру. Ураження внутріш-ніх органів.	—	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83	Промивання місця потрапляння реак- тиву водою.	Фотометричн ий метод (в присутності нітрату срібла).		
	Сульфосаліцилов а кислота. Внаслідок незакри-ття ємності, де збе- рігається, розлиття.	Токсична, подразнююча дія, викликає хімічні опіки, ураження дихальних шляхів	5	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83, окуляри захисні ГОСТ 12.4.003-80	Промивання місця ураження 2%-м роз- чиномгідрокарбона танатрія. Винести з небезпечної зони.	Метод нефелометрії (з AgNO ₃)		

4.1.1.2 Освітлення робочої зони

Згідно ДБН В.2.5-28-2006 було визначено, що в лабораторії виконуються зорові роботи IVa розряду[36]. Використовується система природного бокового освітлення, що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішній стіні та система штучного загального рівномірного освітлення. Санітарні норми параметрів освітлення наведені в таблиці 4.3.

Фактичне значення освітленості при використанні штучного освітлення становить 300 лк і відповідає нормі.

В якості джерел штучного освітлення використовуються люмінесцентні світильники ВОД з лампами ЛБ, які розміщені у верхній зоні приміщення для здійснення загального рівномірного та загального локалізованого освітлення. Дані світильники за своєю будовою є захищеними від пилу, вологи і хімічно активного середовища. Контроль освітленості проводиться один раз на півріччя та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю-116.

Таблиця 4.3 – Санітарні норми і фактичні значення параметрів освітлення[36]

Середньої точності	Характеристика зорової роботи	Розряд зорової роботи	Штучне освітлення				Природне освітлення		Суміщене освітлення	
			Освітленість, лк				КПО, е _н , %			
			При системі комбінованого освітлення			При системі загального освітлення	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні
			всього	у т. ч. від загального	Фактичне значення					
V _a	750	200	300	300	4	1,5	2,4	0,9		

4.1.1.3 Захист від шуму та вібрації

Джерелами шуму та вібрації в лабораторії були витяжні шафи, мішалки, компресори та центрифуга.

Згідно ДСН 3.3.6.037-99 допустимий рівень звуку при виконанні висококваліфікованої роботи, вимірювальної та аналітичної роботи складає 60 ДБА[36].

Загальний рівень шуму при виконанні науково-дослідної роботи складав 52 ДБА, і, отже, не перевищував допустимі норми. Таким чином, розробляти додаткові заходи щодо зниження рівня шуму немає потреби.

Відповідно до ДСН 3.3.6.037-99 та ГОСТу 12.1.001-89 допустимий рівень тиску в третинооктавних смугах із середньгеометричними частотами на робочих місцях від ультразвукових установок наведено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Допустимий рівень ультразвукового тиску в третинооктавних смугах на робочому місці[36]

Середньгеометричні частоти третинооктавних смуг, кГц	12,5	16	20	25	31,5-100
Допустимі рівні тиску, дБ	80	90	100	105	110

Джерелом ультразвукових коливань в лабораторії була ультразвукова водяна баня з частотою 37 кГц.

Загальний рівень ультразвукових коливань при виконанні науково-дослідної роботи складав 110 дБ, і, отже, не перевищував допустимі норми. Таким чином, розробляти додаткові заходи щодо зниження рівня ультразвукових коливань немає потреби.

4.1.1.4 Електробезпека

Згідно з ПУЕ у відповідності до ступеня небезпеки ураження електричним струмом лабораторія належить до приміщень 2 категорії – особливо небезпечні приміщення через наявність фактичного агресивного середовища.

У лабораторії використовується електрообладнання, яке живиться від трифазної чотирьохпровідної електромережі змінного струму з частотою 50 Гц та напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю.

Ураження людей електричним струмом можливе при порушенні електроізоляції, коли під напругою можуть опинитися струмопровідні елементи обладнання. У цьому випадку заходом запобігання ураження людей електричним струмом є ізоляція струмопровідних частин. Струмопровідною також є підлога. Для захисту від ураження струмом використовується керамічна плитка.

