

## ПРИНЦИПЫ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ГАЗООБРАЗНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ TiO<sub>2</sub>

Курылев В.В.<sup>1</sup>, Владимиров С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Московский государственный открытый университет им. В.С.Черномырдина», Москва, Россия (107996, Россия, Москва, ул. Павла Корчагина, 22, e-mail: [msou\\_energy@list.ru](mailto:msou_energy@list.ru))

В работе рассмотрены принципы очистки воздуха от газообразных загрязнителей при помощи фотокатализаторов на основе диоксида титана. Необходимым условием такой реакции является химическая неизменность фотокатализатора в конце цикла превращений. Под действием излучения с энергией фотона  $h\nu$  больше или равной энергии запрещенной зоны TiO<sub>2</sub> происходит возбуждение электрона из валентной зоны в зону проводимости. На основании изучения кинетики фотокаталитического разложения веществ разработана конструкция и создан фотокаталитический очиститель воздуха С-350, а также разработан способ очистки воздуха от залповых выбросов, которые возможны в металлургических технологиях, используя прототип фотокаталитического очистителя.

Ключевые слова: загрязненный воздух, металлургическое производство, загрязняющие вещества, очистка воздуха, фотокатализатор, реакции окисления.

## THE PRINCIPLES OF CLEANING AIR FROM GASEOUS POLLUTANTS BY PHOTOCATALYSTS BASED ON TITANIUM DIOXIDE TiO<sub>2</sub>

Kurylev V.V.<sup>1</sup>, Vladimirov S.N.<sup>1</sup>

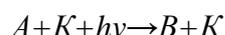
<sup>1</sup>FHBO VPO «Moscow state open University named Chernomyrdin» Moscow, Russia, (107996, Russia, Moscow, PavelKorchagin street, 22, e-mail: [msou\\_energy@list.ru](mailto:msou_energy@list.ru))

The article considers the principles of cleaning air from gaseous pollutants using photocatalysts based on titanium dioxide. A necessary condition for such a reaction is chemical stability of photocatalyst the end of the loop transformations. Under the action of radiation with photon energy  $h\nu$  greater than or equal to the energy bandgap TiO<sub>2</sub> is the excitation of the electron from the valence band into the conduction band. Based on the study of kinetics of photocatalytic decomposition of substances the design is developed and created photocatalytic air cleaner, and also developed the method of cleaning of air from salvo emissions that are possible in metallurgical technologies, using a prototype of photocatalytic air purifier.

Keywords: polluted air, metallurgical production, contaminants, purification of air, photocatalyst, oxidation reactions.

Фотокатализ – это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии фотокатализаторов, которые в результате поглощения или квантов света способны вызывать химические превращения участников реакции, вступая с последними в промежуточные химические взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий.<sup>1</sup>

К фотокаталитическим реакциям в гетерогенных системах относят реакции превращения исходных реагентов  $A$  в продукты  $B$  под действием квантов света на поверхности фотокатализатора  $K$ , т.е.:

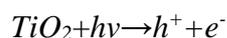


Необходимым условием фотокаталитичности реакции является химическая неизменность фотокатализатора  $K$  в конце цикла превращений.

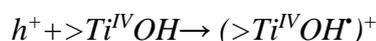
<sup>1</sup> Понятие «фотокатализ» дал академик Г.К. Береснев.

Рассмотрим процессы, происходящие при поглощении кванта света на поверхности диоксида титана. Заполненная валентная зона и свободная зона проводимости  $TiO_2$  разделены запрещенной зоной шириной 3,2 эВ [6]. Валентная зона образована преимущественно  $2p$ -орбиталями кислорода, а зона проводимости  $3d$  – орбиталями титана. Координационное число поверхностных атомов титана изменяется от 4 до 6, и все они экранированы друг от друга анионами кислорода.

Под действием излучения с энергией фотона  $h\nu$  больше или равной энергии запрещенной зоны  $TiO_2$  происходит возбуждение электрона из валентной зоны в зону проводимости:



Реакция взаимодействия адсорбированной воды или  $OH$ -групп ведет к образованию гидроксильного радикала:



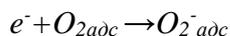
Присутствие радикалов  $OH^*$  на облучаемом образце диоксида титана с адсорбированной водой обнаружено в работе [3].

Образуемые на поверхности гидроксильные радикалы являются сильными окислителями, принимающими участие в последующем окислении адсорбированных органических и неорганических веществ.

