

**ПЛАЗМОАКТИВИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ
И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

**PLASMA-ASSISTED SYNTHESIS OF SEMICONDUCTOR-BASED
PHOTOCATALYSTS FOR PHOTODEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS
AND PHARMACEUTICALS IN AN AQUATIC ENVIRONMENT**

Н. А. Савастенко, А. А. Щербович, А. В. Медведский, С. А. Маскевич
N. A. Savastenko, A. A. Scherbovich, A. V. Miadzvetski, S. A. Maskevich

*Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ
г. Минск, Республика Беларусь
nataliesavastenko@iseu.by*

Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus

В работе обобщены данные цикла исследований по синтезу и модификации в плазменных средах фотокатализаторов на основе полупроводниковых материалов для фотodeградации органических примесей и фармакологических отходов в водных средах.

This study summarizes the data on plasma-assisted synthesis and modification of semiconductor-based photocatalysts for photodegradation of organic pollutants and pharmaceuticals in an aquatic environment.

Ключевые слова: фармакологические отходы, плазма, фотокатализатор, ZnO, TiO₂, фотodeградация, высокочастотный разряд, диэлектрический барьерный разряд, обработка в плазме, нетрадиционные загрязнители, загрязняющие вещества, вызывающие растущую озабоченность.

Keywords: pharmaceutical waste, plasma, photocatalyst, ZnO, TiO₂, photodegradation, radio-frequency discharge, dielectric barrier discharge, plasma treatment, contaminants of emerging concern (CECs).

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2021-2-206-209>

Охрана и защита водных ресурсов, обезвреживание и очистка сточных вод, утилизация органических и биологических промышленных отходов являются одной из основных проблем урбанизированной экосистемы. Традиционно внимание уделяется концентрации загрязняющих веществ с хорошо изученным негативным влиянием на биоту, таких как пестициды, нефтепродукты, масла, нитраты, тяжелые металлы, некоторые твердые примеси, содержащиеся в промышленных отходах, и др. и содержанию микрофлоры. В последние годы значительно возрос интерес к исследованию нетрадиционных загрязнителей, так называемых загрязняющих веществ, вызывающих растущую озабоченность (contaminants of emerging concern, CECs) [1]. К этим веществам относят органические компоненты сточных вод различной природы, которые при попадании в поверхностные воды способны нанести существенный вред экосистеме [1]. Среди источников CECs наиболее значимыми являются фармакологические отходы [1].

Как правило, вещества, относимые к CECs, наблюдаются в поверхностных водах в следовых концентрациях: нг/л или мкг/л, тем не менее, вред, который они могут нанести здоровью человека или экосистеме, значителен, и их присутствие в поверхностных водах вызывает серьезные опасения [1]. Влияние загрязняющих веществ в следовых концентрациях, во-первых, носит долговременный, хронический, системный характер, во-вторых, подвержено эффекту аккумуляции. Присутствие в поверхностных водах загрязняющих веществ, имеющих фармакологическую природу, приводит к развитию устойчивости к антибиотикам, мутационным эффектам и т.д. Некоторые вещества, встречающиеся в отходах фармакологической промышленности, являются канцерогенами [1]. Загрязняющие вещества фармакологической природы могут передаваться по пищевым цепочкам и попадать в питьевую воду.

Загрязняющие вещества фармакологического происхождения находят в поверхностных водах повсеместно. Так, 80% проб, взятых на территории США, показали наличие фармакологических отходов [1]. Фармакологические вещества были найдены в грунтовых водах Италии и Испании, а также в питьевой воде в Берлине [1]. Всего обнаружено более 630 лекарственных средств, среди них примерно 130 метаболитов в 71 стране мира [2]. Данные по исследованию содержания фармакологических контаминантов на территории Республики Беларусь можно найти в [2]. Исследование было проведено в 2016 году. Для исследования были взяты пробы сточных вод до и после очистительных сооружений в Минске, Витебске, Гродно и Борисове, а также были исследованы озеро Еди Сорочанской группы озер и Свирь, входящее в состав национального парка «Нарочанский», и Осиповичское водохранилище.

Среди фармакологических контаминантов в водных средах преобладают нестероидные противовоспалительные препараты, антибиотики, статины, половые гормоны, противосудорожные препараты, бета-блокаторы.

ры, антидепрессанты, антигипертензивные препараты, ветеринарные медикаменты. В питьевой воде обнаруживают диклофенак, парацетомол, ацетилсалициловую кислоту и некоторые другие препараты [1, 2].

Наиболее опасными для окружающей среды вследствие их устойчивости, способности накапливаться и токсичности считаются

- антибактериальные вещества, способствующие развитию устойчивости микроорганизмов к антибиотикам;
- гормональные препараты, влияющие на репродуктивную функцию, в том числе, животных и рыб;
- нестероидные противовоспалительные препараты, оказывающие влияние на работу внутренних органов, в том числе, животных и рыб [2].

