

УДК 541.145

## Разработка многоступенчатых фотокаталитических реакторов для очистки воздуха

Д. В. КОЗЛОВ, А. В. ВОРОНЦОВ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: kdv@catalysis.ru*

### Аннотация

Рассмотрены основные принципы действия фотокатализаторов в процессах глубокого окисления находящихся в воздухе органических соединений. В рамках модели Лэнгмюра–Хиншельвуда рассчитаны кинетические параметры процесса фотоокисления ряда веществ (константы скорости и адсорбции), которые далее использовались при разработке реакторов для очистки воздуха. Показано, что для повышения скорости фотокаталитического окисления необходимо оптимизировать геометрию фотокаталитического фильтра, а также использовать неорганические воздухопроницаемые материалы (пенокерамику и стеклоткань) в качестве носителей фотокатализатора. Кроме того, эффективность очистки воздуха можно повысить за счет использования многоступенчатых реакторов, в которых очищаемый воздух проходит последовательно стадии электростатической фильтрации, адсорбционной и фотокаталитической очистки. Показан пример реализации предложенной концепции многоступенчатой очистки воздуха на производственном предприятии НПО «Луч» (Новосибирск).

**Ключевые слова:** фотокаталитическое окисление, диоксид титана, реакторы для очистки воздуха, летучие органические вещества, электростатическая фильтрация, адсорбция

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в связи с бурным развитием промышленности и автотранспорта перед человечеством возник ряд проблем, прежде всего экологического плана. Одна из самых острых – проблема загрязнения воздуха летучими органическими веществами (ЛОВ). Источниками таких веществ могут быть промышленные выбросы и транспорт [1], а также материалы, используемые для внутренней отделки помещений. Концентрации таких веществ зачастую невелики, но постоянный контакт с ними и вдыхание паров может причинить вред организму [2, 3]. В этой связи постоянно растет интерес к разработкам технологий удаления из воздуха ЛОВ в низких концентрациях.

Для очистки воздуха помещений используют каталитическое окисление, адсорбцию и фотокаталитическое окисление, получившее широкое распространение в последние десятилетия. Каталитическое окисление применяют при концентрации ЛОВ не менее

100 м. д. при высоких температурах (350–500 °С). На выходе процесса возможно образование продуктов неполного окисления [4]. Адсорбция предназначена для удаления загрязнителей из газовой среды путем их концентрирования на поверхности веществ, называемых сорбентами (например, активированного угля или цеолитов) [4]. При этом во многих случаях загрязнитель аккумулируется на сорбенте без изменения его химической структуры. Таким образом, при длительном использовании эффективность очистки снижается, требуется регенерация сорбента, также необходимо решать проблему дальнейшей утилизации накопленных загрязнителей. В связи с этим фотокаталитические технологии представляются перспективным методом, так как в большинстве случаев обеспечивают полную утилизацию загрязнителя путем его глубокого окисления при низких концентрациях.

Современные фотокаталитические технологии очистки воздуха основаны на применении в качестве фотокатализатора диоксида титана кристаллической модификации анатаз

с высокой удельной поверхностью, например Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie). Под действием УФ-излучения с длиной волны  $\lambda < 400$  нм в объеме и на поверхности  $\text{TiO}_2$  образуются высокорекреационноспособные структуры и частицы, а именно электронные вакансии ( $h^+$ ), так называемые дырки, и  $\text{OH}^\bullet$ -радикалы, обладающие высокой окислительной способностью. В частности, окислительный потенциал фотогенерированной дырки относительно нормального водородного электрода составляет около +3 В [5] и превышает окислительный потенциал молекулярного фтора ( $E_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 = +2.87$  В) [6]. Таким образом, практически все адсорбированные на  $\text{TiO}_2$  соединения могут быть окислены до неорганических веществ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и минеральных кислот).

В настоящей работе кратко изложены результаты восьмилетних исследований, которые были направлены на разработку реакторов для фотокаталитической очистки воздуха. Сначала были изучены фотокаталитические свойства ряда образцов диоксида титана и отработана методика синтеза активных фотокатализаторов для промышленного применения. Затем проведен поиск подходящих носителей для фотокатализатора, оптимизирована геометрия фотокаталитического фильтра. Кроме того, исследовано влияние сорбентов на кинетику фотокаталитических процессов. Все это позволило сконструировать многоступенчатый фотокаталитический реактор, производство которого осваивается на одном из промышленных предприятий Новосибирской области.

#### МЕХАНИЗМЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Общепринято, что основной вклад в механизм фотоокисления вносят фотогенерированные дырки ( $h^+$ ) и радикалы  $\text{OH}^\bullet$ . Можно выделить следующие общепринятые стадии механизма образования этих высокорекреационноспособных частиц [7–9]:



Дырки ( $h^+$ ), образовавшиеся в результате облучения  $\text{TiO}_2$  УФ-светом с длиной волны  $\lambda < 400$  нм, могут взаимодействовать с адсорбированными молекулами воды  $\text{H}_2\text{O}(\text{адс.})$  с образованием радикалов  $\text{OH}^\bullet$ , в то время как превращение фотогенерированного электрона проходит через две последовательные стадии: 1) переход электрона из объема или с поверхности  $\text{TiO}_2$  на молекулу адсорбированного кислорода  $\text{O}_2(\text{адс.})$  (стадия (4)); 2) взаимодействие  $\text{O}_2^-$  с адсорбированной водой с образованием радикалов  $\text{OH}^\bullet$  (стадия (5)). На поверхности  $\text{TiO}_2$  заряд не накапливается, следовательно, все указанные реакции протекают одновременно. Таким образом, можно сделать вывод о том, что для эффективного образования высокорекреационноспособных частиц (в первую очередь радикалов  $\text{OH}^\bullet$ ) требуется не только облучение поверхности УФ-светом, но и наличие паров воды и кислорода.

