



УКРАЇНА

(19) UA (11) 33565 (13) A

(51) 6 B01J27/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту(54) ФОТОКАТАЛІЗАТОР ЗНЕШКОДЖЕННЯ МІКРОДОМІШОК ХЛОРОРГАНІЧНИХ ТОКСИКАНТІВ У ВОДІ  
ВИДИМИМ СВІТЛОМ

(21) 99031325

(22) 11.03.1999

(24) 15.02.2001

(33) UA

(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.

(72) Корюкова Віолета Петрівна, Камалов Герберт  
Леонович, Гончарук Владислав Володимирович,  
Соболева Неллі Михайлівна(73) Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського  
НАН України(57) Фотокаталізатор знешкодження мікродомішок  
хлорорганічних токсикантів у воді видимим світ-лом, що містить  $\text{TiO}_2$  у кристалевому стані,  $\text{SO}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , який відрізняється тим, що він додатково містить  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наступним співвідношенням вказаних компонентів, мас. %:

$\text{SiO}_2$	0,01-0,02
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,01-0,02
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,02-0,25
$\text{SO}_3$	3-6
$\text{H}_2\text{O}$	13-15
$\text{TiO}_2$	решта.

(у кристалевому стані).

Винахід стосується каталітичної хімії та технології водопідготування, зокрема, фотокаталізатора для знешкодження техногенних токсикантів - персистентних хлорорганічних циклічних сполук у воді.

Відомий фотокаталізатор знешкодження хлорорганічних сполук у стічних водах під впливом УФ-світлового потоку, який має у своєму складі суспензію  $\text{TiO}_2$  (див.: Tanaka K., Hisanaga T. Harada K., Kew G. Ghem, 1989, 13 № 1, p.5-7. Photocatalytic degradation of organohalide compounds in semiconductor suspension with added hydrogen peroxide.)

Найближчим до винаходу, що заявляється є фотокаталізатор знешкодження хлорорганічних токсикантів у підземних водах, який має у своєму складі  $\text{TiO}_2$  у кристалевому стані (анатаз), активований сонячним світлом,  $\text{SO}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Він забезпечує повне розкладання трихлоретилenu при низькій інтенсивності, УФ – складової світлового потоку (див.: Metod Mark S., Furehi Craid S. // Environ. Progr, 1993, 12, № 3, p.194).

Даний фотокаталізатор обрано прототипом.

Загальним у прототипу та винаходу є склад-хімічний та фазовий, а також властивості широкозонного напівпровідника, які обумовлюють хімічну та фотокорозійну стійкості.

Але у складі фотокаталізатора за прототипом відсутні активні компоненти, які забезпечують фоточутливість у видимій частині спектра. В наслідок цього він не забезпечує розкладання персистентних хлорорганічних сполук.

В основу винаходу поставлено задачу створити каталізатор знешкодження мікродомішок хлорорганічних токсикантів у воді видимим світлом, в якому шляхом введення додаткових компонентів, а також іншої кількості їх забезпечити розкладання хлорорганічних токсикантів у воді.

Поставлену задачу вирішено у фотокаталізаторі знешкодження мікродомішок хлорорганічних токсикантів у воді видимим світлом, що містить  $\text{TiO}_2$  у кристалевому стані,  $\text{SO}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$  тим, що він додатково містить  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  за наступним співвідношенням вказаних компонентів, мас. %:

$\text{SiO}_2$	0,01-0,02
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,01-0,02
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,02-0,25
$\text{SO}_3$	3-6
$\text{H}_2\text{O}$	13-15
$\text{TiO}_2$	решта.

(у кристалевому стані)

Новим у винаході, що заявляється, є склад і структура фотокаталізатора – кислотоутворюючі ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) та фоторедоксактивні ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) іони, які приводять до зміни типу провідності – домішковий тип.

Наслідком цього є формування нових активних центрів за участю атмосферного кисню, що мають надзвичайну окислювальну дію і здатність до ауторегенерації.

Цей синергічний ефект неможливо було прогнозувати, тому що діє багато кібернетичних факторів, які не підлягають контролю. Відсутність такого ефекту у відомих каталізаторів обумовлює

(19) UA (11) 33565 (13) A

неактивність до видимого світла широкозонного напівпровідника, яким є  $\text{TiO}_2$  (анатаз).

Фотокаталізатор, що заявляється, не є рН-залежним, останнє є суттєвим для питної води, яка має рН 6-8.

Зв'язок між ознаками і досягнутим результатом можна пояснити таким.

Кристалізація анастazu у присутності іонів  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  - обумовлює цілеспрямовану деформацію структури анастazu.

Фоточутливість до видимого світла забезпечують іони заліза, які є лабільними у псевдощаруватій структурі твердого розчину при освітленні.

Твердий розчин перелічених раніше кислотоутворюючих та фоторедоксактивних тонів у анастзі забезпечує активність фотокаталізатора, яка є наслідком зміни типу провідності і механізму окислення субстрату у присутності фотокаталізатора, що заявляється.

Фотокаталізатор отримують таким чином.

У реакційній колбі, яка містить мішалку та обортний холодильник, змішують розчин сульфатів титана (IV), титана (III), заліза (II), кремнієвої та сірчаної кислот. Суміш нагрівають до  $70^\circ\text{C}$  та додають зародки анастazu, які мають таку ж саму температуру.

