



(51) МПК
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 38/66 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 37/03 (2020.02); *B01J 23/06* (2020.02); *B01J 38/66* (2020.02); *B22F 9/04* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019135667, 05.11.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 05.11.2019

Дата регистрации:
 01.10.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.11.2019

(45) Опубликовано: 01.10.2020 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

445020, Самарская обл., г. Тольятти, ул.
 Белорусская, 14, ТГУ, ОИС, ПУ

(72) Автор(ы):

Соснин Илья Михайлович (RU),
 Викарчук Анатолий Алексеевич (RU),
 Малкин Владимир Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное Государственное Бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Тольяттинский
 Государственный университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2627496 C1, 08.08.2017.

УЛЕСОВА Д.А. И ДР., Магистерская
 диссертация на тему: Разработка способа
 фотокаталитического разложения
 органических поллютантов с использованием
 наноразмерных частиц оксида цинка,
 Тольяттинский государственный университет,
 2018, 106 с. CN 102872850 A, 16.01.2013. RU
 2678983 C1, 05.02.2019. CN 106964386 A,
 21.07.2017.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ИЗ ПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА
 МАССОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства, который заключается в том, что частицы ZnO, например, цинковых белил, подвергают дополнительной обработке, обеспечивающей повышение их фотокаталитической активности, в процессе которой порошок диспергируют в содержащей аммиак-гидрат дистиллированной воде до растворения находящегося в порошке гидроксида цинка и образования водорастворимой комплексной соли гидроксид гексааммиакат цинка, отстаивают или центрифугируют полученную суспензию для отделения жидкости

от частиц, промывают полученный осадок частиц дистиллированной водой в процессе диспергирования, и разделяют полученную суспензию отстаиванием, центрифугированием на две фракции с размером частиц 200 нм и менее, и с размером частиц более 200 нм, после чего полученные суспензии декантируют и высушивают до постоянного веса осадка, при этом частицы размером менее 200 нм используют в качестве фотокатализатора. Технический результат заключается в разработке способа получения фотокатализатора, позволяющего повысить его фотокаталитическую активность. 2 пр., 3 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 38/66 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 37/03 (2020.02); B01J 23/06 (2020.02); B01J 38/66 (2020.02); B22F 9/04 (2020.02)(21)(22) Application: **2019135667, 05.11.2019**(24) Effective date for property rights:
05.11.2019Registration date:
01.10.2020

Priority:

(22) Date of filing: **05.11.2019**(45) Date of publication: **01.10.2020 Bull. № 28**

Mail address:

**445020, Samarskaya obl., g. Tolyatti, ul.
Belorusskaya, 14, TGU, OIS, PU**

(72) Inventor(s):

**Sosnin Ilya Mikhajlovich (RU),
Vikarchuk Anatolij Alekseevich (RU),
Malkin Vladimir Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe Gosudarstvennoe Byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Tolyatinskij Gosudarstvennyj
universitet" (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING PHOTOCATALYST FROM ZINC OXIDE POWDER OF MASS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a photocatalyst from zinc oxide powder of mass production, which consists in that particles of ZnO, for example, zinc oxide, are subjected to additional treatment, which increases their photocatalytic activity, during which powder is dispersed in distilled water containing ammonia-hydrate until zinc hydroxide in solution is dissolved and zinc hydroxide zinc hydroxide is formed in water-soluble complex salt, settling or centrifugating obtained suspension to separate liquid from particles, obtained

precipitate of particles is washed with distilled water during dispersion, and separating obtained suspension by settling, centrifugation into two fractions with particle size of 200 nm or less, and with particle size of more than 200 nm, after which the obtained suspensions are decanted and dried to a constant weight of the residue, wherein particles smaller than 200 nm are used as a photocatalyst.

EFFECT: technical result consists in developing a method of producing a photocatalyst, which increases its photocatalytic activity.

1 cl, 2 ex, 3 dwg

RU
2 733 474
C 1

RU
2 733 474
C 1

Изобретение относится к области нанотехнологий, а именно к способам получения фотокатализаторов для разложения веществ, загрязняющих воду и воздух, и может быть использовано в химической, фармацевтической промышленности, а также в отрасли очистки сточных вод и воздушных выбросов.