Ураження людини електричним струмом в умовах робочої зони може виникнути з умов дотику до металевих корпусів обладнання та незаземлених металевих предметів, які опинилися під напругою.

Джерелами ураження електричним струмом є випрямлячі, струмопровідники, а також металевий корпус лінії. Причиною ураження може бути перехід напруги мережі 220 В в ланцюг живлення лінії в результаті порушення цілісності ізоляції.

Розраховуємо силу струму, що проходить крізь тіло людини при одно- і двофазному дотику до струмопровідних елементів, що перебувають під напругою[36]:

$$I_n = \frac{U_\phi \cdot 10^3}{R_n + R_o} \text{ мА} . \quad (4.1)$$

де $U_\phi = 220$ – фазова напруга, В;

$R_n = 2000$ – опір людини в самих несприятливих умовах, не враховуючи опір підлоги, Ом;

$R_0 = 4$ – опір заземлення нейтралі, Ом.

Відповідно до ГОСТ 12.1.038-84 в нормальному режимі роботи електрообладнання $I = 0,3$ мА, $U = 2$ В, при аварійному – $I = 6$ мА, $U = 36$ В[36].

$$I_{\text{л}} = \frac{220 \cdot 10^3}{2000 + 4} = 109,78 \text{ мА}. \quad (4.2)$$

Напруга дотику[36]:

$$U_{\text{д}} = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}} = 0,11 \cdot 2000 = 220 \text{ В}. \quad (4.3)$$

Отже, як бачимо розраховані значення $I_{\text{л}}$ і $U_{\text{д}}$ значно перевищують наведені вище нормативні значення. Це свідчить про те, що при порушенні вимог правил будови електрообладнання у приміщенні лабораторії можливі електротравми з тяжкими наслідками.

Оскільки, в умовах лабораторій небезпечною є дія на людину будь-якого відчутного струму, захисту від випадкового дотику підлягають всі струмоведучі частини обладнання незалежно від напруги. В особливо тяжких умовах знаходиться ізоляція електрообладнання, яке знаходиться у витяжній шафі. Тому мережеві шнури з поліхлорвініловою ізоляцією по всій довжині захищені резиновим шлангом.

Для забезпечення електробезпеки використовуються окремо чи у поєднанні один з одним такі заходи та засоби:

- електроізоляція струмоведучих частин;
- електрозахисні засоби: діелектричні рукавиці, діелектричне взуття, ізолювальні підставки, плакати та знаки безпеки;
- захисне заземлення;
- захисне відключення електроустановок при виникненні в них небезпеки ураження струмом. Під час виконання науково-дослідної роботи використовується апаратура з заземленням I класу, тобто заземлення відбувається автоматично при включенні вилки в розетку.

4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

4.2.1 Безпека проведення експериментальної частини НДР

Експериментальна частина НДР виконувалася в лабораторіях №133 корпусу №4 Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту». В лабораторії працювало 3 особи, на кожного працівника припадало: площа 20 м² та об'єм 60 м³, що відповідає санітарним нормам.

В експериментах використовувався скляний лабораторний посуд. При порушенні правил роботи з ним можливі механічні порізи шкіри. Особливо небезпечним є посуд, забруднений аміачною водою (в особливості, концентрованим розчином аміаку), соляною кислотою, оскільки при доторканні їх до шкіри можливі хімічні опіки. Не менш важливою є обережність роботи з органічними речовинами (ацетон, декан, олеїнова кислота тощо), особливо не допускається їх зберігання біля електроплитки.

В процесі проведення НДР використовувалися наступні прилади:

- електрична плитка;
- електрична мішалка;
- ультразвукова водяна баня;
- центрифуга.

Для забезпечення безпеки працівника передбачені наступні дії:

- всі роботи проводяться в спеціальному халаті;
- всі дослід з концентрованими речовинами проводяться в витяжній шафі при наявності спеціального одягу і захисних окулярів, перед початком роботи перевіряється наявність руху повітря у витяжній шафі;
- електричні прилади вмикаються у справні розетки;
- в кінці робочого дня вимикають електроенергію і воду;
- обов'язково передбачені медичні аптечки.