Главным источником попадания загрязняющих веществ, имеющих фармакологическую природу, являются сточные воды фармацевтических предприятий, неиспользованные и неутилизированные лекарственные препараты, а также продукты метаболизма лекарственных средств. Многие из загрязняющих веществ, имеющих фармакологическую природу, не подвержены биodeградации. Таким образом, удаление загрязняющих веществ фармакологической природы из водных сред является сложно реализуемой задачей. Широко применяется сжигание фармакологических отходов при температуре в диапазоне 850-1100°C. Однако такая утилизация фармакологических контаминантов может создать дополнительные косвенные риски для экологических систем в результате освобождения в окружающую среду токсичных загрязнителей: в результате сжигания происходит высвобождение в атмосферу загрязняющих веществ, если печи для утилизации отходов не обеспечивают определенный температурный режим, или не оснащены газоочистительным оборудованием.

В настоящее время активно разрабатываются альтернативные методы для утилизации МО, такие как микроволновая обработка, химическая обработка и некоторые другие. Проблема очистки водных сред от отходов фармакологической промышленности особенно сложна, так как определить, какие вещества и в каких количествах присутствуют в фармацевтических сточных водах, не представляется возможным. Прежде всего это связано с быстро меняющимся спросом на фармацевтическую продукцию.

В ряде исследований показана возможность и целесообразность применения биологических методов для очистки сточных вод фармацевтической промышленности, в частности, использование мембранных биореакторов с керамическими мембранными модулями. Мембранный реактор включает в себя традиционную биологическую очистку сточных вод и мембранное разделение. Биологическая очистка предполагает использование микроорганизмов для удаления органических загрязнений и биогенных веществ – фосфора и азота. Благодаря установленным мембранам достигается разделение частиц вещества во взвешенном состоянии и микроорганизмов. Однако, традиционные биологические методы не могут обеспечить селективного удаления лекарственных отходов и, во многих случаях, биологические методы не применимы для удаления антибиотиков, стероидов, гормональных препаратов.

Гетерогенный фотокатализ с использованием нанокатализаторов на основе оксида цинка и диоксида титана рассматривается как перспективный способ очистки водных сред от отходов фармакологической промышленности. Использование фотокатализаторов позволяет разложить органические примеси на простые нетоксичные соединения: CO₂, H₂O и некоторые неорганические кислоты.

Фотокатализаторы на основе оксида цинка (ZnO) или диоксида титана (TiO₂) являются наиболее распространенными фотокаталитическими материалами. Как оксид цинка, так и диоксид титана являются устойчивыми и нетоксичными. Однако их промышленное применение для очистки воды от органических отходов методом фотodeградации ограничено рядом факторов, в том числе недостаточной эффективностью материалов в случае использования излучения в видимом диапазоне длин волн, в том числе, солнечного света. Поэтому исследования, направленные на повышение эффективности полупроводниковых фотокатализаторов, являются актуальными.

В цикле работ, выполненных на кафедре общей и медицинской физики Международного государственного экологического института им. А.Д.Сахарова Белорусского государственного университета, эффективность фотокатализаторов на основе оксида цинка и диоксида титана для фотodeградации органических отходов в водных средах, в том числе, фармакологических отходов, была повышена путем химической (импрегнированием каталитически активных материалов плазмонными наночастицами) и плазмохимической (обработкой фотокаталитически активных материалов неравновесными плазменными средами высокочастотного и диэлектрического барьерного разряда в инертных и химически активных атмосферах) модификациями [3-5]. Подробное описание методов синтеза и обработки дано в работах [3-5], а также в списке литературы в данных работах.

Было показано, что плазма диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления является более эффективной средой для повышения фотокаталитической активности ZnO, чем плазма высокочастотного разряда пониженного давления. В обоих случаях плазма генерировалась в воздушной атмосфере. Более того, обработка наноразмерного TiO₂ (анатаз, Aldrich, < 25 nm, 99.7%) в плазме пониженного давления высокочастотного разряда в атмосфере аргона не приводит к усилению фотокаталитических свойств материала в реакциях фотodeградации органических примесей.