5 Получение фотокатализаторов производится по различным технологиям. Основным недостатком большинства существующих фотокатализаторов является их способность работать только под действием ультрафиолетового излучения с энергией более 3,4 эВ. Такое облучение полупроводников необходимо для активизации валентных электронов и перехода их в зону проводимости с целью инициации процесса окисления органических соединений, адсорбированных на поверхности фотокатализатора. Например, известен способ получения фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана (патент 10 RU 2408427). Способ заключается в приготовлении водного раствора сульфата титанила с концентрацией 0,1-1,0 моль/л, добавлении в раствор кислоты до получения концентрации 0,15-1,0 моль/л с последующим гидролизом полученного раствора в 15 гидротермальных условиях при температуре 100-250°C в течение 0,5-24 часа и последующем высушиванием полученной суспензии пористого диоксида титана.

Техническим результатом описанного способа является возможность получения пористого фотокатализатора в форме мезопористых частиц с высокой удельной поверхностью, что усиливает его фотокаталитическую активность. Недостатком данного 20 метода является то, что фотокатализатор, полученный по описанной методике, активен только под действием облучения ультрафиолетовыми волнами. Использование специального оборудования, излучающего ультрафиолетовые электромагнитные волны, существенно удорожает процесс фотокатализа и создает дополнительную опасность здоровью персонала обслуживающего данную установку.

25 С целью расширения спектра электромагнитного облучения, активизирующего окисление органических веществ, осуществляют модификацию фотокатализаторов путем введения в состав фотокатализатора примесных атомов, что изменяет зонную структуру фотокатализатора и способствует возрастанию его фотокаталитической активности под действием видимого света. Примером такого способа может служить 30 патент RU 2565689, реализующий процесс получения фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана, модифицированного марганцем. К недостаткам указанного способа является наличие в составе фотокатализатора марганца, что усложняет процесс приготовления фотокатализатора и повышает вероятность загрязнения очищаемых сточных вод ионами марганца.

35 Известны также способы получения фотокатализатора на основе оксида цинка, который непосредственно получают гидротермальным способом или используют готовые порошки ZnO, подвергающиеся дополнительной обработке. Например, по патенту CN 102872850 В МПК: B01J 23/06, (опубликован в 2012 году, Китай) нанопорошок ZnO с целью получения кислородных дефектов на поверхности частиц 40 нагревают в вакууме (давление 0,133 Па) до 240-260°C в течение 3-5 часов. Обработанный таким образом нанопорошок проявляет фотокаталитическую активность под действием видимого света на примере разложения метиленового синего.

Недостатком вышеуказанного способа является его реализация лишь для разложения красителя метиленовый синий, а способность разложения токсичных соединений, 45 встречающиеся в виде примесей в сточных водах, авторами не подтверждается. Для реализации способа требуется готовые наночастицы ZnO и оборудование для их нагрева в вакууме, что существенно усложняет процесс получения фотокатализатора.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому решению является по

патенту RU 2627496 способ увеличения фотокаталитической активности коммерческих порошков ZnO (>99.0%, Acros Organics, США), который заключается в том, что порошки оксида цинка подвергают интенсивной механической обработке в планетарной шаровой мельнице Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line в воздушной атмосфере.

5 Сущность предлагаемого способа заключается в том, что порошки оксида цинка подвергают измельчению в воздушной среде при заданных технологических параметрах: скорости и времени измельчения, соотношения массы шаров и порошка.

В процессе измельчения, обеспечившего получение положительного эффекта, использовались следующие параметры:

- 10
- шары из нержавеющей стали диаметром 5 мм;
 - скорость измельчения в размольных барабанах - 250 оборотов в минуту;
 - соотношение массы порошка и шаров - 10:1;
 - время измельчения - 1 минута.

