



*The operation efficiency of the device of organic compounds neutralization by the photocatalytic method, made on the basis of baked spherical TiO<sub>2</sub>, is investigated.*

А. С. ПАНАСЮГИН, БНТУ, Н. Д. ПАВЛОВСКИЙ, ГГМУ

УДК 541.183

## ОЧИСТКА ВОЗДУХА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА

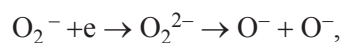
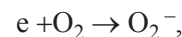
Экологическая ситуация последних лет имеет стойкую тенденцию к ухудшению. Опасные для человека и окружающей среды соединения присутствуют в выбросах автотранспорта и промышленных предприятий. Даже деревянная мебель, при производстве которой использовались клея и лакокрасочные материалы, может стать причиной накопления в производственных помещениях газообразных загрязнителей, концентрации которых многократно превышают допустимые нормы по фенолу, формальдегиду, производным бензола, эфирам уксусной кислоты, предельным и непредельным углеводородам и т. д.

Токсичные загрязнители воздуха оказывают на организм человека отрицательное воздействие. Это приводит к снижению иммунитета, нарушению обменного и энергетического баланса внутри клеток организма, что непосредственно проявляется в повышенной утомляемости, раздражительности, головных болях, повышенной восприимчивости к различным инфекциям и при длительном воздействии приводит к различным хроническим заболеваниям. Причина такой ситуации – усиление комплексного воздействия на организм человека и окружающую среду целого ряда химических соединений промышленного и бытового происхождения, представленных даже в сравнительно небольших концентрациях. Новый подход к решению проблемы очистки воздуха дало открытие фотокаталитического метода.

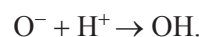
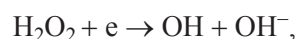
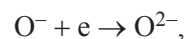
Сущность метода состоит в окислении токсичных примесей на поверхности фотокатализатора под действием ультрафиолетового излучения. Реакция протекает при комнатной температуре и при этом токсичные примеси не накапливаются на фильтре, а разрушаются до безвредных компонентов чистого воздуха.

В процессах очистки воздуха от органических примесей в качестве фотокатализатора используют исключительно TiO<sub>2</sub>.

TiO<sub>2</sub> – полупроводниковое соединение. Согласно современным представлениям, в таких соединениях электроны могут находиться в двух состояниях: свободном и связанном. Для перевода электрона из связанного состояния в свободное необходимо затратить энергию не менее 3,2 эВ. Эта энергия может быть доставлена квантами света с длиной волны  $\lambda < 390$  нм. Таким образом, при поглощении света в объеме частицы TiO<sub>2</sub> рождаются свободный электрон и электронная вакансия (в физике полупроводников такая электронная вакансия называется дыркой). Электрон способен реагировать с кислородом, рождая последовательность реакций:



При этом могут образовываться такие мощные окислители, как O<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup> радикалы:



Для полупроводниковых частиц как фотокатализаторов обычно рассматривают несколько стадий процесса: поглощение света – рождение электрон-дырочных пар; диффузия электронов и дырок к поверхности полупроводника; объемная рекомбинация электронов и дырок; поверхностная рекомбинация электронов и дырок; полезные реак-

Таблица 1. Химический состав исходной смеси ЛОС

Концентрация компонентов летучей фазы, %	Содержание в 1 кг смеси растворителя, г	Название
7,12	71,2	Ацетон
15,1	151,0	Бутанол
11,9	119,0	Бутилацетат
49,68	496,8	Толуол
9,9	99,0	Этанол
6,3	63,0	Этилцеллозольв

ции электронов и дырок с адсорбированными молекулами.

Важным преимуществом устройств является отсутствие сменных фильтров, так как при фотокаталитическом методе очистки токсичные примеси не накапливаются в фильтре, а разлагаются до безопасных компонентов оксиды азота, фенол, формальдегид.

В работе [1] нами была изучена принципиальная возможность и эффективность применения фотокаталитических устройств очистки воздуха для помещений «малых объемов» до 150 м<sup>3</sup>.

