

УДК 699.871

РАЗРАБОТКА ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ВОЗДУХООЧИСТИТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Курылев В.В.¹, Владимиров С.Н.¹

¹ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)», Москва, Россия (107023 г. Москва, ул. Большая Семеновская, д.38), e-mail: mami@mami.ru

Для активизации работы фотокатализатора проводилось допирование платиной с добавкой раствора серной кислоты заданной концентрации. Разработана методика модифицированного диоксида титана. Исследования фотокатализаторов проводились в герметическом статическом реакторе, в котором задавалась начальная концентрация исследуемого вещества. В дальнейшем осуществлялся контроль изменения концентрации как исходного реагента, так и продуктов реакции, образующихся в процессе фотокаталитического окисления. Для эксперимента было изготовлено 6 образцов (по 3 на каждый тип фотокатализатора) диоксида титана. Проведенные экспериментальные исследования позволили сделать выводы, что платинированный и модифицированный серной кислотой фотокатализатор Hombifine M окисляет оксид углерода до CO₂. При окислении газофазного бензола дезактивация фотокатализатора не происходит. Катализатор Hombifine M |Pt| H₂SO₄ наиболее перспективен для использования в фотокаталитическом воздухоочистительном оборудовании.

Ключевые слова: очистка воздуха, катализатор, фотокаталитический очиститель, дезактивация.

DEVELOPMENT OF PHOTOCATALYST FOR AIR POLLUTION CONTROL EQUIPMENT

Kurylev V. V. ¹, Vladimirov S.N. ¹

¹FGBOU VPO "Moscow state engineering University (MAMI), Moscow, Russia, 107023, Moscow, Bolshaya Semenovskaya str., 38), e-mail: mami@mami.ru

For the revitalization of the photocatalyst was carried out doping platinum with the addition of a sulphuric acid solution of a given concentration. The developed method of the modified titanium dioxide. Studies of photocatalysts was carried out in sealed static reactor, in which was set the initial concentration of the test substance. Further monitoring of changes in the concentration as the initial reagent and reaction products formed in the photocatalytic oxidation process. For the experiment was made 6 samples (3 for each type of photocatalyst) of titanium dioxide. Experimental studies allowed us to conclude that platinized and modified with sulfuric acid photocatalyst Hombifine M oxidizes the carbon monoxide to CO₂. When gas-phase oxidation of benzene deactivation of the photocatalyst is not happening. The catalyst Hombifine M |Pt| H₂SO₄ the most promising for use in photocatalytic airpurifying equipment.

Keywords: air purification, catalyst, photocatalyst air purifier, decontamination.

В целях активизации работы фотокатализатора в исследовании осуществлялось допирование его платиной. Платинирование диоксида титана проходило следующим способом: 2 грамма TiO₂ разводили в 150 мл дистиллированной воды. Полученная суспензия подвергалась ультразвуковой обработке с частотой 35 кГц в течение 30 минут с образованием однородного золя. После добавления 3 мл 0,02 м H₂PtCl₆ смесь подвергалась облучению ртутной лампой ДРШ-1000. После облучения осадок промывался несколько раз дистиллированной водой и сушился на воздухе при температуре 50°C.

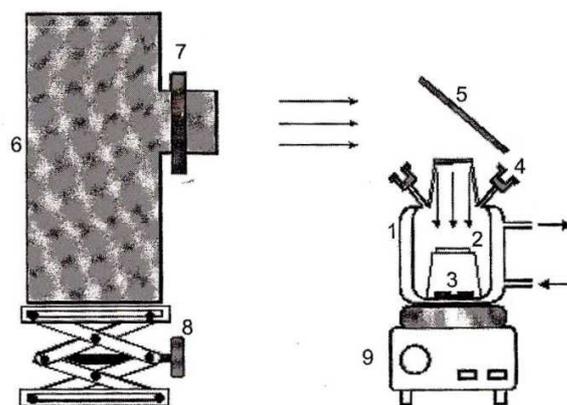
Количество нанесенной платины составляет 0,4 массовых процента, исходя из разницы концентраций платинохлороводородной кислоты до и после облучения (определено спектрофотометрически). Количество нанесенной платины, определенное рентгенофлуоресцентным анализом, равно 0,49 массовых процентов. Размер частиц платины от 0,8 до 1,5 нм. Дальнейшее модифицирование поверхности платинированного TiO_2 проводили с водным раствором H_2SO_4 . Навеску 1 г катализатора помещали в колбу объемом 100 мл и добавляли 50 мл раствора H_2SO_4 заданной концентрации: 0,1; 1,0; 4,0; 10,0 м и помещали в термостат, выдерживая при температуре 50°C в течение 2 часов. После эксперимента колба 12 часов находилась при комнатной температуре. Раствор от образцов отделяем центрифугированием при $V=7000$ об/мин в течение 10 минут, после чего определяем электропроводность раствора. Осадок TiO_2 заливаем 100 мл дистиллированной водой с последующим центрифугированием. Такая операция осуществлялась до тех пор, пока электропроводность смывной воды была близка к электропроводности исходной дистиллированной воды (10^{-5} Сименс). Также определяем наличие сульфат анионов качественной реакцией с хлоридом бария¹. Полученные результаты позволяют перейти к испытанию фотокатализатора, пригодного для практического применения очистки воздуха, полага в основу следующие требования:

- иметь максимально возможный квантовый выход в реакциях фотоокисления;
- полностью окислять различные классы органических, элементоорганических и неорганических соединений;
- не дезактивироваться как исходными веществами, так и промежуточными продуктами фотокаталитических реакций.

Исследования фотокатализаторов проводили в герметическом статическом реакторе, в котором задавалась начальная концентрация исследуемого вещества. В дальнейшем осуществлялся контроль изменения концентрации как исходного реагента, так и продуктов реакции, образующихся в процессе фотокаталитического окисления.

Взвешенный на электронных весах порошкообразный катализатор TiO_2 наносится на стеклянную пластину площадью 3 см^2 с образованием пленки фотокатализатора плотностью 2 мг/см^2 . После сушке при комнатной температуре пластина помещалась в кварцевый реактор с оптическим окном (рис. 1).

¹Исследования по модификации поверхности TiO_2 выполнялись в институте Катализа СО РАН совместно с кандидатами химических наук Бавыкиным Д.В. и Козловым Д.В.



1- реактор; 2 - образец; 3 – якорек; 4 – пробоотборник; 5 – зеркало; 6 – источник УФ-света ЛОС-2; 7 – держатель для светофильтров; 8 – подставка; 9 – магнитная мешалка.

Рис. 1. Экспериментальная установка для испытания фотокатализатора

Реакционная смесь в реакторе перемешивалась пропеллером 3, изготовленным на основе якорька магнитной мешалки. Облучение УФ-ультрафиолетовым светом с τ от 320 до 400 нм осуществлялось спектральным осветителем ЛОС-2, с интенсивностью излучения на образце 220 мВт/см².

В герметично закрытый реактор аналитическим микрошприцем вводятся исследуемые вещества и выдерживаются от 5 до 15 минут для установления в реакторе адсорбционно-десорбционного равновесия, которое определялось хроматографически по отсутствию изменения концентрации исходного реагента во времени. После установления равновесия измерялись начальные концентрации исходных веществ, находящихся в газовой фазе реактора, и на исследуемый образец подавалось УФ-излучение. Пробы для анализа отбирались из реактора каждые 30 секунд.

В целях сравнения активности различных образцов TiO₂ измеряли скорости реакций фотокаталитической минерализации бензола – C₆H₆ и угарного газа – CO. При проведении испытаний с тремя типами фотокатализаторов их концентрация в реакторе составляла: бензола – 500 ppm; угарного газа – 300 ppm.

Для эксперимента изготовлено 6 образцов (по 3 на каждый тип фотокатализатора) диоксида титана; основанием для всех образцов является Hombifine M (S_{уд}=341 м/г²; 100% анитаз) фирмы Sachtleben Chemie GmbH, т.е. образцы: № 1 Hombifine M; № 2 Hombifine M, допированный платиной; № 3 Hombifine M, допированный платиной и модифицированный серной кислотой. Для экспериментального определения дезактивации фотокатализатора, на каждом образце проводили три серии последовательных экспериментов с одним тест веществом. По окончании эксперимента реактор открывали и продували в течение 30 минут

воздухом из газовой линии, очищенным от CO₂ и следов органических веществ, на блоке очистки газов БОГ-85. Результаты исследований представлены на рис. 2 – 4.