Еще одним направлением повышения фотокаталитической активности полупроводниковых материалов является введение допантов в объем или на поверхность фотокатализаторов. В предыдущих работах ([3-5], а также в работах, указанных в списке литературы [3-5]), было показано, что импрегнирование фотокатализаторов на основе оксида цинка плазмонными наночастицами (Ag) с последующей обработкой в плазме диэлектрического барьерного разряда приводит к увеличению значения константы скорости реакции фотodeградации в три раза. В качестве модельной реакции была выбрана реакция фотodeградации красителя метилового оранжевого

как реакции симулирующей фотодegradацию промышленных отходов текстильной промышленности в водных средах. Было также исследовано влияние плазменной обработки допированных плазмонными наночастицами серебра фотокатализаторов на основе оксида цинка на скорость реакции фотодegradации кофеина. Модельная реакция фотодegradации кофеина симулирует фотодegradацию фармакологических отходов. Было установлено влияние плазменной обработки на установление экситон-плазмонной связи в обрабатываемых фотокатализаторах.

На примере модельной реакции разложения кофеина под действием ультрафиолетового излучения показано, что допированный наночастицами катализатор на основе ZnO эффективен в реакциях фотодegradации фармакологических отходов. Установлено, что реакции фотодegradации кофеина и метилового оранжевого при начальных концентрациях, различающихся в 6 раз (300 мг/л и 50 мг/л) в присутствии допированного наночастицами серебра катализатора на основе ZnO, характеризуются одной и той же константой скорости реакции – $k=3,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Был также синтезирован, подвергнут плазменной или плазмохимической модификации и исследован ряд фотокатализаторов на основе наночастиц диоксида титана в модельных реакциях, симулирующих фотодegradацию органических примесей, в том числе, фармакологических отходов. Плазменная и плазмохимическая обработка включала обработку катализаторов в плазме высокочастотного разряда:

- в реактивной атмосфере (Ag + аллиловый спирт как прекурсор), мощность 300 Вт, давление в камере 15 Па, скорость потока газа 20 sccm: 1.5 ссм 15 мин, толщина пленки 100 нм;
- в реактивной атмосфере (Ag + аллиловый спирт как прекурсор), мощность 300 Вт, давление в камере 15 Па, скорость потока газа 20 sccm: 1.5 ссм 30 мин толщина пленки 200 нм;
- в инертной атмосфере Ag, мощность 300 Вт, давление в камере 15 Па, скорость потока газа 20 ссм, время обработки 15 мин,
- а также импрегнирование исходного материала красителем на основе Ru в качестве сенситайзера.

В результате проведенных исследований установлены механизмы изменения физико-химических свойств допированных наночастицами фотокатализаторов на основе полупроводниковых материалов в результате импульсного плазменного воздействия:

- Обработка в плазме приводит к изменению концентрации различных функциональных групп на поверхности фотокатализаторов.
- Обработка в плазме фотокатализаторов, допированных наночастицами Ag, влияет на установившуюся экситон-плазмонную связь.

Двойная плазменная обработка допированных наночастицами фотокатализаторов, включающая обработку фотокатализаторов в плазме до импрегнирования их наночастицами (активация) и после (фиксация), не приводит к повышению активности фотокатализаторов в реакциях фотодegradации.

На основании проведенных исследований разработан принцип управления физико-химическими свойствами допированных наночастицами полупроводниковых материалов при плазмоактивированном синтезе фотокатализаторов в неравновесных плазменных средах диэлектрического барьерного разряда в воздухе при нормальном давлении и высокочастотного разряда в инертной (Ar) или химически реактивной (Ag + аллиловый спирт как прекурсор) атмосфере пониженного давления (15 Па) на основании сравнения данных исследования кинетики модельных реакций фотодegradации метилового оранжевого (симулирующего отходы текстильной промышленности) и кофеина бензоната натрия (симулирующего фармакологические отходы) в присутствии плазмомодифицированных катализаторов на основе микродисперсного порошка ZnO (100 нм- 1 мкм) и нанодисперсного порошка TiO₂ (<25 нм), химически не модифицированных, модифицированных плазмонными наночастицами серебра (Ag) путем импрегнирования, модифицированных Ru-содержащим металло-органическим фотосенситайзером (C₂₆H₁₆N₆O₈RuS₂) путем импрегнирования, плазмо-химически модифицированных путем нанесения полиаллиловой нанопленки 100 и 200 нм в плазме высокочастотного разряда в реактивной атмосфере пониженного давления.

Установлено принципиально различное влияние плазменной обработки на эффективность фотокатализаторов, не содержащих и содержащих плазмонные наночастицы: для фотокатализаторов, содержащих плазмонные наночастицы плазменная обработка, способствующая повышению каталитической активности, приводит к повышению поверхностной концентрации адсорбированного кислорода и гидроксильных функциональных групп, в том числе, гидроксильных ионов, участвующих в реакции фотодegradации; для катализаторов, не активированных плазмонными наночастицами, плазменная обработка при оптимальных параметрах, приводящая к максимальной активности в реакциях фотодegradации, приводит к уменьшению поверхностной концентрации гидроксильных групп, что может быть объяснено конкурирующими адсорбционными процессами на поверхности плазмоактивированных фотокатализаторов, при которых понижение поверхностной концентрации гидроксильных групп способствует повышению поверхностной концентрации адсорбированных молекул органических примесей, тем самым повышая вероятность реакции разложения молекул органических примесей.