В качестве модельной смеси ЛОС при выполнении экспериментов использовали смесь этанол/этилацетат в соотношении 6:1. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что при оптимальных условиях, когда суммарная концентрация летучих органических соединений (ЛОС) находится в пределах 50–70 мг/м<sup>3</sup>, эффективность очистки может достигать 99,7%.

Цель данной работы – изучение эффективности работы устройства нейтрализации органиче-

ских соединений, встречающихся в промышленных выбросах фотокаталитическим методом, изготовленного на основе спеченного сферического TiO<sub>2</sub>.

**Экспериментальная часть.** В качестве тестовых реагентов был выбран ряд наиболее типичных соединений, встречающихся в промышленных выбросах. Характеристики растворителей, входящих в состав исходной тестовой смеси ЛОС и ее состав, приведены в табл. 1, 2.

Исследование эффективности работы фотокаталитического устройства очистки воздуха проводили на стенде, схема которого приведена на рис. 1.

Атмосферный воздух пропускали через слой смеси растворителя, помещенного в скруббер 4, представляющий собой закрытый сосуд, оснащенный входящим и выходящим патрубками. Изменяли объемный расход воздуха, для чего использовали компрессор 1 с вариатором 2, что обеспечивало при изменении скорости вращения лопастей компрессора получение газовой смеси с различными исходными концентрациями смеси растворителя. Применяя игольчатый кран 3, проводили дозирование исходной смеси через инжекционную насадку 7 в елочный смеситель 8, где использовали компрессор 5 с вариатором 6. После разбавления в елочном смесителе получали рабочие газозвушные смеси, которые поступали на очистку и нейтрализацию в фотокаталитическое устройство очистки воздуха. Рабочая газозвушная смесь поступала в корпус фотокаталитического устройства 10, попадала во внутреннюю по-

Таблица 2. Характеристики растворителей, входящих в состав тестовой смеси ЛОС

Адсорбат	Брутто-формула	Температура кипения, °С	Молярная масса М, г/моль	Плотность ρ, г/см <sup>3</sup>
Ацетон	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56,5	58,08	0,795
Н-бутанол	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ОН	117	74,12	0,8098
Бутилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	125	116,16	0,88
Толуол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	110,8	92,14	0,86694
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	78,4	46,07	0,7893
Этилцеллозольв	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ОН	135,1	90,12	0,931

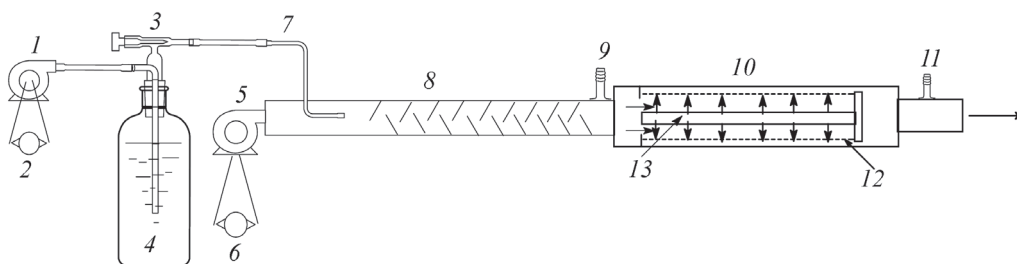
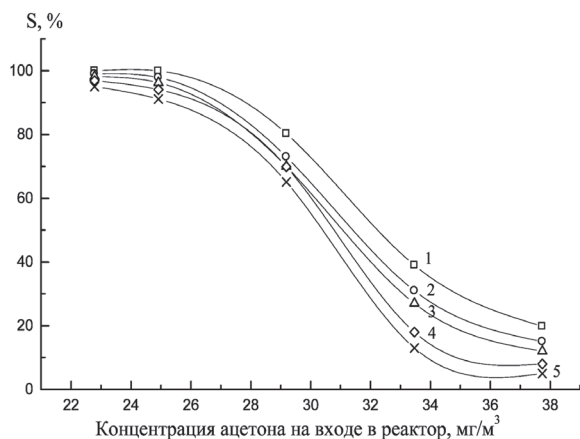
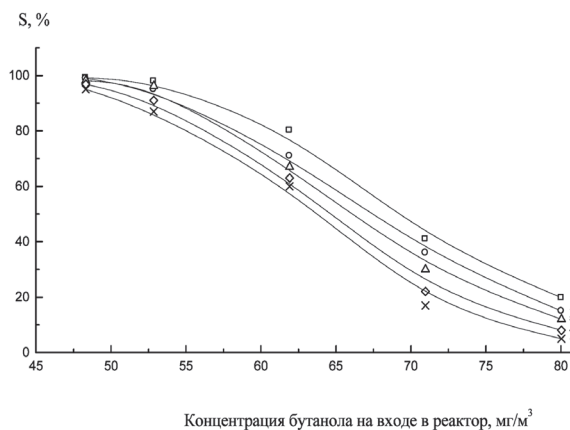