Технический результат изобретения состоит в том, что за счет механоактивации порошка оксида цинка в течение одной минуты увеличивается его фотокаталитическая активность при окислении бриллиантового зеленого в сравнении с не активированным порошком (не подвергшимся обработке в мельнице). Однако при увеличении времени процесса измельчения порошка до 3-х, 5-ти и 7-ми минут фотокаталитическая активность порошка по сравнению с результатами опыта при использовании необработанного порошка существенно уменьшается. Таким образом, повышение активности порошка при его обработке в течение одной минуты является частным случаем.

Основным недостатком данного способа является явная невоспроизводимость полученного положительного результата при попытке производства фотокатализатора в других условиях и, в частности, в промышленных масштабах - на мельницах с другими размерами шаров и т.д. Опыты проведены на порошке ZnO иностранного производства, что не гарантирует получения положительного результата при обработке на тех же режимах порошка оксида цинка массового отечественного производства. Кроме того, эффективность реализации способа демонстрируется при окислении бриллиантового зеленого, а способность разложения токсичных соединений, встречающиеся в виде примесей в сточных водах, авторами не подтверждается.

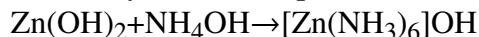
Задачей настоящего изобретения является разработка легко реализуемого способа получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства, например, белила цинковые по ГОСТ 10262-73, позволяющего окислять фенолы и другие ароматические соединения. При этом получаемый фотокатализатор должен быть активен под действием не только ультрафиолетового излучения, но и видимого света с длиной волны более 410 нм. Способ может быть применен при получении фотокатализатора в количестве достаточном, как для лабораторных, так и производственных потребностей.

Предлагаемый способ получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства реализуют путем выделения из порошка фракции ZnO, активной под действием ультрафиолетового излучения и видимого света с длиной волны более 410 нм света в реакции фотокаталитического разложения фенола и других загрязнителей. Для этого порошок диспергируют в содержащей аммиак-гидрат дистиллированной воде и сливают отстоявшуюся воду. После этого промывают полученный осадок частиц дистиллированной водой в процессе диспергирования и сепарируют суспензию, разделяя ее на две части: с размером частиц 200 нм и менее, и с размером частиц более 200 нм. Полученные суспензии декантируют и высушивают до постоянного веса. Частицы размером менее 200 нм используют в качестве фотокатализатора, а частицы с большим

размером используют по соответствующему назначению.

Механическое диспергирование частиц в содержащей аммиак-гидрат дистиллированной воде обеспечивает растворение находящегося в порошке гидроксида цинка, который может оставаться в оксиде цинка при использовании гидротермальной технологии его производства и в других случаях.

Гидроксид цинка при взаимодействии с аммиаком образует водорастворимую комплексную соль гидроксид гексааммиакат цинка по схеме:



Удаление раствора получающейся соли в процессе отстаивания или центрифугирования и повторная промывка дистиллированной водой порошка оксида цинка в процессе диспергирования позволяет достаточно хорошо очистить его от побочных продуктов.

Получаемые из порошка оксида цинка массового производства, имеющего широкий дисперсный состав по размеру частиц от 0,063 мкм и менее, крупные частицы могут использоваться в качестве белого пигмента красок, наполнителей в резинотехнической промышленности и т.д.

Выделенные частицы размером 200 нм и менее обеспечивают увеличение общей площади контактной поверхности частиц адсорбирующих и окисляющих молекулы загрязнителей в фотокаталитическом процессе. За счет обработки аммиак-гидратом и промывки дистиллированной водой исключаются условия для рекомбинации мелких частиц в крупные агрегаты, чему могут способствовать находящиеся в исходном порошке побочные продукты.

Разделение суспензии ZnO на фракцию с частицами менее 200 нм для фотокатализа и фракцию с более крупными частицами предлагается производить в промышленных масштабах с помощью сепарирующей установки, например, шнековой центрифуги для отделения из суспензии наночастиц, конструкция которой описана в патенте на полезную модель RU №192012.

Способ получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства иллюстрируется рисунками:

- Фиг. 1 - Изображения сканирующего электронного микроскопа частиц ZnO в исходном порошке (а) и частиц, полученных по предлагаемому способу (б).

