Аннотация

«8D05301 — Химия» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған Смайыл Мәди Бекежанұлының «Газ фазасында ұшқыш ароматты көмірсутектердің фотокаталитикалық тотығуы» тақырыбындағы диссертациясына

Жұмыстың жалпы сипаттамасы.

Диссертациялық жұмыс үй-жайлардағы ауаны тазарту үдерістерін модельдейтін шарттарда БТЭК тобына жататын ароматты көмірсутектердің газ қоспасының (бұдан әрі мәтін бойынша бензол, толуол, этилбензол және о-ксилол) фотокаталитикалық тотығу (ФКТ) ерекшеліктерін зерттеуге арналған. Жұмыстың өзектілігі БТЭК тобы қосылыстарының атмосфералық ауада кең таралуымен, олардың адам денсаулығына айқын уытты және канцерогендік әсерімен, сондай-ақ тотығудың жанама өнімдері түзілуі мүмкін екенін ескере отырып, ауаны фотокаталитикалық тазарту технологияларының тиімділігін бағалау қажеттілігімен айқындалады.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Антропогендік әрекеттер нәтижесінде түзілетін ұшқыш органикалық қосылыстармен (ҰОҚ) атмосфералық ауаның ластануы өзекті экологиялық мәселе болып табылады. Ауадағы ҰОҚ-тың болуы адам денсаулығына теріс әсер етіп, тыныс алу мүшелері мен жүрек-қантамыр жүйесі ауруларының дамуына ықпал етеді, сондай-ақ онкологиялық аурулардың пайда болу қаупін арттырады. Осыған байланысты ауаны органикалық ластағыштардан тазартудың тиімді әдістерін әзірлеу маңызды міндет болып қала береді.

Қазіргі уақытта ҰОҚ-ты ауа ортасынан жою үшін адсорбцияға, термиялық және каталитикалық тотығуға негізделген әртүрлі физика-химиялық әдістер, сондай-ақ плазмалық және фотохимиялық технологиялар қолданылады. Алайда қолданыстағы әдістердің көпшілігі жоғары энергия сыйымдылығымен, қондырғыларды рәсімдеудің күрделілігімен және жинақталған ластағыштарды кейіннен кәдеге жарату қажеттілігімен сипатталады. Ауаны тазартудың перспективалы бағыты — сәулелену әсерінен тотығу реакциялары жүретін фотокаталитикалық тотығу. Фотокатализаторларды пайдалану органикалық қосылыстарды жаңартылатын энергия көздерін, атап айтқанда күн сәулесін қолдану арқылы ыдыратуға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар фотокаталитикалық үдерістер әрдайым бастапқы ластағыштардың толық минералдануымен қатар жүрмейді. Тотығу барысында айқын уыттылыққа ие аралық қосылыстар түзілуі мүмкін, және олардың кейбірі Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымы тарапынан канцерогенді заттар ретінде жіктеледі.

Тақырыптың зерттелу деңгейі.

БТЭК тобы қосылыстары мен басқа да кең таралған ҰОҚ фотокаталитикалық тотығуына арналған заманауи зерттеулердің негізгі назары моноластағыштар жағдайында және жоғары концентрацияларда ластағыштардың ыдырау жылдамдығын анықтауға, сондай-ақ әртүрлі

модификацияланған фотокатализаторлардың белсенділігі мен тұрақтылығын салыстырмалы бағалауға аударылады. Ал төмен концентрациялар мен көпкомпонентті жүйелерде жүргізілетін зерттеулер шектеулі болып қалып отыр, соның салдарынан түзілетін аралық өнімдердің құрамы мен олардың сандық таралуы туралы мәліметтер жеткіліксіз.