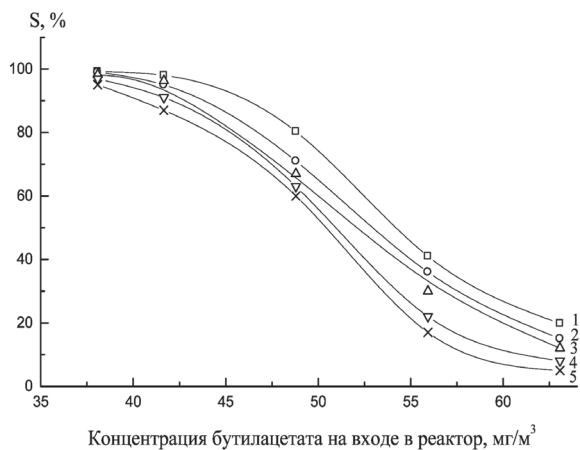
Рис. 1. Схема стенда для испытания эффективности работы фотокаталитической установки очистки воздуха: 1, 5 – компрессор; 2, 6 – вариатор; 3 – игольчатый кран; 4 – скруббер; 7 – инжекционная насадка; 8 – елочный смеситель; 9, 11 – патрубок для отбора проб и измерений; 10 – корпус фотокаталитического устройства; 12 – пористый каталитический элемент на основе оксида титана; 13 – УФ-излучатель