- Фиг. 2 - Результаты испытаний полученного фотокатализатора при очистке воды от фенола в опыте с использованием ртутной лампы дневного освещения.

- Фиг. 3 - Результаты сравнительных испытаний фотокаталитической активности исходного порошка ZnO (без обработки) и полученного фотокатализатора (после обработки) при очистке воды от фенола в опыте с длиной волны света более 410 нм.

Пример реализации способа в лабораторных условиях.

Порошок оксида цинка по ГОСТ 10262-73 в количестве 50 г был засыпан в 1 л водного аммиака (25% масс) ГОСТ 3760-79. Полученная суспензия помещалась в ультразвуковую ванну "Сапфир" УЗВ-2,8 и подвергалась диспергированию в течение 5 минут. После чего суспензия перемешивалась магнитной мешалкой в течение 30 минут. После этого суспензию центрифугировали на установке OHAUS Frontier 5706 при 6000 об/мин до полного осаждения частиц и образования над ними прозрачного раствора, сливали воду с перешедшими в нее растворимыми загрязнителями порошка. Осевшие частицы промывали дистиллированной водой при повторном диспергировании в ультразвуковой ванне "Сапфир УЗВ-2,8" в течение 5 минут.

Частицы ZnO, очищенные от примеси Zn(OH)₂ разделяли на фракции при помощи центрифугирования. Частицы диспергировались в воде до образования

«молокообразной» суспензии, далее полученную суспензию центрифугировали на установке OHAUS Frontier 5706 при 5000 об/мин в течение 5 минут. При этом частицы большего размера оседали на дне сосуда, а мелкие частицы оставались взвешенными. Суспензию этих частиц отделяли декантированием и снова подвергали

5 центрифугированию, но уже при 6000 об/мин до полного осаждения частиц. Отстоявшуюся воду сливали, а осевшие на дно сосуда частицы из полученной суспензии высушивали в шкафу «Экрос» до постоянного веса и использовали в качестве фотокатализатора.

По фотографиям на фиг. 1 можно заметить, что в исходном порошке цинковых белил (а) содержится много мелких частиц гидроксида цинка, количество которых ГОСТ 10262-73 в цинковых белилах не регламентируется, поскольку эти частицы белые и не ухудшают качество белил. Гидроксид в основном содержится в виде адсорбированного слоя на частицах ZnO, уменьшая их активную поверхность, участвующую в процессах фотокатализа. В порошке, полученном по предлагаемому способу (б), гидроксид 15 отсутствует. Естественно, что чем меньше размер частиц ZnO, тем больше их суммарная активная площадь.

Таким образом, при производстве катализатора в промышленных объемах технологии очистки серийно выпускаемого порошка цинковых белил от гидроксида и сепарирования суспензии должны отрабатываться с учетом рассмотренных критериев, 20 определяющих фотокаталитическую активность получаемых частиц ZnO.

Пример использования полученного по предлагаемому способу фотокатализатора.

Опыты проводились при очистке водного раствора фенола в концентрации 1 мг/л и концентрации частиц полученного фотокатализатора 1 г/л, которые засыпались в раствор и диспергировались в ультразвуковой ванне до получения однородной 25 суспензии. Суспензия частиц заливалась в стакан с помещенным в нем магнитным якорем, стакан устанавливали на магнитную мешалку.

Испытания проводились при двух вариантах освещения. В первом варианте очищаемый раствор освещался ртутной лампой дневного освещения Osram L 18WI765 18W, размещенной над стаканом на расстоянии 5 см, а во втором варианте также 30 установленный стакан покрывался желтым светофильтром, задерживающим электромагнитное излучение с длиной волны короче 410 нм. Периодически из стаканов забирались пробы для анализа концентрации фенола, измерение концентрации фенола производилось с помощью флуориметра Шимадзу RF-6000.

Для сравнительной оценки фотокаталитической активности полученного 35 фотокатализатора были проведены такие же опыты, в которых в качестве фотокатализатора использовался исходный порошок оксида цинка массового производства по ГОСТ 10262-73.