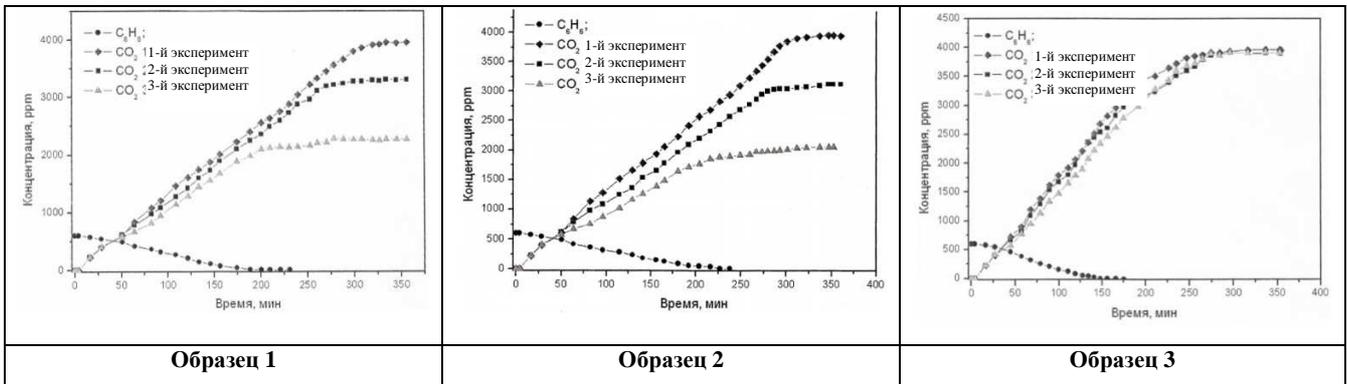


Рис. 2. Фотоокисление бензола на образцах 1-3

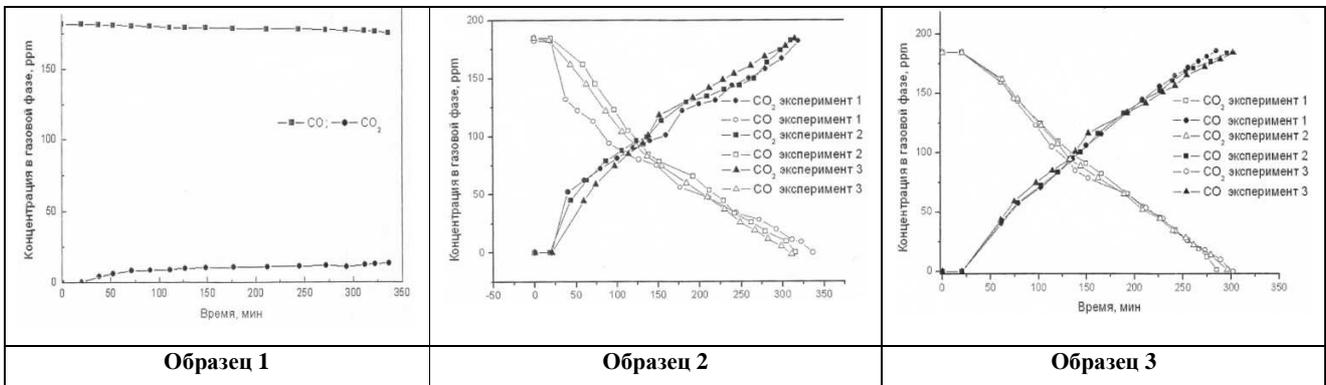


Рис. 3. Фотоокисление угарного газа на образцах 1-3

Образец № 1 – окисление бензола.

Значительного различия в начальных скоростях фотоокисления бензола не наблюдалось, однако, как видно из графика, после 100 минуты эксперимента различие в скоростях стало существенным. Во всех трех экспериментах значительного различия в скорости адсорбции бензола на поверхности фотокатализатора не наблюдалось.

Таблица 1

Результаты эксперимента по фотоокислению бензола на образце № 1

| № эксперимента | Скорость выделения CO ₂ на начальном участке, ppm/мин | Выход CO ₂ , ppm |
|-----------------|--|-----------------------------|
| 1-й эксперимент | 12,7 | 3629 |
| 2-й эксперимент | 11,9 | 3104 |
| 3-й эксперимент | 10,1 | 2236 |

При проведении 2-го эксперимента наблюдается падение полного выхода CO₂ в газовую фазу реактора на 15%, а при проведении 3-го эксперимента – на 39% от расчетного ~ 3600 ppm. При увеличении времени эксперимента на 30 минут, концентрация CO₂ ни во втором, ни в

третьем случае не изменилась, что свидетельствует о дезактивации бензолом образца № 1. В процессе проведения реакции происходило потемнение поверхности фотокатализатора.