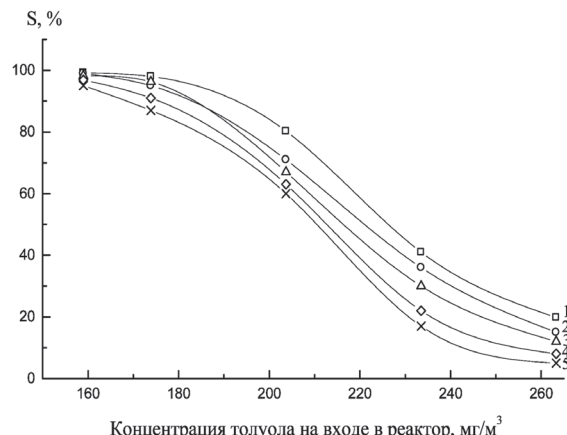
*a*



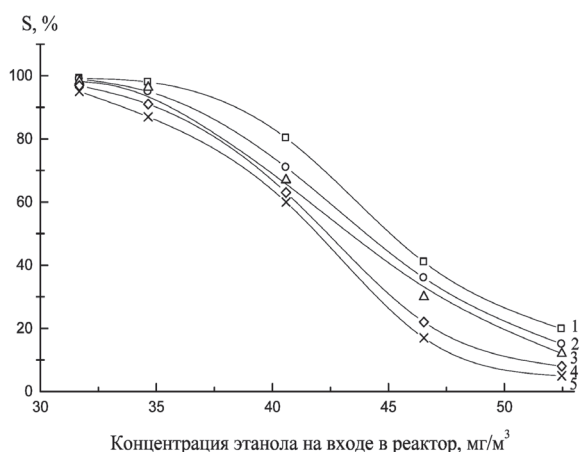
*б*



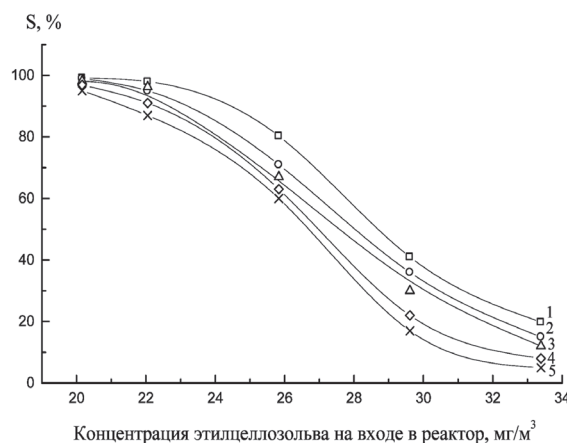
*в*



*г*



*д*



*е*

Рис. 2. Зависимость степени конверсии паров ЛОС от исходной концентрации для различных расходов газовой смеси: *a* – ацетона; *б* – бутанола; *в* – бутилацетата; *г* – толуола; *д* – этанола; *е* – этилцеллозольва: 1 – 56 л/ч; 2 – 72; 3 – 115; 4 – 165; 5 – 246 л/ч

лость трубчатого фотокаталитического элемента, изготовленного на основе спеченного сферического  $\text{TiO}_2$  12, где под действием сферического УФ-излучателя, расположенного соосно фотокаталити-

ческому элементу, происходила нейтрализация органических загрязнений воздуха. Для контроля эффективности работы фотокаталитического устройства через патрубки 9 и 11 осуществляли контроль

входящих и выходящих концентраций ЛОС в устройство.

При определении концентрации органических веществ использовали газовый хроматограф серии «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке ( $d = 0,5$  мм,  $l = 60$  м), заполненной карбоваксом-20, в качестве газа-носителя – азот марки «ОСЧ». Интерпретацию полученных хроматограмм производили с использованием программы «Мультихром» по методике [2].

Для определения скорости движения газового потока в реакторе использовали дифференциальный микроанометр Testo 512 и датчик скорости движения воздуха Testo 425 (Германия).

Полноту окисления паров органических веществ при проведении опытно-промышленных испытаний контролировали с помощью газоанализатора фирмы Däger MSI 150 EURO (Германия) по CO и CO<sub>2</sub>.

Измерения выполняли согласно методикам [3–5].

Глубину реакции окисления смеси паров ЛОС оценивали по степени конверсии согласно формуле:

$$S = ((C_{\text{нач.}} - C_{\text{вых.}}) / C_{\text{нач.}}) \times 100\%,$$

где  $S$  – степень конверсии;  $C_{\text{нач.}}$  – начальная концентрация органических веществ в газовой смеси;  $C_{\text{вых.}}$  – концентрация органических веществ на выходе из каталитического реактора.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость степени конверсии паров ЛОС от исходной концентрации для различных расходов газовой смеси.

В ходе проведенных исследований установлено, что при линейной скорости подачи загрязненного воздуха 0,5–1,1 м/с через внутренний объем пористого каталитического элемента (объемная скорость фильтрации 50–70 л/ч) и концентраций индивидуальных сорбатов 20–170 мг/м<sup>3</sup> эффективность очистки от веществ, свойства которых приведены в табл. 1, 2, может достигать 93,2–99,7%.

На рис. 3 показана зависимость степени конверсии паров смесового растворителя. Оптимальными условиями проведения процесса являются линейная скорость подачи загрязненного воздуха 0,5–1,1 м/с через внутренний объем пористого каталитического элемента (объемная скорость фильтрации 50–70 л/ч) и концентрация паров смесового растворителя 300–370 мг/м<sup>3</sup>. Степень конверсии достигает 94,8–99,1 %.