Рассмотрим механизм фотокаталитического окисления одного из самых простых ЛОВ – формальдегида [10]. Считается, что радикалы  $\text{OH}^\bullet$  и дырки взаимодействуют с адсорбированной молекулой  $\text{HCHO}$  по реакциям

$$\text{HCHO}(\text{адс.}) + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HCO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \quad (6)$$

$$\text{HCO}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HCOOH}(\text{адс.}) \quad (7)$$

$$\text{HCOOH}(\text{адс.}) + 2h^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ \quad (8)$$

Реакция (8), по-видимому, состоит из нескольких простых реакций. Кроме того, необходимо отметить, что при фотоокислении большинства органических соединений в результате ряда последовательных стадий взаимодействия адсорбированных органических молекул с  $\text{OH}^\bullet$ -радикалами и дырками образуются органические кислоты и альдегиды, которые хорошо адсорбируются на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Например, при окислении паров этилового спирта помимо  $\text{CO}_2$  и воды образуются также ацетальдегид, формальдегид, муравьиная и уксусная кислоты [11], находящиеся в адсорбированном состоянии (схема 1). Ацетальдегид выделяется в газовую фазу только при больших начальных концентрациях  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  из-за конкурентной адсорбции с более хорошо адсорбирующимся этанолом.

Таким образом, органические кислоты и альдегиды, как правило, претерпевают ряд последовательных превращений на поверхности  $\text{TiO}_2$ , не выходя в газовую фазу, а зна-

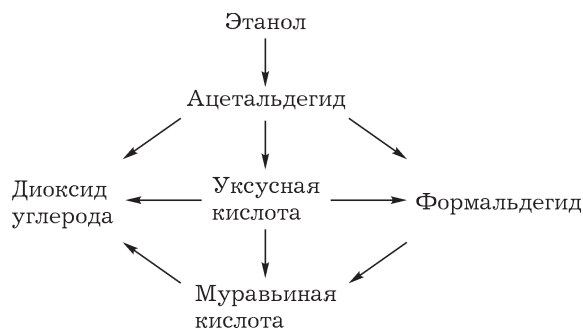


Схема 1. Реакция фотокаталитического окисления паров этанола на  $\text{TiO}_2$  согласно [11].

чит, в ходе фотокаталитического окисления органических соединений не происходит загрязнения очищаемого воздуха промежуточными продуктами реакций. В газовую фазу выделяются лишь конечные продукты окисления –  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### КИНЕТИКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

##### Влияние метода синтеза фотокаталитически активного диоксида титана

В качестве исходного сырья мы использовали коммерческий диоксид титана марки Hombifine N (Sachtleben Chemie GmbH), который представляет собой анатаз с удельной поверхностью  $S_{\text{БЭТ}} = 347 \text{ м}^2/\text{г}$ . Применяли два способа модификации исходного фотокатализатора: 1) нанесение благородных металлов Pt

и Pd [12]; 2) обработка серной кислотой [13]. Модифицированные образцы испытывали в проточно-циркуляционной установке [13]. Квантовую эффективность реакции фотокаталитического окисления паров ацетона, которая протекает согласно брутто-реакции

$$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 4\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu, \text{TiO}_2} 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (9)$$

определяли по формуле [14]

$$\varphi = n[W/IS] \cdot 100 \%$$

где  $W$  – скорость фотоокисления ацетона, моль/с;  $I$  – интенсивность падающего света, моль квантов/ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ;  $S$  – площадь освещенного образца,  $\text{см}^2$ ;  $n$  – общее изменение степени окисления атомов углерода при переходе от реагентов к продуктам. Для реакции (9)  $n = 16$ .

Условия обработки и квантовые эффективности синтезированных катализаторов представлены в табл. 1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что модификация поверхности  $\text{TiO}_2$  наноразмерными металлическими системами (например, сплавом Pt/Pd) приводит к увеличению квантовой эффективности реакции окисления паров ацетона с 62 до 93 % [12]. Исследования фундаментальных причин этого эффекта проводятся и в настоящее время. Однако, как полагают, такое увеличение активности напрямую связано с изменением энергетических параметров отдельных стадий фотопроцессов (изменение энергий адсорбции, появление темновых стадий реакций, например хемосорбции на металлических наночастицах), а также с умень-

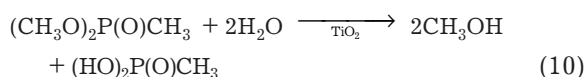
ТАБЛИЦА 1

Квантовая эффективность окисления паров ацетона для различных образцов  $\text{TiO}_2$  в зависимости от способа нанесения благородного металла и концентрации водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , используемого для предварительной обработки