Таким образом, при плазмоактивированном синтезе полупроводниковых катализаторов, допированных плазмонными наночастицами с использованием плазмы диэлектрического барьерного разряда, для повышения активности фотокатализаторов необходимо выбирать режимы плазменной обработки, приводящие к повышению поверхностной концентрации кислорода и гидроксильных функциональных групп, в том числе, гидроксильных ионов, и влияющие на экситон-плазмонную связь в обрабатываемом материале таким образом, чтобы значение коэффициента Парселла составляло 0,4-0,5 отн.ед. При этом рекомендуемое значение эффективной энергии, поглощенной катализатором за время обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда, составляет $1,2 \cdot 10^4$ Дж.

Разработанный принцип повышения активности катализаторов при плазмоактивированном синтезе основан на целевой модификации физико-химических свойств их поверхностей и может быть использован как для создания фотокаталитически активных материалов в плазменных средах с указанными параметрами, так и для разработки новых методов и концепций повышения эффективности каталитически активных материалов, без использования плазменных сред с конкретными параметрами, но направленных на модификацию физико-химических свойств установленным образом.

Работа выполнена в рамках проекта 2.2.02. «Создание научных основ плазмоактивированного взаимодействия наночастиц с поверхностью функциональных материалов с целью разработки новых методов направленного синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов» Государственной программы научных исследований «Конвергенция-2025» и проекта 8.2 «Разработка физико-химических принципов плазмоактивированного синтеза и модификации микродисперсных полупроводниковых фотокатализаторов, допированных наночастицами» Государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Наноматериалы и нанотехнологии». Работа также частично финансировалась Министерством образования Республики Беларусь в рамках проекта «Плазмоиндуцированная модификация допированных плазмонными наночастицами катализаторов для фотодегradации фармакологических отходов».

Авторы благодарят д-ра Ф.Брюзера (Лейбниц-Институт физики и технологии плазмы г. Грайфсвальда, Германия), И.И. Филатову и В.И. Люшкевича (Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси) за обработку каталитически активных материалов в плазме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds / X. Bai [et al.] // Chemosphere. 2018. – V. 200. – P. 133-142.
2. Лекарственные средства в окружающей среде Республики Беларусь. Обзор ситуации [Электронный ресурс] / Сайт центра экологических решений. – 2021. – Режим доступа: <https://ecoidea.by/ru/download/file/fid/10551> / дата доступа: 25.03.2021.
3. Savastenko, N.A Plasma-Assisted Synthesis of Polymer-Capped Dye-Sensitised TiO₂-Based Photocatalysts for Methyl Orange Photodecomposition / N.A. Savastenko, V. Brüser, S.A. Maskevich // Proceedings of the IX Intern. Confer. Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-9), Minsk, Belarus, Sept. 17-11, 2018. / – Eds.: N.V. Tarasenko, A.A. Nevar and N.N. Tarasenko. – Minsk: Kovcheg, 2018. P. 433–436.
4. Comparative Study on the Effect of RF and DBD Plasma Treatment on Photocatalytic Activity of ZnO-Based Catalysts / N.A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2015. – Vol. 19, № 3-4. – P. 221-723/
5. A comparative study on photocatalytic activity of ZnO-based photocatalysts treated by dielectric barrier discharge plasma / N.A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2020. – V. 24, № 4. – P. 275-291.

АНАЛИЗ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ОАО «БМЗ» ANALYSIS OF THE ENVIRONMENTAL MANAGEMENT SYSTEM AT OJSC “BMZ”

А. Н. Савицкий¹, К. М. Мукина²
A. N. Savitsky¹, K. M. Mukina²

¹«Белорусский Металлургический Завод - управляющая компания холдинга «Белорусская металлургическая компания», г. Жлобин, Республика Беларусь
rp-al_sav@mail.ru

²Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь

¹“Belarusian Metallurgical Plant - the managing company of the holding” Belarusian Metallurgical Company “,
Zhlobin, Republic of Belarus

²Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus

В статье рассмотрена система управления окружающей средой. По данным предприятия проведен анализ охраны атмосферного воздуха, использования водных ресурсов, обращения с отходами производства экологических аспектов и методики оценки важности экологических аспектов.

The article discusses the environmental management system. Based on the data of the enterprise, an analysis of the protection of atmospheric air, the use of water resources, the management of industrial waste, environmental aspects and a methodology for assessing the importance of environmental aspects were carried out.