Аннотация

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D05301 — Химия» Смайыл Мәди Бекежанұлы на тему: «Фотокаталитическое окисление летучих ароматических углеводородов в газовой фазе»

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа посвящена изучению особенностей фотокаталитического окисления газовой смеси ароматических углеводородов группы БТЭК (далее по тексту бензол, толуол, этилбензол и о-ксилол) в условиях, моделирующих очистку воздуха в помещениях. Актуальность работы обусловлена распространением соединений группы БТЭК в атмосферном воздухе, их выраженным токсическим и канцерогенным действием на человека, а также необходимостью определения эффективности фотокаталитических технологий очистки воздуха с учётом возможного образования побочных продуктов окисления.

Актуальность темы исследования. Загрязнение атмосферного воздуха летучими органическими соединениями (ЛОС), образующимися в результате антропогенной деятельности, является актуальной экологической проблемой. Присутствие ЛОС в воздухе оказывает негативное воздействие на здоровье человека, способствуя развитию заболеваний органов дыхания и сердечно-сосудистой системы, а также повышая риск возникновения онкологических заболеваний. В связи с этим разработка эффективных методов очистки воздуха от органических загрязнителей остаётся важной задачей.

В настоящее время для удаления ЛОС из воздушной среды применяются различные физико-химические методы, основанные на адсорбции, термическом и каталитическом окислении, а также плазменные и фотохимические технологии. Однако многие из существующих методов характеризуются высокой энергоёмкостью, сложностью аппаратурного оформления либо необходимостью последующей утилизации накопленных загрязнителей. Перспективным направлением очистки воздуха является фотокаталитическое окисление, основанное на протекании окислительных реакций под действием излучения. Использование фотокатализаторов позволяет осуществлять разложение органических соединений с применением возобновляемых источников энергии, в частности солнечного излучения.

В то же время фотокаталитические процессы не всегда сопровождаются полной минерализацией исходных загрязнителей. В ходе окисления могут образовываться промежуточные соединения, обладающие выраженной токсичностью, некоторые из которых классифицируются Всемирной организацией здравоохранения как канцерогенные вещества.

Степень изученности темы.

Основное внимание современных исследований фотокаталитического окисления соединений группы БТЭК и других распространённых летучих органических соединений уделяется определению скоростей разложения загрязнителей в условиях монозагрязнителей и высоких концентраций, а

также сравнительной оценке активности и стабильности различных модифицированных фотокатализаторов. Вместе с тем исследования, проводимые при низких концентрациях и в многокомпонентных системах, остаются ограниченными, вследствие чего сведения о составе образующихся промежуточных продуктов и их количественном распределении остаются недостаточными.

В работе, опубликованной в Applied Catalysis B: Environmental (2009, т. 89, № 3–4, с. 570–576), с применением масс-спектрометрии с протонным переносом (PTR-MS) определены промежуточные продукты фотокаталитического окисления толуола, предложен вероятный механизм их образования, а также показан путь формирования бензола из бензойной кислоты. В другом исследовании (Chemical Engineering Journal, 2022, т. 427, с. 131536) возможное образование бензола было включено в предложенную схему превращений продуктов фотокаталитического окисления толуола. Представленные в литературе схемы образования бензола через последовательные превращения основных кислородсодержащих ароматических промежуточных продуктов толуола — бензилового спирта, бензальдегида и бензойной кислоты — являются преимущественно механистическими предположениями, основанными на совместном обнаружении указанных соединений при ФКО толуола. При этом экспериментальные данные раздельных газофазных исследований, в которых каждое из указанных соединений использовалось как самостоятельные исходные соединения для проверки возможности образования бензола при ФКО, остаются ограниченными. Отдельные публикации содержат сведения о формировании формальдегида, одного из приоритетных канцерогенных соединений, при фотокаталитическом окислении различных органических веществ, включая толуол, этанол, метилэтилкетон, ацетон, октан и гексан. В отдельных исследованиях предпринимались попытки оценки потенциального риска, связанного с образованием промежуточных продуктов с использованием различных индексов качества воздуха. При этом применяемые нормативные критерии и вклад отдельных соединений в суммарный риск зачастую не анализируются, что существенно ограничивает интерпретацию полученных результатов.

Цель исследования:

Изучение фотокаталитического окисления (ФКО) смеси БТЭК на коммерческом TiO_2 в условиях рециркуляции воздуха при низких исходных концентрациях летучих ароматических углеводородов.

Задачи исследования:

Определить кинетические параметры фотокаталитического окисления компонентов в газовой смеси БТЭК на коммерческом TiO_2, нанесённом на носитель из вулканического стекла (далее по тексту TiO_2/volcanic glass) в испытательной камере с рециркуляцией воздуха при исходных концентрациях порядка 1 ppmv.

Рассчитать индексы качества воздуха при фотокаталитическом окислении при фотокаталитическом окисление компонентов в газовой смеси

БТЭК на катализаторе TiO_2/volcanic glass в испытательной камере с рециркуляцией воздуха при исходных концентрациях порядка 1 ppmv.

Определить возможность образования бензола при фотокаталитическом окислении окислению соединении толуола и его основных кислородсодержащих ароматических промежуточных продуктов в газовой фазе.

Объекты исследования: соединения группы БТЭК.

Предмет исследования: Процесс фотокаталитического окисления смеси газов БТЭК и его кинетические параметры.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), Фурье-ИК-спектроскопия, термический анализ (ТГ/ДТА), Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором (ГХ–МС).