Способ модифицирования	Квантовая эффективность ( $\varphi$ ), %	Ссылка
Исходный $\text{TiO}_2$ (Hombifine N)	62	[12]
(0.5 % Pt + 0.5 % Pd)/ $\text{TiO}_2$ , нанесенные по отдельности восстановлением $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ и $\text{PdCl}_2$ с помощью $\text{NaBH}_4$	75	[12]
(0.5 % Pt + 0.5 % Pd)/ $\text{TiO}_2$ , полученные восстановлением двойной комплексной соли $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_6$ с помощью $\text{NaBH}_4$	93	[12]
$\text{TiO}_2$ , обработанный водным раствором 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	68	[22]
То же, с концентрацией 4 М	71	[22]
То же, с концентрацией 10 М	76	[22]

шением рекомбинации фотогенерированных носителей заряда за счет их лучшего разделения в результате аккумуляции электронов в металлических наночастицах [15].

Кислотная обработка поверхности  $\text{TiO}_2$  тоже приводит к увеличению квантовой эффективности фотопроецессов от 62 до 76 %, т. е. более чем на 20 % (см. табл. 1). Причины этого явления изучены более детально. Установлено, что происходит изменение энергий адсорбции продуктов и интермедиатов отдельных стадий фотопроецессов. Кроме того, ускоряются отдельные темновые стадии, что было продемонстрировано на примере гидролиза молекулы диметилового эфира метанфосфоновой кислоты  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ . В этом случае гидролиз является первой стадией процесса фотоокисления:



#### Оптимизация геометрии фотокаталитического фильтра

Следующий вопрос, который требовал обработки, – оптимизация геометрии фотокаталитического блока для обеспечения максимально полного использования света УФ-ламп. Была выбрана плоскопараллельная геометрия, при которой пластины пористого носителя с фотокатализатором располагаются перпендикулярно направлению воздушного потока. Освещение производится УФ-лампами, как показано на рис. 1.

Согласно имеющимся представлениям, скорость большинства фотокаталитических реакций ( $W_{\text{ox}}$ ) зависит от интенсивности падающего света ( $I$ ) нелинейно:

$$W_{\text{ox}} = k_{\text{eff}} I^a S f(C) \quad (11)$$

где  $k_{\text{eff}}$  – эффективная константа скорости;  $S$  – площадь освещенной поверхности;  $f(C)$  – функциональная зависимость от концентраций реагентов;  $a$  – коэффициент, который варьируется в пределах  $0.5 \leq a \leq 1$  [16]. В частности, в работе [16] при интенсивностях ультрафиолетового светового потока более  $2 \text{ мВт/см}^2$  скорость фотоокисления паров ацетона оказалась пропорциональной величине  $I^{0.7}$ , т. е.  $a = 0.7$ . Возможное объяснение такой зависимости скорости реакции от ин-

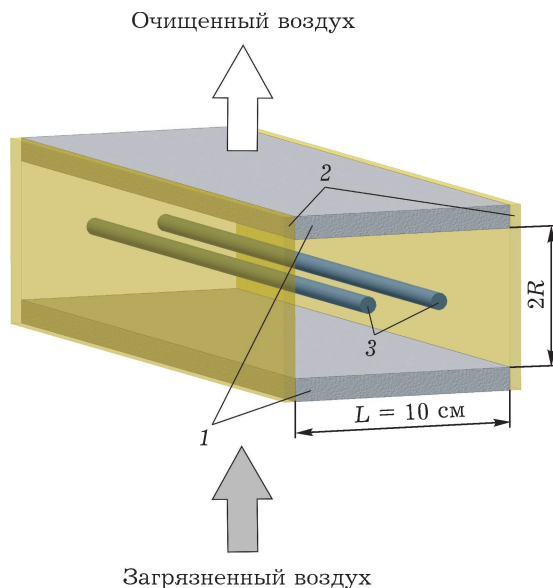


Рис. 1. Схема фотокаталитического модуля планарной симметрии: 1 – пористый носитель с фотокатализатором, 2 – боковые отражатели, 3 – ультрафиолетовые лампы.

тенсивности падающего света состоит в том, что при больших значениях интенсивности облучения вероятность рекомбинации носителей заряда (электронов и дырок) возрастает [17]. Следовательно, если интенсивность освещения одного участка поверхности фотокатализатора в два раза выше интенсивности соседнего, то активность первого участка будет превышать активность второго лишь в 1.6 раза, т. е. возрастать пропорционально  $I^{0.7}$ .