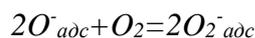
Фотогенерированные электроны участвуют во взаимодействиях с поверхностными акцепторами:



и в процессах фотоадсорбции кислорода:



Под действием УФ-света диоксид титана может катализировать окисление многих соединений, т.к. на поверхности  $TiO_2$  присутствуют реакционно-способные кислородосодержащие частицы. Общепринятым для процессов адсорбции и десорбции кислорода на поверхности  $TiO_2$  под действием УФ-света является механизм, предложенный в работе [1]. Суммируя стадии, получаем общее уравнение фотоадсорбции кислорода:



В работах [3, 10] обнаружено, что при малых покрытиях кислородом дигидроксилированного  $TiO_2$  преобладают анион-радикалы  $O_3^-$ , а при больших –  $O_2^-$ .

Таким образом, основную роль в фотокаталитическом окислении играют различные кислородосодержащие частицы, которые образуются при взаимодействии кислорода,

поверхностных гидроксильных групп и воды со свободными носителями заряда, генерируемыми при фотооблучении  $TiO_2$ .

В общем виде процесс превращения органических соединений на поверхности  $TiO_2$  под действием УФ-света можно представить в виде схемы (рис. 1) [2]:



Рис. 1. Процесс превращения органических соединений на поверхности  $TiO_2$  под действием УФ-света, где: ГОС – газообразные органические субстраты

В большинстве реакций, особенно это характерно для сложных органических соединений, образуются относительно стабильные интермедиаты, т.е. полное превращение до конечных продуктов – двуокиси углерода и воды. Неорганические кислоты образуются, если в органической молекуле субстрата присутствовал гетероатом – сера, азот или хлор.

При окислении предельных углеводородов в газовой фазе наблюдалось образование различных промежуточных продуктов, появление которых связано с их слабой адсорбцией на поверхности катализатора. Это обуславливает отсутствие в газообразных продуктах спиртов и присутствие альдегидов и кетонов. Такая же ситуация по продуктам превращения прослеживается и для олефинов [4].

Окисление альдегидов и кетонов протекает без образования промежуточных газообразных продуктов [7]. В таблице 1 (в качестве примера) приведены величины конверсий газофазного фотокаталитического окисления некоторых органических веществ ( $Q=200$  мл/мин,  $E=50^0$ ).

Таблица 1. Данные по конверсии ряда загрязнителей воздуха при фотокаталитической минерализации

Субстрат	Концентрация, ppm	Конверсия, %
Трихлорэтилен	480	99,9
Ацетон	467	98,7
Изооктан	400	95,0
Метанол	572	92,4
Метилэтилкетон	497	93,6
Толуол	560	92,4
Изопропанол	572	83,5

Процессы, происходящие при фотоокислении органических соединений на поверхности  $TiO_2$  с участием различных носителей заряда, представлены на рис. 2 [2, 5].

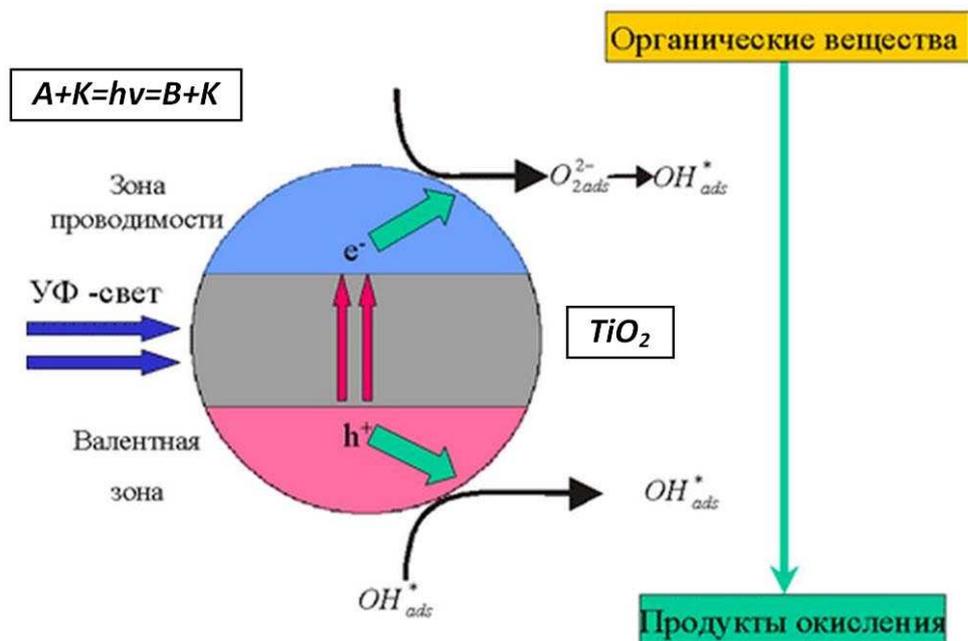


Рис. 2. Процессы, происходящие при фотоокислении органических продуктов на поверхности  $TiO_2$