Порядок допуску персоналу до самостійної роботи в лабораторії неорганічного синтезу: до самостійної роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які досягли 18-річного віку, пройшли медичний огляд, професійно навчені, пройшли вступний первинний інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки, засвоїли методики виконання науково-дослідної роботи.

Всі хімічні реактиви, що використовуються у науково-дослідній роботі, зберігаються безпосередньо в приміщенні лабораторії. Хімічно чисті реактиви зберігаються в скляній тарі у витяжній шафі. Хімічні реактиви, що піддаються дії світла, зберігаються в склянках, виготовлених з темного скла або обгорнутих чорним папером, в затемненій частині лабораторії. Хімікати в дрібній тарі зберігаються на стелажах відкритого типу. Хімічні реактиви зберігаються в щільно закритих банках та інших сосудах з наклеєними на них етикетками, на яких вказані точна назва речовини та її характеристика (вогнебезпека, концентрація).

4.2.2 Пожежна безпека

Причинами виникнення загорання і вибуху в приміщенні лабораторії можуть бути:

- перенавантаження електрообладнання та його нагрівання;
- коротке замикання при пошкодженні електроізоляції електрообладнання;
- теплова дія;
- механічне пошкодження електромережі;
- накопичення зарядів статичної електрики;
- прямий удар блискавки в будівлю;
- занесення високих потенціалів блискавки в приміщення.

Для усунення причин виникнення загорання і вибуху у лабораторії вживаються наступні заходи і засоби:

- застосування первинних засобів гасіння пожеж – вогнегасників;
- встановлення плавких запобіжників;
- передбачено аварійне відключення установок у випадку виникнення загорання;

— використовуються засобів колективного захисту від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.4.124-83, а саме використовується відвід зарядів за допомогою заземлення;

— встановлений блискавкозахист за допомогою стрижневого блискавковідводу.

Показники пожежної та вибухонебезпечних речовин та матеріалів, що знаходяться в лабораторії, наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5– Показники пожежної та вибухової небезпечності речовин та матеріалів. Класифікація лабораторії пожежо- та вибухонебезпечності [36]

Назва дільниць, приміщень	Речовини, що мають обіг у виробн. ГОСТ	Агрегатний стан речов. в норм. умовах	Горючість, займистість	Показники пожежо- і вибухо-небезпечності, °С			Вибухоне-безпечні суміші з повітрям		Вогнегасячі засоби	Категорія приміщення за ОНТП 34-86	Клас приміщення (зони) і зовнішніх установок згідно з ПУЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисту по влаштуванню грозозахисту
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання	Категорія	група				
Хіміко-технологічна лабораторія №018	Деревина	тв.	горить	225	225	260	ТЗ	ПА	ВВ-2, ВВ-5	В	В-16	II-6
	Гума	тв.	горить	-	220	-	ТЗ	ПА	ОУ-5			

З метою зменшення пожежної небезпеки всі конструкції виконані на 90 % з негорючих матеріалів. Електропроводка проведена ззовні витяжної шафи, вимикачі та розетки також знаходяться поза витяжною шафою.

З метою оптимізації процесу пожежогасіння у випадку виявлення полум'я в лабораторії знаходяться первинні засоби пожежогасіння (пожежний інвентар: покривала з негорючого теплоізоляційного полотна, грубововняні тканини, ящики з піском, пожежні відра, совкові лопати; пожежний інструмент: гаки, лом, сокири тощо; вогнегасники) у спеціально відведеному місці, про місцезнаходження якого інструктують всіх працівників лабораторії.

Приміщення лабораторії обладнане пожежною сигналізацією, а також в лабораторії розміщено план евакуації при виникненні пожежі.

4.2.3 Аналіз безпеки об'єкта

Згідно з Положенням «про аналіз безпеки об'єкта» лабораторія №133 корпусу №4 Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту» відноситься до категорії потенційно небезпечних об'єктів, рівень Б. Згідно з класифікацією пожеж за ГОСТ 27331-87, пожежа відноситься до класу В підкласу В2, який характеризується горінням рідких речовин розчинних у воді (спирт, ацетон та ін.).