В этой связи необходимо было рассчитать оптимальное расстояние от ламп до поверхности пористых носителей с фотокатализатором, так как оно определяет равномерность освещения поверхности. Расчеты проводили методом Монте-Карло, при котором вся поверхность лампы разбивалась на самостоятельные точечные источники света [18]. Видно (рис. 2), что в случае, если лампы расположены очень близко к поверхности и расстояние между пластинами становится равным  $2R = 4 \text{ см}$  (кривая 1), поверхность носителей будет освещена слишком неравномерно, с максимальным перепадом интенсивности освещения ( $I_{\text{max}}/I_{\text{min}}$ ) в 2.8 раза. При увеличении расстояния между носителями до  $2R = 6 \text{ см}$  неравномерность освещения уменьшается, однако перепад освещенности все

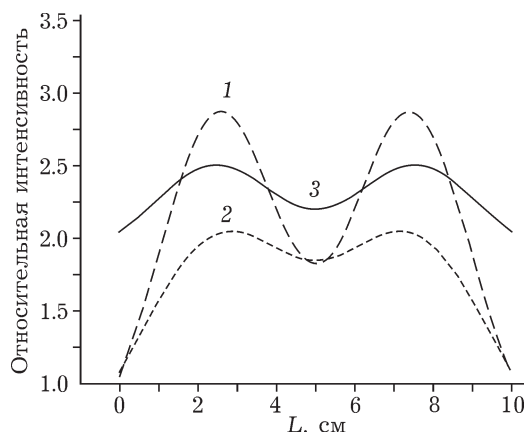


Рис. 2. Зависимости распределения интенсивности светового потока по поверхности плоского носителя в фотокаталитическом модуле в направлении, перпендикулярном боковому отражателю, от расстояния между пластинами носителя и наличия бокового отражателя. 1 –  $2R = 4$  см, без отражателей; 2 –  $2R = 6$  см, без отражателей; 3 –  $2R = 6$  см, с отражателями.

еще велик:  $I_{\max}/I_{\min} = 2.0$ . Кроме того, значительная часть излучения ламп в такой ситуации уходит в боковые просветы и не попадает на поверхность носителей. Действительно, площадь под кривой 2 на 22 % меньше площади под кривой 1 (см. рис. 2).

Оптимальным оказался вариант с использованием боковых отражателей (см. рис. 2, кривая 3). Максимальный перепад интенсивностей в этом случае составил лишь  $I_{\max}/I_{\min} = 1.22$ . Сравнить эффективность очистки воздуха фотоочистителями разной геометрии можно как функцию интегральной скорости фотоокисления, зависящей от локальной интенсивности света  $I(l)$ , поглощенного фотокатализатором, как  $I(l)^a$  (формула (11)):

$$F(L) = \int_0^L I(l)^a dl \quad (12)$$

В уравнении (11)  $l$  – координата, направленная вдоль оси  $L$  и изменяющаяся от 0 до 10 см

(см. рис. 1). Таким образом, функция  $F(L)$ , где  $L = 10$  см, будет пропорциональна интегральной скорости окисления  $W_{\text{ок}}$  в случае использования устройства очистки с фильтром соответствующей геометрии. Для случая  $a = 0.7$  путем численного интегрирования кривых, представленных на рис. 2, получены данные по интегральным скоростям (табл. 2). Видно, что за счет оптимизации геометрии фильтра скорость фотопроцессов в целом можно увеличить на 20 %.

#### Подбор носителя для фотокатализатора

К носителю для фотокатализатора предъявляются следующие требования: низкое аэродинамическое сопротивление (высокая воздухопроницаемость), механическая прочность, способность удерживать частицы нанесенного фотокатализатора, а главное, носитель должен быть химически устойчивым к воздействию УФ-света в условиях окислительного фотокатализа. Представленные в табл. 3 типы носителей использовались в разное время в конструкциях отечественных реакторов для фотокаталитической очистки воздуха и до сих пор находят применение.

Самым недорогим носителем считается полипропиленовый, однако из-за разрушения полимерной структуры в результате его окисления под действием УФ-облучения он теряет свои свойства. В качестве перспективных носителей рассматриваются пенокерамические материалы, изготовленные из алюмосиликатов. Во-первых, будучи неорганическими материалами, они абсолютно не подвержены фотодеградации. Во-вторых, к преимуществам таких носителей относится высокая удельная активность нанесенного фотокатализатора, которая может в 1.3–1.5 раза пре-

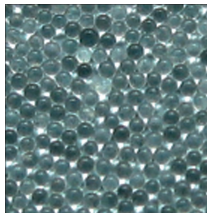
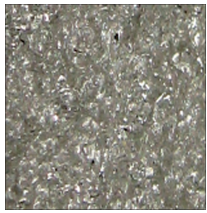
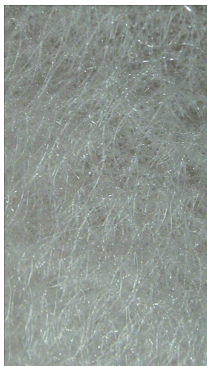
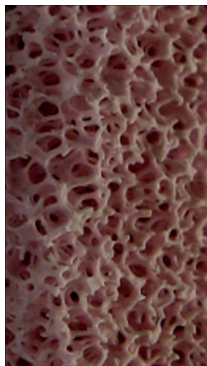

ТАБЛИЦА 2

Результаты расчета интегральной скорости фотокаталитического окисления фильтром в зависимости от расстояния между пластинами носителя с фотокатализатором и использования боковых отражателей