На представленных графиках фиг. 2 и фиг. 3 содержание фенола выражается в процентах от начальной его концентрации в воде (1 мг/л), принятой за 100%.

40 При освещении очищаемой жидкости с находящимся в ней фотокатализатором ртутной лампой дневного освещения в течение 2-х часов происходит практически полное удаление фенола из воды, что указывает на высокую активность полученного по предлагаемому способу фотокатализатора.

Полученный по предлагаемому способу фотокатализатор также проявляет 45 фотокаталитическую активность и под действием видимого света с длиной волны более 410 нм при полном отсутствии ультрафиолетовой части спектра. В этом случае время обработки очищаемой воды возрастает до 70 часов.

Исходный порошок серийно выпускаемых цинковых белил при таком же режиме

освещения не обладает устойчивой фотокаталитической активностью. Наблюдаемые скачки концентрации фенола в воде предположительно можно объяснить протекающими последовательно процессами адсорбции и десорбции фенола на частицах суспензии при активном ее перемешивании.

5 Таким образом, фотокатализаторы, полученные с помощью предлагаемого способа, позволяют очищать воду от токсичных органических загрязнителей под действием не только ультрафиолетового излучения, но и под действием видимого света с длиной волны более 410 нм. Способ решает поставленные задачи, позволяя получать фотокатализатор из порошка оксида цинка массового производства, не требуя
10 дополнительных сложных и дорогих технологических процессов. Способ может быть применен при получении фотокатализатора в количестве достаточном не только для лабораторных, но и производственных потребностей.

(57) Формула изобретения

15 Способ получения фотокатализатора из порошка оксида цинка массового производства, заключающийся в том, что частицы ZnO, например, цинковых белил, подвергают дополнительной обработке, обеспечивающей повышение их фотокаталитической активности, отличающийся тем, что в процессе дополнительной
20 обработки порошок диспергируют в содержащей аммиак-гидрат дистиллированной воде до растворения находящегося в порошке гидроксида цинка и образования водорастворимой комплексной соли гидроксид гексааммиакат цинка, отстаивают или центрифугируют полученную суспензию для отделения жидкости от частиц, промывают
25 полученный осадок частиц дистиллированной водой в процессе диспергирования, и разделяют полученную суспензию отстаиванием, центрифугированием на две фракции с размером частиц 200 нм и менее, и с размером частиц более 200 нм, после чего
полученные суспензии декантируют и высушивают до постоянного веса осадка, при этом частицы размером менее 200 нм используют в качестве фотокатализатора.