Аварійні ситуації можуть виникнути в разі: ураження електричним струмом, виходу з ладу водопостачання, підвищення загазованості приміщення, розлив розчинів концентрованих реагентів, вихід з ладу механічного та електричного обладнання, займання або самозаймання речовин, вихід з ладу вентиляції та інше.

В разі аварійної ситуації забороняється допускати сторонніх осіб в небезпечну зону, повідомити про те, що сталося керівника робіт. Особи, які зайняті ліквідацією аварій, повинні бути забезпечені індивідуальними засобами захисту. При виникненні пожежі викликати пожежну частину та приступити до гасіння підручними засобами пожежогасіння. Якщо є потерпілі надавати їм

першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу. Виконувати всі вказівки керівника робіт по ліквідації небезпеки.

Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю.

1. Розраховуємо кількість місць $M_{\text{пр}}$ за площею приміщення для укриття людей, виходячи з норми на одну людину: $S_1=0,5 \text{ м}^2$ при висоті $h=2,1\text{--}2,9 \text{ м}$, яка дозволяє встановити двоярусні нари.

$$M_{\text{пру}} = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1} = \frac{35}{0,5} = 70 \text{ чол.}; \quad (4.4)$$

$$M_8 = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1} = \frac{220}{0,5} = 440 \text{ чол.}; \quad (4.5)$$

$$M_{12} = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1} = \frac{220}{0,5} = 440 \text{ чол.} \quad (4.6)$$

2. Розраховуємо кількість місць за об'ємом приміщень M_0 . Ця кількість повітря передбачається для забезпечення життєдіяльності людей протягом 3-4 годин на випадок, коли буде порушено повітропостачання. Для цього визначимо об'єм всіх приміщень в зоні герметизації основних і допоміжних.

$$M_{0\text{пру}} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(35 + 7) \cdot 2,3}{1,5} = 64 \text{ чол.}; \quad (4.7)$$

$$M_{08} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(220 + 78 + 10) \cdot 2,2}{1,5} = 451 \text{ чол.}; \quad (4.8)$$

$$M_{012} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(220 + 78 + 10) \cdot 2,2}{1,5} = 451 \text{ чол.} \quad (4.9)$$

3. Порівнюємо кількість місць з площею та за об'ємом і визначаємо фактичну місткість сховищ (менша за значенням):

$$M_{\text{пру}} = \min\{70; 64\} = 64 \text{ чол.}; \quad (4.10)$$

$$M_8 = \min\{451; 440\} = 440 \text{ чол.}; \quad (4.11)$$

$$M_{12} = \min\{451; 440\} = 440 \text{ чол.} \quad (4.12)$$

4. Розраховуємо загальну місткість усіх захисних споруд об'єкта:

$$M_3 = M_{\text{пру}} + M_8 + M_{12} = 64 + 440 + 440 = 944 \text{ чол.} \quad (4.13)$$

5. Визначаємо коефіцієнт місткості захисних споруд об'єкта:

$$K_M = \frac{M_3}{N} = \frac{944}{800} = 1,18. \quad (4.14)$$

6. Визначаємо необхідну кількість нар в кожній захисній споруді.
Висота 2,3 м дозволяє встановити двохярусні нари (одні нари на 5 чоловік).

$$H_{\text{пру}} = \frac{M_{\text{пру}}}{5} = \frac{64}{5} = 12 \text{ нар}; \quad (4.15)$$

$$H_8 = \frac{M_8}{5} = \frac{440}{5} = 88 \text{ нар}; \quad (4.16)$$

$$H_{12} = \frac{M_{12}}{5} = \frac{440}{5} = 88 \text{ нар.} \quad (4.17)$$

8. Всього потрібно нар:

$$H = H_{\text{пру}} + H_8 + H_{12} = 12 + 88 + 88 = 188 \text{ нар.} \quad (4.18)$$

Захисні споруди, що є на території НТУУ “КПІ”, дозволяють укрити всіх студентів та робітників корпусу № 4 при найбільшій кількості людей у випадку виникнення надзвичайної ситуації.

Для всіх захисних споруд необхідно придбати 188 двоярусних нар.

ВИСНОВКИ

На підставі літературного огляду для деструкції органічних поллютантів, що містяться в фармацевтичних стоках, було обрано метод фотокаталітичної деструкції, яка ґрунтується на сукупній дії фотокаталізаторів та ультрафіолетового випромінювання.