Applied Catalysis B: Environmental журналында жарияланған жұмыста (2009, 89-т., № 3–4, 570–576-б.) протон алмасу масс-спектрометриясын (PTR-MS) қолдану арқылы толуолдың фотокаталитикалық тотығуының аралық өнімдері анықталып, олардың түзілуінің ықтимал механизмі ұсынылған, сондай-ақ бензой қышқылынан бензолдың түзілу жолы көрсетілген. Басқа бір зерттеуде (Chemical Engineering Journal, 2022, 427-т., 131536-б.) бензолдың ықтимал түзілуі толуолдың фотокаталитикалық тотығуы өнімдерінің түрленуінің ұсынылған механизміне енгізілген. Әдебиетте толуолдың фотокаталитикалық тотығуы кезінде негізгі оттекті ароматты аралық өнімдердің — бензил спирті, бензальдегид және бензой қышқылының — бірізді түрленуі арқылы бензолдың түзілуіне қатысты ұсынылған механизмдер негізінен механистикалық болжамдарға негізделген. Бұл болжамдар аталған қосылыстардың толуолдың ФКТ процесі кезінде бір мезгілде анықталуына сүйенеді. Сонымен қатар, аталған қосылыстардың әрқайсысы бензолдың ФКО процесінде түзілу мүмкіндігін бағалау мақсатында жеке бастапқы қосылыс ретінде пайдаланылған жекелеген газ фазасындағы зерттеулер нәтижесінде алынған эксперименттік деректер әдебиетте әлі де шектеулі. Жекелеген жарияланымдарда толуол, этанол, метилэтилкетон, ацетон, октан және гександы қоса алғанда, түрлі органикалық заттардың фотокаталитикалық тотығуы кезінде басым канцерогендік қосылыстардың бірі — формальдегидтің түзілуі туралы мәліметтер келтірілген. Кейбір зерттеулерде ауа сапасының әртүрлі индекстерін пайдалана отырып, аралық өнімдердің түзілуімен байланысты тәуекелді бағалау әрекеттері жасалған. Алайда қолданылатын нормативтік критерийлер мен жекелеген қосылыстардың жиынтық тәуекелге қосатын үлесі көбіне талданбайды, бұл алынған нәтижелерді интерпретациялауды едәуір шектейді.

Зерттеудің мақсаты:

Төмен бастапқы концентрациялардағы ұшқыш ароматты көмірсутектердің ауа рециркуляциясы жағдайында коммерциялық TiO_2 катализаторында БТЭК қоспасының фотокаталитикалық тотығуын зерттеу.

Зерттеу міндеттері:

1) Бастапқы концентрациялары шамамен 1 ppmv болатын жағдайда ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасында вулкандық шыны тасымалдағышына отырғызылған коммерциялық TiO_2 катализаторында (бұдан әрі мәтінде TiO_2/volcanic glass) БТЭК газ қоспасы компоненттерінің фотокаталитикалық тотығуының кинетикалық параметрлерін анықтау.

2) Бастапқы концентрациялары шамамен 1 ppmv болатын жағдайда ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасында TiO_2/volcanic glass катализаторында БТЭК газ қоспасы компоненттерінің фотокаталитикалық тотығуы кезінде ауа сапасы индекстерін есептеу.

3) Газ фазасында толуолдың және оның негізгі оттекқұрамдас ароматты аралық өнімдерінің фотокаталитикалық тотығуы кезінде бензолдың түзілу мүмкіндігін анықтау.

Зерттеу нысандары: БТЭК тобының қосылыстары.

Зерттеу пәні: БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығу үдерісі және оның кинетикалық параметрлері.

Зерттеу әдістері: рентгендік фазалық анализ (РФА), Фурье ИҚ-спектроскопиясы, термиялық талдау (ТГ/ДСК), масс-спектрометриялық детекторы бар газ хроматографиясы (ГХ–МС).

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

Алғаш рет төмен концентрациялардағы ауаны рециркуляциялау жағдайында БТЭК қоспасы компоненттерінің фотокаталитикалық тотығу ерекшеліктері анықталды. Атап айтқанда, жекелеген қосылыстардың кинетикалық мінез-құлқындағы айырмашылықтар айқындалып, сондай-ақ ауа сапасы индексінің шекті мәннен асып кетуіне бензолдың қосатын үлесі анықталды.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы газ фазасындағы төмен концентрациялар жағдайында ароматты қосылыстардың фотокаталитикалық тотығуы кезіндегі реакциялық қабілеті туралы түсініктерді дамытуда жатыр. Тотығу жылдамдығы мен молекулалардың физика-химиялық сипаттамалары арасындағы анықталған өзара байланыстар фотокаталитикалық үдерістердің жүруін айқындайтын факторларды түсінуге үлес қосады. Алынған нәтижелер ароматты қосылыстардың түрлену механизмдері мен жанама өнімдердің, оның ішінде токсикологиялық тұрғыдан маңызды қосылыстардың түзілуі туралы қолданыстағы түсініктерді нақтылайды және ауаны фотокаталитикалық тазартудың теориялық базасын кеңейтеді. Алынған мәліметтер титан диоксиді қатысатын газ фазалық фотокатализдің, сондай-ақ ҰОҚ фотохимиясының дамуына үлес қосады.