Образец № 2 – окисление бензола.

Значительного различия в начальных скоростях фотоокисления бензола также не наблюдалось, однако, как видно из графика, после 100 минут эксперимента различие в скоростях стало существенным. Во всех трех экспериментах значительного различия в скорости адсорбции бензола на поверхности фотокатализатора не наблюдалось.

Таблица 2

Результаты эксперимента по фотоокислению бензола на образце № 2

| № эксперимента | Скорость выделения CO ₂ на начальном участке, ppm/мин | Выход CO ₂ , ppm |
|-----------------|--|-----------------------------|
| 1-й эксперимент | 12,6 | 3658 |
| 2-й эксперимент | 10,9 | 3136 |
| 3-й эксперимент | 8,9 | 2052 |

При проведении 2-го эксперимента наблюдается падение полного выхода CO₂ в газовую фазу реактора на 14%, а при проведении 3-го эксперимента – на 44% от расчетного ~ 3600 ppm. При увеличении времени эксперимента на 30 минут, концентрация CO₂ ни во втором, ни в третьем эксперименте не изменилась, что свидетельствует о дезактивации образца № 2 бензолом. В процессе проведения исследования происходило потемнение поверхности фотокатализатора.

Образец № 3 – окисление бензола.

При фотоокислении бензола на образце № 3 значительного различия ни в начальных, ни в конечных скоростях не наблюдалось. Во всех проведенных экспериментах на образце № 3 скорости адсорбции бензола на поверхности фотокатализатора имеют несущественные отклонения.

Таблица 3

Результаты экспериментов по фотоокислению бензола на образце № 1

| № эксперимента | Скорость выделения CO ₂ на начальном участке, ppm/мин | Выход CO ₂ , ppm |
|-----------------|--|-----------------------------|
| 1-й эксперимент | 17,6 | 3693 |
| 2-й эксперимент | 16,8 | 3655 |
| 3-й эксперимент | 16,6 | 3671 |

При проведении 3-х экспериментов различие в полном выходе CO₂ в газовую фазу составляло не более 3%, что можно считать погрешностью метода измерения. Дезактивация фотокатализатора образца № 3 не наблюдалась. В процессе исследования реакции потемнения поверхности фотокатализатора не происходило.

Образец № 1 – окисление оксида углерода.

При фотоуничтожении оксида углерода на образце № 1 в течение 340 минут изменение начальной концентрации СО составило 14 ppm, изменения концентрации СО₂ в газовой фазе реактора не наблюдалось.

На основании полученных результатов можно сделать вывод: реакция фотокаталитического окисления оксида углерода на образце № 1 не идет.

Образец № 2 и № 3 – окисление оксида углерода.

Во всех трех экспериментах по фотокаталитическому окислению оксида углерода значительного различия в скоростях выделения СО₂ в газовую фазу реактора и в скорости адсорбции оксида углерода не обнаружено. Дезактивация образцов № 2 и № 3 при фотоокислении СО не происходит.

При проведении исследований по фотокаталитическому уничтожению бензола на образцах № 1 и № 2 происходило потемнение поверхности фотокатализатора, что приводило к дезактивации, а на образце № 3 такого эффекта не наблюдалось и не происходило дезактивации катализатора. Следовательно, необходимо определить вещества, вызывающие дезактивацию и определить промежуточные соединения при фотоокислении бензола. С этой целью после эксперимента образцы № 1 и № 2 анализировали, используя метод FTIR-спектроскопии. При анализе адсорбированных веществ на образце № 3 эксперимент после 50 минут останавливали. В результате было обнаружено, что в процессе глубокого окисления бензола на поверхности фотокатализаторов, не модифицированных минеральными кислотами, образуются фенольные пленки, которые, как предполагается, и вызывают дезактивацию. Анализ поверхности образцов № 3 показал, что при неполном фотоокислении бензола на поверхности образуются фенол, гидрохинон, резорцин и пирокатехин, однако, при увеличении времени УФ-облучения образцов, обработанных серной кислотой, бензол и все промежуточные продукты реакции окисляются до углекислого газа и воды. Предположительная схема фотоокисления бензола представлена на рис. 4.