Проведена характеристика фотокаталізаторів (рутилу, анатазу та анатазу «КПІ») методом ІЧ-спектроскопії показала, що на поверхні містяться наступні групи: OH^- , H_3O^+ , H_2O . Досліджені ТНЗ для зразків фотокаталізаторів становлять: для рутилу, анатазу та анатазу «КПІ» 5,4; 5,2 та 2,4 відповідно.

Досліджено вплив рН та дози фотокаталізатора на ступінь очищення водних розчинів від органічних поллютантів: оптимальний рН є той, що відповідає точці нульового заряду, а оптимальна доза фотокаталізатора становить $1,5 \text{ г/дм}^3$.

Встановлено, що сорбція не відіграє важливої ролі у видаленні глюкози та аскорбінової кислоти – максимальний ступінь вилучення поллютанта адсорбцією становить 4%.

Проведено порівняння фотокаталізаторів і виявлено, що найкращі фотокаталітичні властивості в даному випадку демонструє анатаз промислового виготовлення. Він забезпечує ступінь видалення забрудників до 80% незалежно від системи.

Досліджена кінетика процесу свідчить, що сумарна фоторекція перебігає за нульовим порядком, проте на різних ділянках спостерігаються різні процеси. Знайдена енергія активації процесу фото деструкції ($\approx 9 \text{ Дж}$) свідчить про наявність радикального механізму реакції.

В подальшому планується продовжити дослідження на реальних стічних водах та встановити основні параметри, що впливають на їх фотокаталітичну деструкцію.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Кульский Л. А. Теоретические основы и технологии конденсирования воды. – К.: Наукова думка, 1980 г. – 584 с.
2. Беликов С. Е. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
3. ГОСТ 17.1.3.07-82 – Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков.
4. Daughton CG; Ternes TA "Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?" Environmental Health Perspectives, 1999, 107(suppl 6), 907-938; doi:10.2307/3434573
5. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии/ Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии /Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991. – С. 7–17.
6. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air / Ed. by D.F. Ollis, H. Al-Ekabi. Elsevier, 2003.
7. МОЗ України "Про затвердження Правил проведення утилізації та знищення неякісних лікарських засобів, до складу яких входять наркотичні засоби, психотропні речовини та прекурсори" от 19.03.1999 № 67/59 //
8. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е.Н. Савинов. // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 11. – С. 52–56.
9. Мищук Н.А. Моделирование деструкции органических примесей в воде при воздействии озона и ультрафиолетового излучения / Н.А. Мищук, В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко [и др.] // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25. – № 4. – С. 305–319.
10. Cipparone I.A. Ozonation and BDOC removal: effect on water quality / I.A. Cipparone, A.C. Diehl, G.E. Speitel Jr. // J. Water Works Assoc. – 1997. – Vol. 89. – № 12. – P. 84–97.

11. Соложенко Е. Г. Применение каталитической системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ при очистке воды от органических соединений / Е. Г. Соложенко, Н. М. Соболева, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26. – № 3. – С. 219–246.
12. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II. Combination with zeolites / H. Kesiz, A. L. Bociz, N. Koprivanac [et al.] // Dyes and Pigm. – 2007. – Vol. 74. – № 2. – P. 388–395.
13. Макаров Г.В. Охрана труда в химической промышленности / Макаров Г.В., Стрельчук Н. А., Кушелёв В. П., Орлов Г. Г. – М.: Химия, 2007.
14. Bacsa R., Kiwi J., Ohno T. et al. // Journal of Physical Chemistry B. 2005. V.109. P.5994.
15. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. // Science. 2001. V. 293. P. 269.
16. Ohno T., Mitsui T., Matsumura M. // Chemistry Letters. 2003. V. 32. P. 364.
17. Umebayashi T., Yamaki T., Yamamoto S. et al. // Journal of Applied Physics. 2003. V.93. P. 5156.
18. Никандров В.В. // Успехи биологической химии. 2000. Т. 40. С. 357396.
19. Murthy, M., Esayan, M., Hobson, A., MacKenzie, S., Lee, W.-K. And VanZeeb, J.W. //(2001) J. Electrochem. Soc. 148, A1141-A1147
20. Igarashi, H., Fujino, T. and Watanabe, M.// (1995) J. Electroanal. Chem.391,
21. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. // Chem. Rev. 2007, 107, 28912959.
20. Yi Xie, Qingnan Zhao, Xiu Zhao, Yuanxhi Li Low temperature preparation and characterization of N-doped and N-S- codoped TiO_2 by sol-gel route. // Catal. Letter 2007, 118, 231-237
21. Нанофотокаталізатори на основі титану (IV) оксиду: синтез та властивості (Огляд) / А.Я. Бариляк, Х.С. Бесага, Я.В. Бобицький, Я.І. Вахула // Фізика і хімія твердого тіла. — 2009. — 10, № 3. — С. 515—523.
22. Артемьев Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ. — СПб: Химия, 1999. — 304 с.