Геометрия фотокаталитического фильтра	$F(L)$ , $L = 10$ см	Прирост по отношению к наименьшему значению, %
$2R = 4$ см, без боковых отражателей	0.120	0
$2R = 6$ см, без боковых отражателей	0.138	+15
$2R = 6$ см, с боковыми отражателями	0.144	+20

ТАБЛИЦА 3

Различные типы носителей фотокатализатора, применяемые в современных фотокаталитических очистителях воздуха

Параметры	Пористое стекло	Волокнистый полипропилен	Пенокерамика	Стеклоткань*
Внешний вид	 спекание при $\approx 400$ °C 			
Плотность, механическая прочность	Тяжелый, хрупкий	Легкий, гибкий	Легкий, хрупкий	Легкий, гибкий
Химическая устойчивость	Инертный	Фотодеградация под воздействием УФ-света и $\text{TiO}_2$	Инертный	Инертный
Фиксация фотокатализатора, адгезия	Равномерная, адгезия хорошая	Неравномерная, может сдуваться потоком воздуха	Равномерная, адгезия хорошая	Равномерная, адгезия хорошая
Каталитическая активность, усл. ед.	1.0	0.8–1.0	1.4–1.5	1.2–1.3

\*Стеклоткань пропитывают солями алюминия, затем сушат и прокаливают в соответствии с лабораторным технологическим регламентом № 54 на производство стеклокерамического носителя ИК-01-7 (ТУ 2161-045-03533913–2007). Образующийся на поверхности стеклоткани  $\text{Al}_2\text{O}_3$  придает ей жесткости и способствует равномерному нанесению фотокатализатора на поверхность такого носителя.

вышать удельную активность фотокатализатора в том случае, если он наносится на плоскую непористую поверхность.

Эффект повышения удельной активности единицы площади поверхности пористого пенокерамического носителя может быть объяснен в рамках подхода, описанного выше и основанного на степенной зависимости скорости фотоокисления от интенсивности облучения (уравнение (11)).

Структуру пористого носителя можно представить как набор каналов, стенки которых расположены под разными углами к направлению светового потока, падающего по

нормали к поверхности носителя. Рассмотрим модель пористого носителя фотокатализатора, в которой каналы заменены рядом параллельных пластин с шириной  $l$  и длиной  $h$ , расположенных под углом  $\alpha$  к падающему свету с интенсивностью  $I_0$ . Общая ширина носителя равна  $L$ , а длина  $h$  (рис. 3).

Площадь освещенной поверхности пористого носителя, согласно представленной на рис. 3 модели, составляет

$$S = Lh/\cos \alpha \quad (13)$$

Интенсивность освещения поверхности наклонных пластин будет зависеть от угла наклона  $\alpha$  следующим образом:

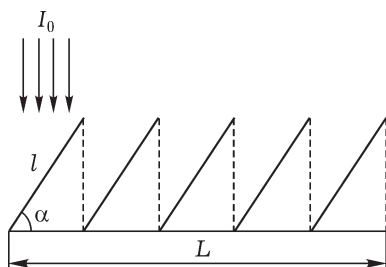


Рис. 3. Модель пористого носителя катализатора, состоящая из ряда параллельных пластин шириной  $l$  и длиной в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка  $h$ , которые расположены под углом  $\alpha$  к падающему свету интенсивностью  $I_0$ . Общая ширина пористого носителя  $L$ .

$$I = I_0 \cos \alpha \quad (14)$$

Подставив выражения (13) и (14) в уравнение (11), получим следующую зависимость скорости фотоокисления от угла наклона пластин:

$$W_{\text{ок}} = k_{\text{эф}} I_0^a L h f(C) \cos^{\alpha-1} \alpha = W_{\text{ок},0} \cos^{\alpha-1} \alpha \quad (15)$$

где  $W_{\text{ок},0}$  – скорость фотоокисления на плоской непористой поверхности, расположенной перпендикулярно направлению падающего света. Таким образом, если коэффициент  $a = 0.7$ , как в работе [16], а угол наклона  $\alpha = 60^\circ$ , то наблюдаемое увеличение скорости составит:  $W_{\text{ок}}/W_{\text{ок},0} = 1/\cos^{0.3}(60^\circ) = 1.23$  раза. Использование фотокаталитического фильтра с оптимизированной геометрией и пенокерамических материалов в качестве носителя фотокатализатора позволило в целом увеличить скорость очистки воздуха примерно в  $1.2 \cdot 1.2 = 1.44$  раза, или на 44 %.

Однако пенокерамика – хрупкий и дорогостоящий материал, в связи с чем было предложено использовать стеклоткань волнообразной формы, пропитанную солями алюминия, с последующей прокалкой [19]. Волнообразная форма обеспечивает увеличение эффективной поверхности носителя, уменьшение его аэродинамического сопротивления и в целом способствует существенному росту скорости очистки воздуха, лишь незначительно уступая в этом пенокерамике (см. табл. 3).