Далі суміш кип'ятять 4 години, додають алюміній та чекають до закінчення виділення водню. Осад відділяють, промивають киплячим 10%-ним розчином сірчаної кислоти та сушать. Отриманий таким чином продукт є фотокаталізатор, що заявляється. Перед фотолізом на водну суспензію каталізатора діють ультразвуком (гідроакустичним дезинтегратором) та видимим світлом ( $\lambda=400\text{nm}$ .)

Як сировину використовують поліметалевий розчин (наприклад, предгідролізні розчини від сірчанокислотного розквивання алюмінієвого концен-

трат), які використовують при отриманні напівпродуктів титанових пигментів-метатитанової кислоти (див. Беленький Е.Ф., Рискин Е.В. Химия и технология пигментов. - Л.:Химия, 1974. - 656 с.).

#### Приклад 1

500 мл суміші до складу якої входять в г/л титана (IV)-84,3; титану (III) -2,6 ; заліза (II) - 41,8; кремнієвої кислоти -1,5; сірчаної кислоти -292,6 та стандартні зародки анастazu -1,2 кип'ятять 4 години, додають у суміш 0,3 г алюмінієвого порошку та залишають на 30 хвилин, далі промивають кип'ячим 10%-вим розчином сірчаної кислоти та сушать на повітрі. Отримують 80 г фотокаталізатора.

До 0,2 г фотокаталізатора додають 200 мл води, яка містить  $20 \times 10^{-5}\text{M}$  діхлорпіколінової кислоти (ДХПК), дезинтегрують 30 сек та опромінують видимим світлом протягом 4 години (лампа ДРЛ при інтенсивності світлового потоку 300 люм.). За різницею оптичних густин ( $\lambda_{\text{max}}=280\text{ nm}$ ) водних розчинів до і після опромінювання видимим світлом оцінюють ступінь фотодеструкції ДХПК, який є мірою активності фотокаталізатора. Вплив одержання та складу зразків фотокаталізаторів на ступінь фотодеструкції ДХПК та ОХБК (ортохлорбензойної кислоти) наведені у таблиці.

#### Приклад 2

Фотокаталізатор отримували, як у прикладі 1 та використовували для розкладання  $5 \times 10^{-5}\text{M}$  ортохлорбензойної кислоти (ОХБК  $\lambda_{\text{max}}=240\text{ nm}$ ).

Результати наведені у таблиці.

#### Приклади 3-14

Ілюструють вплив умов одержання та складу фотокаталізатора на його активність. Як можна побачити з таблиці, найбільший вплив на активність фотокаталізатора проявляється в утриманні іонів  $\text{Fe}^{3+}$ .

Вплив умов одержання та складу зразків фотокаталізаторів на ступінь фотодеструкції діхлорпіколінової (ДХПК) та ортохлорбензойної (ОХБК) кислот

Приклади	Умови одержання								Вихід, %	Склад фотокаталізатора, мас. %						Субстрат, який розкладається	Ступінь розкладу субстрату, %
	Склад реакційної суміші, г дм <sup>-3</sup>						Зародки TiO <sub>2</sub> (анатаз) мас. %	Час, години		TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Fe (III)	Al (III)	Si (VI)		
	Ti (IV)	Ti (III)	Fe (II)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Al											
1	84,3	2,6	41,8	292,6	1,5	0,30	1,0	4	95,0	79,7	5,3	15,0	0,025	0,01	0,01	ДХПК	≥95
2	62,7	1,6	40,5	236,5	1,1	0,10	0,5	5	94,6	79,2	6,0	14,6	0,23	0,01	0,01	ОХБК	≥95
3	60,0	2,5	40,0	297,1	1,0	0,20	1,0	5	87,1	83,0	3,9	13,0	0,035	0,01	0,01	ДХПК	≥90
4	84,3	2,6	41,8	292,6	1,5	Нема	1,0	4	95,1	79,7	5,3	15,0	0,01	0,001	0,01	ДХПК	40
5	60,0	2,5	40,0	297,1	0,01	0,30	1,0	5	87,1	82,	3,1	14,0	0,035	0,01	0,001	ДХПК	65
6	62,7	1,6	40,5	236,5	1,1	0,15	0,5	4	96,8	79,4	5,6	16,0	0,20	0,01	0,01	ОХБК	≥95
7	63,7	1,8	58,3	321,9	1,1	0,10	0,5	8	65,1	79,8	5,0	15,2	0,25	0,01	0,01	ОХБК	90
8	29,0	0,6	28,0	113,8	0,5	0,10	1,0	5	66,6	81,8	3,2	15,0	0,030	0,015	0,01	ДХПК	90
9	105,7	5,0	91,6	479,0	10	0,30	1,0	5	94,4	78,4	5,8	15,7	0,033	0,01	0,02	ДХПК	80
10	107,7	5,0	98,6	388,4	1,5	0,30	1,0	4	96,8	77,9	7,0	15,1	0,030	0,01	0,01	ДХПК	75
11	60,0	7,5	40,0	297,1	1,0	0,20	1,0	10	97,8	78,2	4,8	17,0	0,02	0,01	0,01	ДХПК	80
12	60,0	2,5	40,0	297,1	5,0	0,20	1,0	3	82,1	78,2	5,8	16,0	0,025	0,01	0,015	ДХПК	90
13	60,0	2,5	40,0	297,1	1,0	0,5	1,0	4	86,3	81,1	4,4	14,5	0,03	0,02	0,01	ДХПК	80
14	60,0	0,7	40,0	297,1	0,5	0,2	1,0	4	84,0	79,9	5,5	14,6	0,28	0,01	0,01	ОХБК	60

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22

---