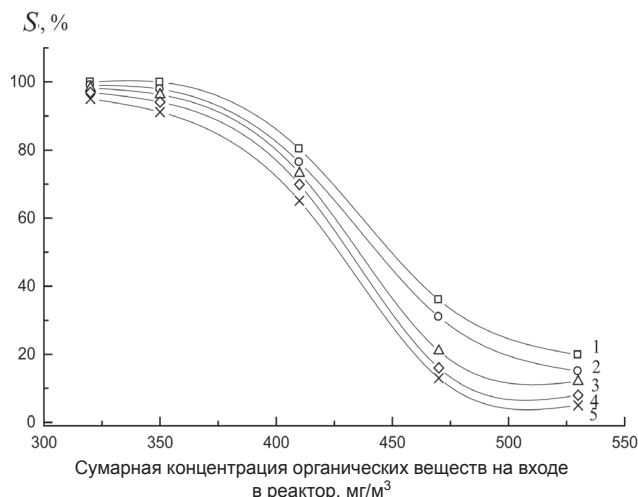


Рис. 3. Зависимость степени конверсии паров ЛОС от их исходной суммарной концентрации для различных расходов газовой смеси: 1 – 56 л/ч; 2 – 72; 3 – 115; 4 – 165; 5 – 246 л/ч

При увеличении линейной скорости подачи загрязненного воздуха от 1,2 до 4,4 м/с через внутренний объем пористого каталитического элемента (объемная скорость фильтрации 70–246 л/ч) заметно снижается степень конверсии с 99,4 до 5–8%.

Данное обстоятельство обусловлено тем, что при уменьшении времени нахождения смеси в реакторе происходит снижение степени очистки воздуха из-за неполного протекания процесса конверсии.

Схожие тенденции наблюдались при проведении исследований по определению окислительной активности адсорбентов-катализаторов на основе высококремнеземистых цеолитов [6] и эффективности катализаторов Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ячеистых носителях для нейтрализации ЛОС [7].

Недостаток фотокаталитического метода – необходимость наличия устройств механического удаления пыли, поскольку межгранульное пространство значительно меньше, чем у адсорбентов-катализаторов, и не идет ни в какое сравнение с катализаторами на ячеистых носителях, где пространство, открытое для циркуляции очищаемого воздуха, может достигать 85% от объема материала.

В заключение следует отметить, что органами Госсанэпиднадзора установки данного типа рекомендованы для очистки воздуха в жилых и административных помещениях, торговых залах, предприятиях общественного питания, больницах и т. д. при условии предварительной оценки количественного и качественного состава загрязняющих веществ и объема очищаемого воздуха.

### Литература

1. Панасюгин А. С., Михалач Д. П., Панасюгин С. А. Фотокаталитические очистители воздуха. Экологические аспекты // Химресурс. 2009. № 4. С. 32–35.
2. Методика определения концентраций паров органических растворителей в газовых выбросах промышленных предприятий // МВИ. МН 1820–2002.

3. Методика выполнения измерений содержания кислорода, оксида углерода, оксида азота, диоксида азота, диоксида серы, влажности и скорости потока дымовых газов топливосжигающих установок с помощью электронных газоанализаторов типа «Testo» и «Däger» // МВИ. МН 1936–2003.

4. Методика выполнения измерений концентраций вредных веществ в газах, скорости воздуха (газа), дифференциального давления, влажности, температуры приборами фирм «Testo» и «Däger» MSI 150 // МВИ. МН 1003–2004.

5. Методика выполнения измерений концентраций и выбросов загрязняющих веществ, скорости газов, температуры, влажности, давления электронными переносными приборами // МВИ. МН 1003–2007.

6. Панасюгин А. С., Ратько А. И., Бондарева Г. В. Окислительная активность адсорбентов-катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 11. С. 1860–1863.

7. Ломоносов В. А., Панасюгин А. С., Сморгыго О. Л., Микущкий В. А. и др. Катализаторы Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ячеистых носителях для нейтрализации ЛОС // Катализ в промышленности (ЖКП). 2010. Т. 2. № 6. С. 55–61.