#### Кинетика окисления летучих органических веществ в проточной установке

С целью установления скорости очистки воздуха для различных видов загрязнителей разработанный фотокаталитический модуль испытывали в проточных условиях в реакции

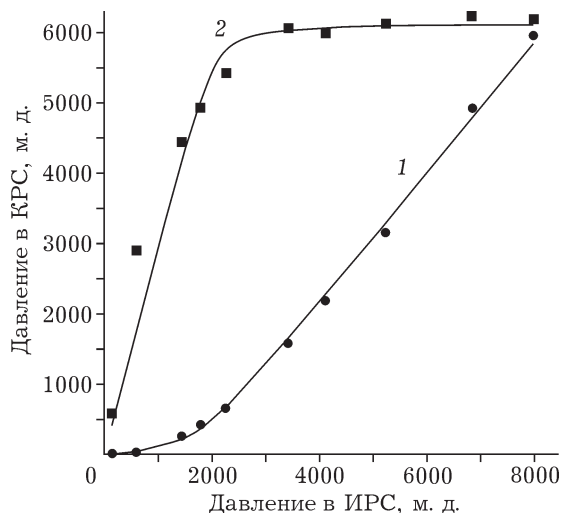


Рис. 4. Зависимость давления паров ацетона (1) и  $\text{CO}_2$  (2) на выходе из фотокаталитической ступени от входного давления паров ацетона. Сплошными линиями показаны результаты аппроксимации кинетической моделью Лэнгмюра – Хиншельвуда.

фотокаталитического окисления паров ряда модельных загрязнителей воздуха (ацетона, этанола, гептана) [20].

В ходе экспериментов в проточную систему подавали реакционную смесь заданного состава (влажность и концентрация реагента), затем, после установления стационарного режима, определяли степень превращения реагента. Большинство зависимостей имели характерный вид (рис. 4). Например, ацетон при низких концентрациях полностью окислялся до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в соответствии с реакцией (10), а при больших значениях ( $>2000$  м. д.) концентрация  $\text{CO}_2$  выходила на постоянный уровень (достигалась максимальная скорость реакции) и начинался проскок исходного реагента в конечную реакционную смесь.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью простых кинетических моделей, например модели Лэнгмюра – Хиншельвуда:



где  $A$  – ацетон;  $Az$  – адсорбированный на поверхности ацетон;  $P$  – продукты окисления (диоксид углерода и вода);  $K_a$  – константа адсорбции ацетона;  $k$  – константа скорости окисления первого порядка.

В частности, в рамках этой кинетической схемы зависимость концентрации паров ацетона на выходе из проточной системы от входной концентрации выглядит следующим образом:

$$A(A_0) = \left( K_a A_0 - \frac{N_0}{u} k K_a - 1 + \sqrt{\left(1 - K_a A_0 + \frac{N_0}{u} k K_a\right)^2 + 4 K_a A_0} \right) / 2 K_a \quad (18)$$

где  $A_0$  – концентрация ацетона на входе;  $A$  – концентрация ацетона на выходе из проточной системы;  $N_0$  – количество активных центров фотокатализатора;  $u$  – объемная скорость подачи реакционной смеси. Аппроксимирующие кривые изображены сплошными линиями на рис. 4. При этом оказалось, что константа скорости  $k$  и константа адсорбции  $K_a$  составляют  $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  и  $0.06 \text{ м. д.}^{-1}$  соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными, полученными другими методами.

Рассчитанные значения констант адсорбции и скорости фотоокисления для различных веществ использовали при моделировании процессов очистки воздуха в большом помещении. Однако, согласно расчетам, скорости фотопроцессов оказались недостаточными для быстрой очистки помещения, в котором произошел, например, залповый выброс загрязнителя. В этой связи возникла идея использовать адсорбент, который в устройстве очистки будет располагаться до фотокаталитического модуля и будет быстро поглощать часть органического загрязнителя, а впоследствии – медленно отдавать его для последующего разложения в фотокаталитическом фильтре.

#### Влияние адсорбента на кинетику фотокаталитического окисления летучих органических веществ

На примере фотокаталитического окисления паров ацетона в герметичной камере показано, что в присутствии адсорбента действительно происходит более быстрое удаление паров ацетона из воздуха по сравнению со случаем, когда в реакционной системе присутствует только фотокатализатор. Из данных рис. 5, а видно, что в первоначальный момент времени в системе с сорбентом кон-