23. A. Kudo, "Photocatalyst materials for water splitting", *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, no. 1, pp. 31—38, 2003.
24. M. Landmann et al., "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂", *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 24, no. 3, pp. 1—6, 2012.
25. A.D. Paola et al., "Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst", *Catalysts*, vol. 1, no. 3, pp. 36—73, 2013.
26. Фотокаталитическая очистка воздуха. Евгений Николаевич Савинов, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Новосибирского государственного университета, зав. группой фотокатализа на полупроводниках. Институт катализа СО РАН, 1997.
27. Kondrakov, AO; Ignatev, AN; Frimmel, FH; Bräse, S; Horn, H; Revelsky AI (2014). "Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study". *Applied Catalysis B: Environmental*, in press, available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.007>.
28. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / Н.М. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды*. — 2007. — Т. 29, № 2. — С. 125-159. — Бібліогр.: 169 назв. — рос.
29. Карпова Е. О., Нагибина И. Ю. Технология полупроводникового фотокатализа — экологически чистого способа прямого использования солнечной энергии // *Омский научный вестник*. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. № 3 (123). С. 304–307.
30. Кировская И. А., Тимошенко О. Т., Карпова Е. О. Каталитические и фотокаталитические свойства компонентов системы InP-CdS, ZnTe-CdS // *Журнал Физической Химии*. 2011. Т. 85, № 4. С. 633–636.
31. H. Gnaser, B. Huber, Ch. Ziegler, "Nanocrystalline TiO₂ for Photocatalysis", *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 505–535 (2004)
32. Е.Н. Савинов: *Соросовский образовательный журнал*, том 6, 11, 52-56 (2000)

33. Xianliang Fu, Jinlin Long, Xuxu Wang, Dennis Y.C. Leung, Zhengxin Ding, Ling Wu, Zizhong Zhang, Zhaohui Li, Xianzhi Fu Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution // International Journal of Hydrogen energy. 2008. №6484 - 6491.
34. Хімічна технологія каталізаторів та каталітичних процесів. Розд.: Кінетика і макрокінетика гетерогенно-каталітичних процесів [Електронний ресурс] : курс лекцій, комп'ютерний практикум, методичні вказівки до виконання курсового проекту для студентів V курсу спеціальності «Хімічна технологія неорганічних речовин» / НТУУ «КПІ» ; уклад. А. Л. Концевой, К. М. Банюк. – Електронні текстові дані (1 файл: 13,1 Мбайт). – Київ : НТУУ «КПІ», 2011.
35. Методичні вказівки до виконання курсової, контрольної та лабораторних робіт з дисципліни “Теоретичні основи хімії та технології водопідготовки” для студентів ХТФ спеціальності 6.091602 “Хімічна технологія неорганічних речовин” / Уклад. І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова, Т. А. Каменська та ін. - К.: ІВЦ “Видавництво Політехніка”, 2002. - 48с.
36. Методичні вказівки до виконання розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях в дипломних проектах і роботах для спеціалістів і магістрів хіміко-технологічного факультету і факультету біотехнології та біотехніки» / Уклад.: А. Т. Орленко, Н. А Праховнік, Ю.О. Полукаров – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 62 с;

ДОДАТКИ