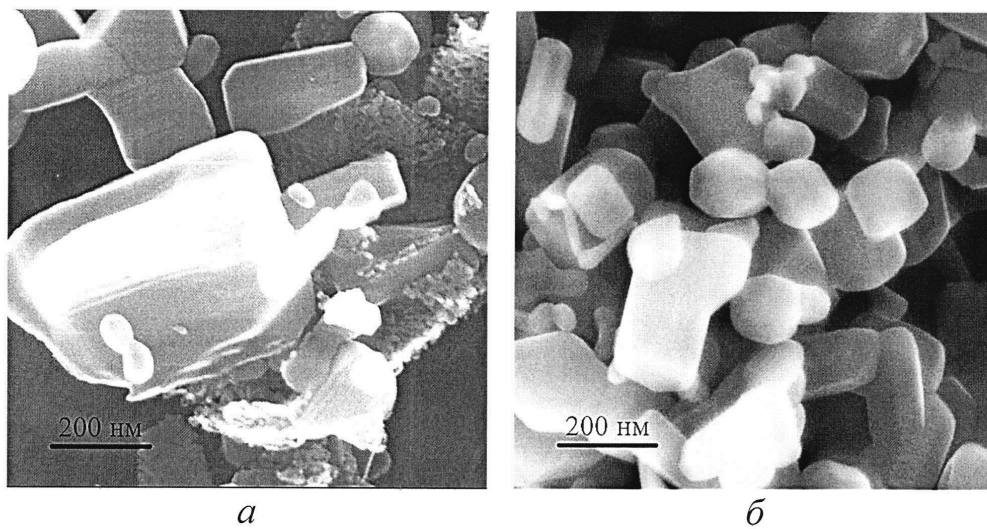
30

35

40

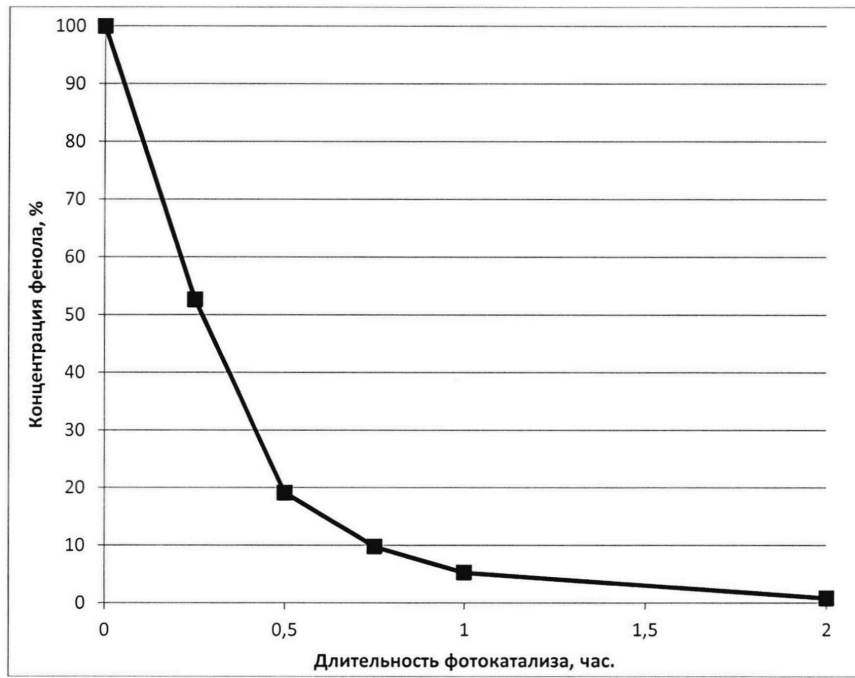
45

1

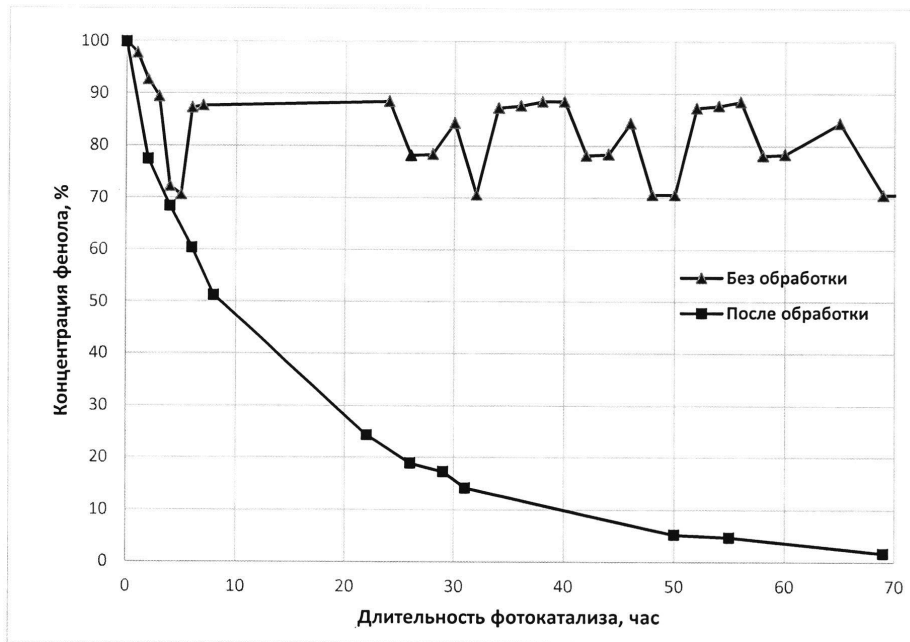


Фиг. 1

2



Фиг. 2



Фиг. 3