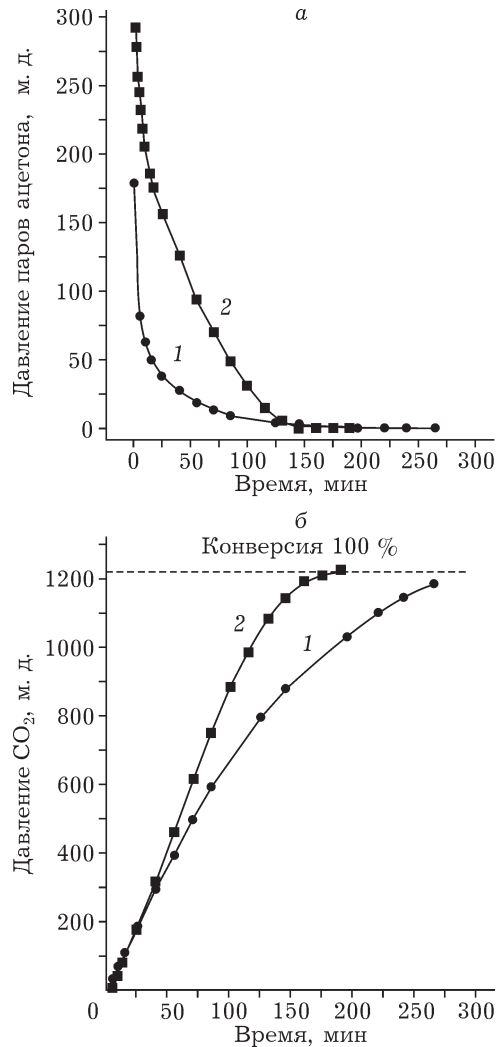


Рис. 5. Кинетика фотокаталитического окисления паров ацетона: а – кинетические кривые убыли концентрации паров ацетона в камере объемом 404 л; б – кинетические кривые накопления  $\text{CO}_2$ ; 1, 2 – в присутствии активированного угля и без его использования соответственно.

центрация паров ацетона оказывается на 35–40 % меньше. Время достижения концентрации ацетона  $85 \text{ м. д.}^{-1}$  для системы с сорбентом составляет 5 мин, а без сорбента – 55 мин. Скорость выделения конечного продукта фотоокисления –  $\text{CO}_2$  – при наличии в системе сорбента также уменьшается, а время достижения 100 % конверсии по  $\text{CO}_2$  увеличивается от 150 мин (без сорбента) до 250 мин (с сорбентом).

В целом, в результате компьютерного моделирования и экспериментов в камере, ими-

<sup>1</sup>85 м. д. для ацетона эквивалентно  $200 \text{ мг/м}^3$ , или  $1 \text{ ПДК}_{\text{p/з}}$  (рабочей зоны) согласно ГОСТ 12.1.005–88.



тирующей замкнутое помещение, выявлены следующие преимущества использования адсорбционной ступени, совмещенной с фотокаталитическим модулем [21].

1. В замкнутой системе концентрация исходного реагента уменьшается в присутствии адсорбента при тех же начальных условиях.

2. В проточных условиях при залповом выбросе загрязнителя наличие адсорбента позволяет снизить концентрацию субстрата на выходе из системы, т. е. уменьшить проскок в случае, если входная концентрация субстрата слишком велика для того, чтобы он был окислен полностью за один проход.

3. В случае, если фотокаталитическая реакция протекает с образованием интермедиата, использование сорбента позволяет уменьшить концентрацию паров интермедиата (в случае летучего интермедиата) или уменьшить дезактивацию фотокатализатора за счет перехода интермедиата с поверхности фотокатализатора на поверхность сорбента (если интермедиат нелетучий).

#### МОДУЛЬНЫЙ ПРИНЦИП УСТРОЙСТВА СОВРЕМЕННЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ОЧИСТИТЕЛЕЙ ВОЗДУХА

В современном понимании очистка воздуха предполагает, помимо удаления паров органических примесей, и удаление аэрозолей, поэтому современные очистители воздуха должны быть оборудованы пылеуловителями. По нашему мнению, фотокаталитический очиститель должен быть устроен по модульному принципу, т. е. состоять из последовательно расположенных пылевого, адсорбционного и фотокаталитического фильтров. Пылевой фильтр должен улавливать аэрозоли размером от 0.2 до 10 мкм с эффективностью не ниже 95 % за один проход. Адсорбционный фильтр уменьшает дезактивацию катализатора, а также выполняет роль буфера в случае выброса больших концентраций загрязнителя. Фотокаталитический фильтр является основным и осуществляет фотокаталитическую деструкцию органических примесей до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Заметим, что адсорбционный фильтр в такой системе становится “саморегенерирующимся”, поскольку накопленные на нем излишки органических со-

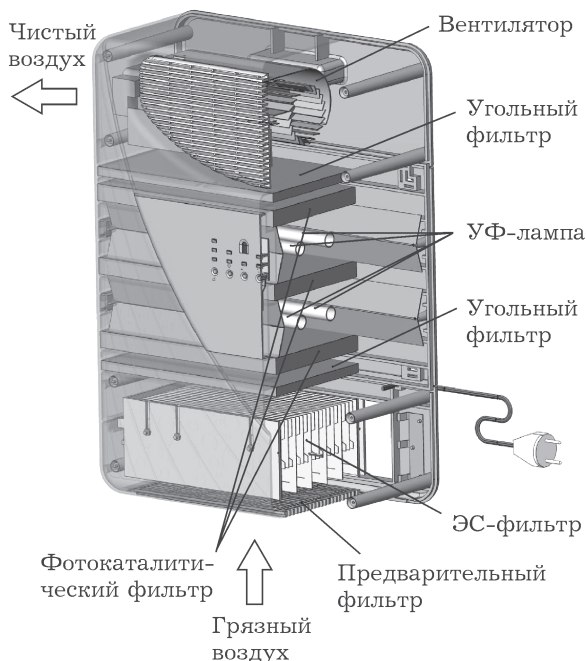


Рис. 6. Фотокаталитический очиститель воздуха “Луч-60” (ФГУП НПО “Луч”, Новосибирск). Потребляемая мощность 100 Вт; скорость фильтрации воздуха – до  $130 \text{ м}^3/\text{ч}$ ; коэффициент фильтрации за 1 проход: пыль – 90 %, молекулярные примеси – 35 %; расчетный объем помещения – до  $200 \text{ м}^3$ .