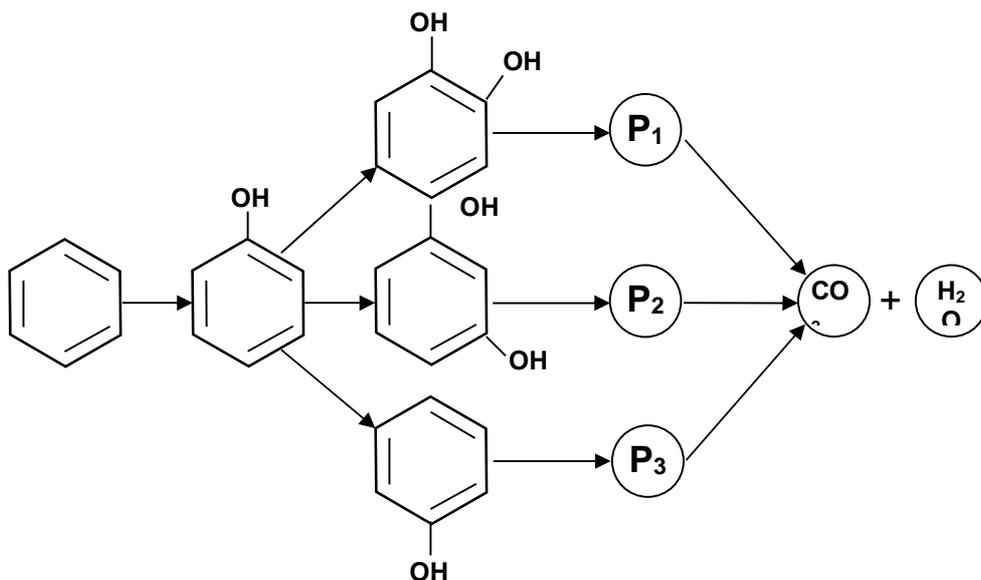


Рис. 4. Схема процесса фотокаталитического окисления бензола до CO_2 и H_2O через образование промежуточных продуктов реакции

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- в реакции фотоокисления оксида углерода исходный фотокатализатор Hombifine M не проявляет активности и его использование для уничтожения CO_2 нецелесообразно;
- фотокаталитическая реакция окисления оксида углерода с помощью фотокатализатора, допированного платиной, идет с определенной скоростью. При окислении бензола платинированный фотокатализатор теряет свою активность и дезактивируется медленно, чем чистый TiO_2 ;
- платинированный и модифицированный серной кислотой фотокатализатор Hombifine M окисляет оксид углерода до CO_2 . При окислении газофазного бензола дезактивация фотокатализатора не происходит;
- используя метод FTIR-спектроскопии определено, что при фотокаталитическом окислении бензола веществом, вызывающем дезактивацию фотокатализатора, является фенол. Экспериментально показано, что фотокатализатор, модифицированный серной кислотой, в процессе фотоокисления бензола не дезактивируется.

Суммируя полученные данные, заключаем, что катализатор Hombifine M [Pt] H_2SO_4 наиболее перспективен для использования в фотокаталитическом воздухоочистительном оборудовании [1,2].

Список литературы

1. Владимиров С.Н. Внедрение новых технологий в «НАК «АЗОТ» / Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. Т. 2. № 1 (6).
2. Курылев В.В., Владимиров С.Н. Принципы очистки воздуха от газообразных загрязнителей фотокатализаторами на основе TiO_2 . // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – №3; URL: www.science-education.ru/117-13484.
3. Курылев В.В., Владимиров С.Н. Испытание фотокаталитического очистителя воздуха в условиях, приближенных к условиям металлургического цеха. // «Фундаментальные исследования» №8, Часть II, 2014 г.
4. Савичев Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха. // Соровский образовательный журнал. Т. 6, №11, 2000.
5. Патент № RU 2243033C1 «Способ приготовления катализатора на основе диоксида титана», 27.12.2004.

Рецензенты:

Шаталов Р.Л., д.т.н., профессор, Кафедра машин и технологий обработки металлов давлением, Университет машиностроения, г. Москва;

Невская Г.Ф., д.м.н., профессор, зав. кафедрой экологии Московского государственного открытого университета, г. Москва.