На основании изучения кинетики фотокаталитического разложения веществ:

- определены скорости минерализации основных загрязнителей воздуха в металлургических процессах;
- разработана конструкция и создан фотокаталитический очиститель воздуха С-350;
- разработан способ очистки воздуха от залповых выбросов, которые возможны в металлургических технологиях, используя прототип фотокаталитического очистителя;
- разработана диффузионная модель очистки воздуха в промышленном помещении.

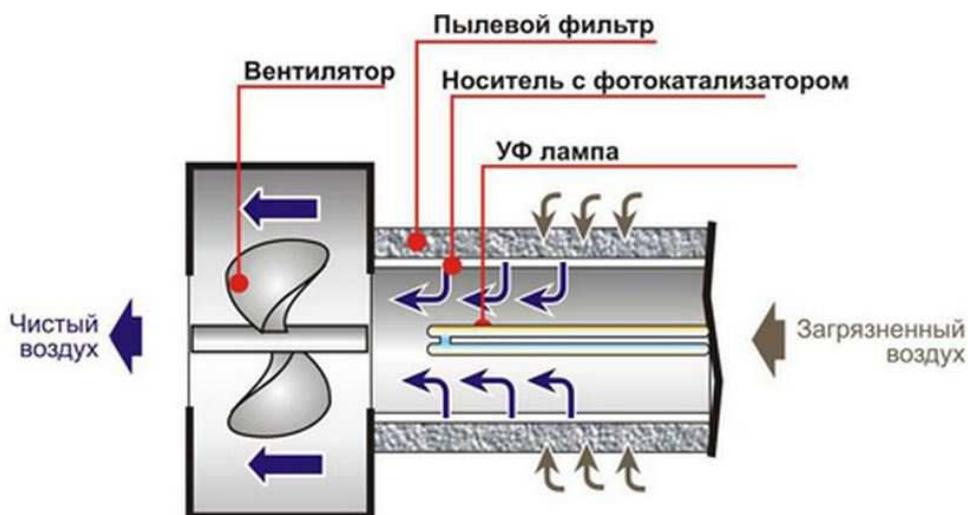


Рис. 3. Схема работы фотокаталитического очистителя воздуха

Технические характеристики очистителя воздуха С-350:

- производительность – 350 м/час;
- напряжение питания – 220 В;
- потребляемая мощность – 220 Вт;
- тип источника УФ-света – люминесцентные лампы PhilipsCleoPL-L 36 w;
- интенсивность УФ-света – на поверхности фотокатализатора – 9,2 мВт/см;
- габаритные размеры – 12000мм × 340мм × 340мм;
- масса – 12 кг;
- тип фотокатализатора – платинированный TiO<sub>2</sub>, модифицированный раствором серной кислоты;
- масса фотокатализатора – 8,97 г;
- тип носителя фотокатализатора – волокнистый синтетический нетканый материал;
- на основе ПЭТФ – полиэтилтерефталат;
- производительность – вентилятор – 350 м/час, ВК-125 БИ.

Особенностью данной работы являлось экспериментальное изучение фотокаталитических процессов в условиях, моделирующих состояние воздуха помещений Ново-Липецкого металлургического комбината, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Концентрации основных веществ до и после проведения эксперимента