Практикалық маңыздылығы: алынған нәтижелер ароматты ұшқыш органикалық қосылыстардан (БТЭК) ауаны, соның ішінде қалалық атмосфера мен үй-жайлар ауасын тазарту кезінде фотокаталитикалық технологияларды қолданудың ғылыми негізделген бағалауы үшін пайдаланылуы мүмкін. Анықталған кинетикалық шектеулер, уытты екіншілік аралық өнімдердің түзілу рөлі және жиынтық қауіптілікті (ҚИ) бағалау фотокаталитикалық жүйелердің жұмыс режимдері мен тиімділік критерийлерін таңдауға негіз болады; бұл критерийлер бастапқы ластағыштарды жою дәрежесіне ғана емес, сонымен қатар екіншілік уытты өнімдердің түзілуімен байланысты тәуекелді азайтуға да бағытталған.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1) Ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасындағы БТЭК газ қоспасында о-ксилол мен этилбензолдың фотокаталитикалық тотығуы (әр компоненттің бастапқы концентрациясы $C_0 \approx 1$ ppmv, камера көлемі V = 300 л, ауаның салыстырмалы ылғалдылығы $\varphi \approx 40$ %, катализатор — TiO_2/volcanic glass, УК-А-сәулелену қарқындылығы I = 15 мВт/см^2) көрінерлік бірінші ретті

кинетикамен сипатталады, сол жағдайларда толуол мен бензолдың тотығу реакциялары бірінші ретті модельден ауытқиды.

2) Ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасында БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде (әр компонент үшін $C_0 \approx 1$ ppmv, V = 300 л, $\varphi \approx 40$ %, катализатор — TiO_2/volcanic glass, I (УК-А) = 15 мВт/см^2) БТЭК компоненттері бойынша есептелген ауа сапасы индексінің 19 сағат бойы бірден жоғары болуы (ҚИ > 1) негізінен бензолдың болуымен байланысты.

3) Газ фазасында бензальдегид және бензой қышқылының фотокаталитикалық тотығуы ($\varphi \approx 50$%, сәулелену уақыты = 30 мин, I (УК-А) = 15 мВт/см^2) бензолдың түзілуімен қоса жүреді.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 2 ғылыми жұмыста жарияланған:

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 - 2024 жылғы дерек бойынша процентиль 87%, CiteScore 8.6). Докторанттың жеке үлесі: қосылыстардың фотокаталитикалық тотығуы бойынша эксперименттік жұмыстарды жүргізу, концептуализация, әдіснама, зерттеу және формальды талдау.

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 – 2024 жылғы дерек бойынша процентиль 87%, CiteScore 10.6). Докторанттың жеке үлесі: әдіснама, зерттеу, формальды талдау, деректерді дайындау, концептуализация.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша мынадай қорытындылар жасалды:

Дифференциалдық әдіс арқылы көрінерлік кинетикалық реттіліктер анықталды: ксилол және этилбензол үшін сәйкесінше $n_{app} = 1{,}01 \pm 0{,}11$ және $n_{app} = 1{,}01 \pm 0{,}09$ мәндері алынды. Ал толуол мен бензол үшін $n_{app} = 0{,}72 \pm 0{,}08$ және $n_{app} = 0{,}68 \pm 0{,}11$ мәндері анықталды.

Толуолдың және оның таңдалған негізгі оттекті ароматты аралық өнімдерінің фотокаталитикалық тотығуы бензолдың түзілуімен қатар жүретіні анықталды. Бұл БТЭК газ қоспасы құрамындағы аталған қосылыстардың тотығу кинетикасының псевдо-бірінші ретті заңдылықтан ауытқуының себептерінің бірі болуы мүмкін.

БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде бензол тәуекелді айқындайтын негізгі компонент болып қалады: оның болуы бүкіл үдеріс бойы қауіптілік индексінің (ҚИ) 1-ден жоғары және канцерогендік тәуекелдің 1×10^{-4}-тен жоғары сақталуына себеп болады.

Қойылған міндеттер шешімдерінің толықтығын бағалау.

Осы диссертациялық жұмыстың мақсатына қол жеткізу үшін тұжырымдалған барлық міндеттер толық шешілді. Ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасында БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығу

үдерісінің кинетикалық параметрлері анықталды. О-ксилол мен этилбензолдың тотығу реакциясының реті бірге тең екені, ал сол жағдайларда бензол мен толуолдың тотығу реакциясының концентрациялық тәуелділіктері бірінші реттілікпен сипатталмайтындығы анықталды. Үй-жайлар ауасы үшін рұқсат етілген шекті концентрациялар негізінде TiO_2 катализаторында БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде ауа сапасының индекстері есептелді. Бензол осы қоспадағы негізгі зиянды қосылыс екені және БТЭК тобының басқа қосылыстары іс жүзінде жойылғанына қарамастан, қауіптілік индексі тотығу үдерісі бойы жеткілікті жоғары деңгейде сақталатыны көрсетілді. БТЭК тобының жеке қосылыстары, сондай-ақ толуол тотығуының негізгі оттекті аралық өнімдері (бензил спирті, бензальдегид, бензой қышқылы) үшін бензолдың түзілу мүмкіндігі зерттелді.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің гранттық қаржыландыру жобасы аясында орындалды: AP09057924-ОТ-23 «Ұшқыш органикалық қосылыстарды жоюға арналған ауаны фотокаталитикалық тазарту технологиясын дамыту».