единений обратимо десорбируются и, попадая в фотокаталитический фильтр, окисляются.

Пример такой конструкции приведен на рис. 6. В качестве пылевого фильтра использован электростатический фильтр, регенерация которого состоит в извлечении из корпуса, промывке водой и сушке. Адсорбционный фильтр так же не требует замены в силу указанных ранее причин. Таким образом, сконструированный фотокаталитический очиститель воздуха целиком состоит из частей, которые не требуют замены на протяжении всей службы прибора.

#### ВЫВОДЫ

1. Фотокаталитическое окисление паров органических соединений с использованием диоксида титана позволяет проводить полную минерализацию загрязнителей до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Нанесение благородных металлов и кислотная обработка диоксида титана способны значительно увеличить его фотокаталитическую активность.

2. Изучена кинетика процессов фотоокисления паров органических веществ. В рамках кинетической модели Лэнгмюра–Хиншельвуда получены значения констант скорости и адсорбции для ряда органических соединений.

3. Подбор носителя фотокатализатора и оптимизация геометрии фотокаталитического фильтра позволили увеличить скорость очистки воздуха на 40–50 %.

4. Показано, что использование адсорбции совместно с фотокаталитическим окислением способствует повышению эффективности очистки воздуха, приводя к более быстрому удалению паров субстрата, уменьшению концентрации интермедиатов и дезактивации катализатора.

5. Модульная конструкция реакторов для очистки воздуха позволяет проводить комплексную очистку воздуха от аэрозолей и паров органических загрязнителей. При этом не требуется замены отдельных модулей в течение всего срока службы очистителя воздуха.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (интеграционные проекты № 70 и 36), целевой федеральной программы “Научные и образовательные кадры инновационной России” (контракт № 02.740.11.0265), гранта Президента РФ для ведущих научных школ (НШ № 3156.2010.3) и гранта им. М. А. Лаврентьева для поддержки молодых ученых.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Riediker M., Williams R., Devlin R., Griggs T., Bromberg P. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, No. 10. P. 2084–2093.
- Sundeep Salvi // *Paediatric Respir. Rev.* 2007. Vol. 8, No. 4. P. 275–280.
- Boeglin M. L., Wessels D., Henshel D. // *Environ. Res.* 2006. Vol. 100, No. 2. P. 242–254.
- Faisal I. Khan, Alope Kr. Ghoshal // *J. Loss Prevent. Proc. Ind.* 2000. Vol. 13. P. 527–545.
- Serpone N. // *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1995. Vol. 39, No. 1–4. P. 369–379.
- Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. С. 367.
- Ikeda K., Sakai H., Baba R., Hashimoto K., Fujishima A. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101. P. 2617–2620.
- Gao R., Stark J., Bahnemann D.W., Rabani J. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2002. Vol. 148. P. 387–391.
- Lee M.C., Choi W. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. P. 11818–11822.
- Ao C. H., Lee S. C., Yu J. Z., Xu J. H. // *Appl. Catal. B.* 2004. Vol. 54. P. 41–50.
- Nimlos M. R., Wolfrum E. J., Brewer M. L., Fennell J. A., Bintner G. // *Environ. Sci. Technol.* 1996. Vol. 30. P. 3102–3110.
- Способы приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов (Варианты): пат. 2294240 Рос. Федерация. № 2005105230/04; заявл. 24.02.2005; опубли. 27.02.2007. Бюл. № 6. 41 с.
- Kozlov D. V., Panchenko A. A., Bavykin D. V., Savinov E. N., Smirnotis P. G. // *Rus. Chem. Bul.* 2003. Vol. 52. P. 1100–1105.
- Kolinko P. A., Kozlov D. V. // *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. P. 4350–4355.
- Sha Jin, Fumihide Shiraishi // *Chem. Eng. J.* 2004. Vol. 97. P. 203–211.
- Jose Peral, David F. Ollis // *J. Catal.* 1992. Vol. 136. P. 554–565.
- Vorontsov A. V., Kozlov D. V., Smirnotis P. G., Parmon V. N. // *Kinet. Catal.* 2005. Vol. 46, No. 3. P. 422–436.
- Alessio Alexiadis. // *Chem. Eng. Sci.* 2006. Vol. 61. P. 516–525.
- Носитель катализатора (Варианты): пат. 2298435 Рос. Федерация. № 2006110008/04; заявл. 28.03.2006; опубли. 10.05.2007. Бюл. № 13. 7 с.
- Baturov I. A., Vorontsov A. V., Kozlov D. V. // *Rus. Chem. Bul.* 2005. Vol. 54, No. 8. P. 1866–1873.
- Selishchev D. S., Kolinko P. A., Kozlov D. V. // *Appl. Catal. A.* 2010. Vol. 377. P. 140–149.
- Kozlov D., Bavykin D., Savinov E. // *Catal. Lett.* 2003. Vol. 86, No. 4. P. 169–172.