№ п/п	Вещество	Концентрация до начала эксперимента	Концентрация после завершения эксперимента	% конверсии газофазного загрязнителя
1	Аммиак	14,9 ppm (10 мг/м <sup>3</sup> )	0,4 мг/м <sup>3</sup>	96 %
2	Сероводород	0,009 ppm (0,012 мг/м <sup>3</sup> )	0,0003 мг/м <sup>3</sup>	97,5 %
3	Фенол	0,05 ppm (0,2 мг/м <sup>3</sup> )	0,006 мг/м <sup>3</sup>	97 %
4	3,4-бенз(а)пирен	1*10 <sup>-7</sup> ppm (1*10 <sup>-6</sup> мг/м <sup>3</sup> )	1*10 <sup>-9</sup> мг/м <sup>3</sup>	99 %
5	Бензол	7,8 ppm (24 мг/м <sup>3</sup> )	0,2 мг/м <sup>3</sup>	99,2 %
6	Пиридин	0,06 ppm (0,2 мг/м <sup>3</sup> )	0,001 мг/м <sup>3</sup>	95 %
7	Диоксид серы	0,3 ppm (0,6 мг/м <sup>3</sup> )	0,42 мг/м <sup>3</sup>	15 %
8	Цианистый водород	0,1 ppm (0,1 мг/м <sup>3</sup> )	0,0002 мг/м <sup>3</sup>	99 %
9	Метан	228 ppm (144 мг/м <sup>3</sup> )	0,87 мг/м <sup>3</sup>	99 %
10	Ксилол	2 ppm (8 мг/м <sup>3</sup> )	0,25 мг/м <sup>3</sup>	97 %
11	Толуол	10,7 ppm (39 мг/м <sup>3</sup> )	0,79 мг/м <sup>3</sup>	98 %
12	Серная кислота	0,12 ppm (0,5 мг/м <sup>3</sup> )	0,28 мг/м <sup>3</sup>	44 %
13	Этилбензол	3 ppm (1,2 мг/м <sup>3</sup> )	0,02 мг/м <sup>3</sup>	98 %
14	Нафталин	0,03 ppm (0,12 мг/м <sup>3</sup> )	0,0024 мг/м <sup>3</sup>	98 %
15	Оксид углерода	44 ppm (35 мг/м <sup>3</sup> )	0,9 мг/м <sup>3</sup>	99,9%
16	Диметиламин	0,017ppm (0,033мг/м <sup>3</sup> )	0,0019 мг/м <sup>3</sup>	94 %
17	Формальдегид	0,09ppm (0,1 мг/м <sup>3</sup> )	0,001 мг/м <sup>3</sup>	99%

## Список литературы

1. Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А. и др. Фотосорбция простых газов и фотодиссоциация адсорбированных молекул на оксидных адсорбентах // Успехи фотоники. – Л.: ЛГУ, 1969. – Вып. 1. – С. 78-111.
2. Савичев Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 11.
3. Anpo W.M., Shima T., Kubokawa Y., ESR and Photoluminescence Evidence for the Photocatalytic Formation of Hydroxy Radicals on Small TiO<sub>2</sub> Particles. Chem. Lett., 1799–1802, 1985.
4. Melintock I.S., Ritchie M. Reaction on Titanium Dioxide; Photo-absorption and Oxidation of Ethylene and Propylene. Trans. Faraday Soc. 61, 1007-1016.
5. Mills A., Lee S.-K. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications, I. Photochemistry and Photobiology. F. 152, 233-247, 2002.
6. Strehlow H., Cook E.L. Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators, Y. Phys.Chem. Ref.Data, 2 (1), 163-193, 1973.
7. Feberic R.M., Jardim W.F. Photo catalytic destruction of VOC<sub>s</sub> in the gas phase using titanium dioxide. Appl. Catal. B: Environmental, 14, 55-68, 1997.
8. Fu X., Clark Z.A., Zeltner W.A., Anderson M.A. Effect of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene. I. Photochem. Photobiol. A: Chem., 97, 181-186, 1996.
9. Volodin A.M., Cherkashin A.E., Zakharenko V.S. Inference of Physically Adsorbed Oxygen on the Separation of Electron – Hole Pairs on Anatase Irradiated by Visible Light. React. Kinet. Catal. Lett., 11, 103-106, 1979.
10. Volodin A.M., Cherkashin A.E., Zakharenko V.S. Formation of O<sub>2</sub><sup>-</sup> Ion Radicals on Reduced Anatase. Influence of Adsorbed CO on the Stabilization of O<sub>2</sub><sup>-</sup>. React. Kinet. Catal. Lett., 11, 107-111, 1979.

### Рецензенты:

Шаталов Р.Л., д.т.н., профессор, кафедра «Машины и технологии обработки металлов давлением» Университета Машиностроения (МАМИ), г. Москва.

Невская Г.Ф., д.м.н., профессор, зав. кафедрой «Безопасность и экология» Московского государственного открытого университета им. Черномырдина, г. Москва.