Научная новизна работы

Впервые установлены особенности фотокаталитического окисления компонентов смеси БТЭК в условиях рециркуляции воздуха при низких концентрациях, включая различия в кинетическом поведении отдельных соединений, а также выявлена роль бензола в формировании превышения индекса качества воздуха.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о реакционной способности ароматических соединений в условиях фотокаталитического окисления в газовой фазе при низких концентрациях. Установленные взаимосвязи между скоростью окисления и физико-химическими характеристиками молекул вносят вклад в понимание факторов, определяющих протекание фотокаталитических процессов. Полученные результаты уточняют существующие представления о механизмах превращения ароматических соединений и формировании побочных продуктов, включая токсикологический значимые соединения, и расширяют теоретическую базу фотокаталитической очистки воздуха. Полученные сведения вносят вклад в развитие фотокатализа газовой фазы с участием диоксида титана, а также фотохимию ЛОС.

Практическая значимость: Полученные результаты могут быть использованы для научно обоснованной оценки применимости фотокаталитических технологий при очистке воздуха, включая городскую атмосферу и воздух помещений, от ароматических летучих органических соединений (БТЭК). Выявленные кинетические ограничения, роль вторичного образования токсичных интермедиатов и оценка суммарной опасности (HI) создают основу для выбора режимов работы и критериев эффективности фотокаталитических систем, ориентированных не только на степень удаления исходных загрязнителей, но и на снижение риска, связанного с образованием вторичных токсичных продуктов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Фотокаталитическое окисление о-ксилола и этилбензола в газовой смеси БТЭК в испытательной камере (начальная концентрация каждого компонента $C_0 \approx 1$ ppmv, объём камеры V = 300 л, относительная влажность воздуха $\varphi \approx 40$ %, катализатор — TiO_2/volcanic glass, интенсивность УФ-А-

излучения I = 15 мВт/см^2) при рециркуляции воздуха описывается кажущейся кинетикой первого порядка, тогда как окисления толуола и бензола в тех же условиях отклоняются от модели первого порядка.

2) Превышение индекса качества воздуха выше единицы (HI > 1), рассчитанного по компонентам БТЭК, в течение 19 ч фотокаталитического окисления газовой смеси БТЭК в испытательной камере ($C_0 \approx 1$ ppmv каждого компонента, V = 300 л, φ ≈ 40 %, катализатор — TiO_2/volcanic glass, I (УФ-А) = 15 мВт/см^2) при рециркуляции воздуха преимущественно обусловлено присутствием бензола.

3) Фотокаталитическое окисление бензальдегида и бензойной кислоты в газовой фазе (φ ≈ 50%, время облучения = 30 мин, I (УФ-А) = 15 мВт/см^2) сопровождается образованием бензола.

Основные итоги диссертационного исследования опубликованы в 2 научных работах:

Smaiyl, M., Tulebekov, Y., Nurpeisov, N., Satybaldiyev, B., Snow, D. D., & Uralbekov, B. (2023). Human Health Risk Assessment of the Photocatalytic Oxidation of BTEX over TiO_2/Volcanic Glass. Molecules, 28(24), 8119. (WoS – Q2, Impact Factor 4.2; Scopus - Процентиль 87%, CiteScore 8.6 согласно 2024 году). Личный вклад докторанта: в проведении экспериментальных работ по фотокаталитическому окислению соединений, концептуализация, методология, исследование и формальный анализ.

Smaiyl, M., Satybaldiyev, B., Haghighat, F., Mamaghani, A. H., & Uralbekov, B. (2026). Photocatalytic Oxidation of VOCs: Assessing Health Risks and Mitigation Strategies for Safer Indoor Air Environment. Journal of Hazardous Materials Advances, 101024. (WoS - Q1, Impact Factor 7.7; Scopus – Процентиль 87%, CiteScore 10.6 согласно 2024 году) Личный вклад докторанта: Методология, исследование, формальный анализ, подготовка данных, концептуализация.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

Определены кажущиеся кинетические порядки дифференциальным методом, для о-ксилола и этилбензола: n_{app} = 1.01 ± 0,11 и n_{app} = 1.01 ± 0,09 соответственно. Для толуола и бензола получены значения n_{app} = 0,72 ± 0,08 и n_{app} = 0,68 ± 0,11 соответственно.

Фотокаталитическое окисление толуола и выбранных основных кислородсодержащих ароматических промежуточных продуктов сопровождается образованием бензола. Это может быть одной из причин отклонения кинетики окисления указанных соединений в составе газовой смеси БТЭК от псевдопервого порядка.

При фотокаталитическом окислении газовой смеси БТЭК бензол остаётся определяющим компонентом риска: его присутствие обусловливает сохранение индекса опасности (HI) выше 1 и канцерогенного риска выше 1×10^{-4} в течение процесса.

Оценка полноты решений поставленных задач.

Все задачи, сформулированные для достижения целей данной диссертационной работы, успешно решены. Были определены кинетические параметры процесса фотокаталитического окисления газовой смеси БТЭК в испытательной камере с рециркуляцией воздуха. Обнаружено что порядок реакции окисления о-ксилола и этилбензола равен единице, а концентрационные зависимости окисления бензола и толуола в тех же условиях не описываются первым порядком. Рассчитаны индексы качества воздуха во время фотокаталитического окисление газовой смеси БТЭК на основании пределов допустимых концентраций для помещения. Показано, что бензол является основным вредным соединением в данной смеси, и индекс вредности остается довольно высоким в течение процесса окисления, несмотря на практическое отсутствие остальных соединений группы БТЭК. Были изучены возможность образования бензола для индивидуальных соединений группы БТЭК а также для основных кислородосодержащих полупродуктов окисление толуола (бензиловый спирт, бензальдегид, бензойная кислота).

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационная работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан: AP09057924-ОТ-23 «Развитие технологии фотокаталитической очистки воздуха для удаления летучих органических соединений».