

УДК 699.871

## ИСПЫТАНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЧИСТИТЕЛЯ ВОЗДУХА В УСЛОВИЯХ, ПРИБЛИЖЕННЫХ К УСЛОВИЯМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЦЕХА

Курылев В.В., Владимиров С.Н.

ФГБОУ ВПО «Московский государственный открытый университет  
им. В.С. Черномырдина», Москва, e-mail: msou\_energy@list.ru

Проведено исследование процесса фотокаталитической очистки воздуха. Получены данные фотоокисления органических и неорганических загрязнителей воздуха. Получены параметры процесса фотокаталитической очистки воздуха, на основе которых можно проводить инженерное проектирование очистителей воздуха для решения практических задач. Пробы воздуха отбирались в металлургическом цехе Новолипецкого металлургического комбината, там же был испытан очиститель воздуха «Аэролайф С-350». Исследования показали, что многие газофазные загрязнители воздуха металлургического цеха были уничтожены с помощью фотокаталитического очистителя воздуха без образования токсических веществ. При этом фотокатализатор не меняет своей активности, не происходит его деактивация. Способ фотокатализаии загрязненного воздуха, а также очиститель воздуха на основе принципа фотокатализаии может быть применим для очистки воздуха и улучшения условий труда в небольших помещениях металлургических цехов.

**Ключевые слова:** очистка воздуха, металлургическое производство, фотокаталитический очиститель воздуха, концентрации загрязняющих веществ

## TESTED PHOTOCATALYST AIR PURIFIER IN THE CONDITIONS CLOSE TO A METALS PLANT

Kurylev V.V., Vladimirov S.N.

FNBO VPO «Moscow state open University named Chernomyrdin»,  
Moscow, e-mail: msou\_energy@list.ru

The study process photocatalytic air purification. The data obtained photooxidation of organic and inorganic pollutants. The obtained parameters of the process photocatalytic air purification on the basis of which it is possible to carry out design engineering of air purifiers to solve practical problems. Air samples were selected in metallurgical shop Novolipetsk metallurgical combine, there was manufactured and tested air purifier «Airlife C-350». Research has shown that many of gaseous air pollutants and metallurgical plants were destroyed using a photocatalytic air purifier without formation of toxic substances. This photocatalyst not change their activity does not deactivate it again. How photocatalytic polluted air and air purifier on the basis of the principle of photocatalysts can be applicable to air purification and improvement of working conditions in small rooms metallurgical shops.

**Keywords:** air purification, metallurgical production, photocatalytic air purifier, concentrations of contaminants

Одним из перспективных методов очистки воздуха является фотокаталитическое окисление газофазных загрязнителей химической и биологической природы. Сущность метода состоит в окислении загрязнителей на поверхности полупроводникового фотокатализатора (например,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  и др.) под действием мягкого УФ-излучения ( $\lambda$  от 320 до 400 нм) до безвредных компонентов воздуха, в основном до углекислого газа, воды и атмосферного азота.

Разработка и испытание эффективного воздухоочистительного оборудования представлены в работах [1, 2, 3].

Для имитации условий работы фотокаталитического очистителя воздуха в реальных условиях металлургического цеха был поставлен следующий эксперимент:

1. В металлургическом цехе Новолипецкого металлургического комбината была взята проба воздуха и проанализирована на хроматоспектрометре.

Отбор пробы осуществлялся с помощью аспиратора «Аспиратор ПУ-4Э» (пр-во «Химавтоматика»), который прокачивал

воздух через сорбционную трубку длиной 80 мм, диаметром 12 мм, заполненную комбинированной цеолитной смесью, в течение 50 минут со скоростью 20 литров в минуту.

Общий объем воздуха для трубки составил 1 м. После десорбции при 250°C проба анализировалась на хроматоспектрометре Saturn 2000. Идентификацию соединений проводили с помощью стандартного программного обеспечения с использованием библиотеки на 234 000 масс-спектров фирмы Willey. Общий вид хроматограммы по полному ионному току проанализированной пробы представлен на рис. 1. Пример результатов по идентификации основных загрязняющих веществ показан на рис. 2, а исходные концентрации загрязнителей приведены в табл. 1.

Концентрации оксида углерода и формальдегида были определены непосредственно в цехе с помощью портативного газового хроматографа модели Газхром 3101, снабженного каталитическим метанатором. Определение оксида углерода проводилось в соответствии с ИСО 8186.

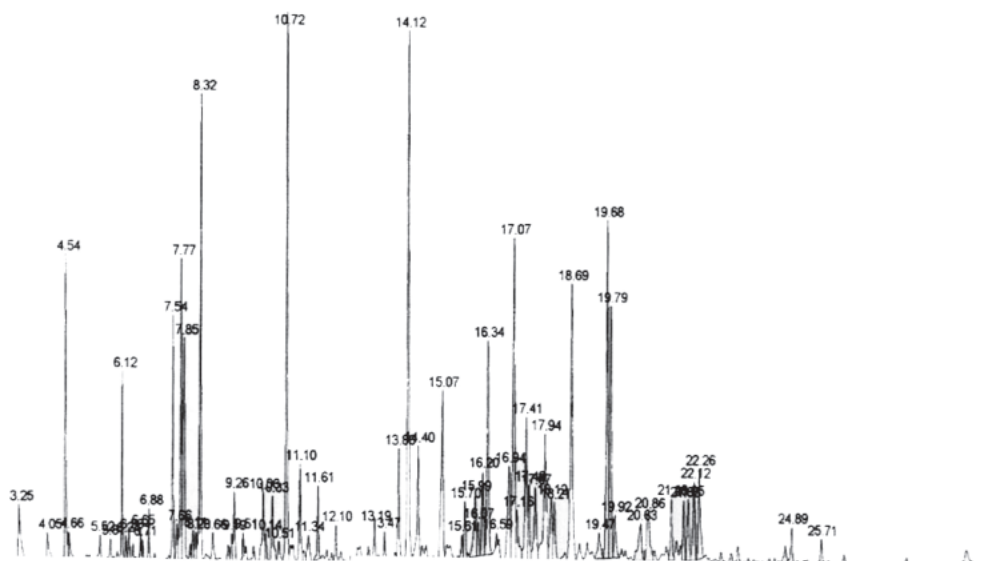


Рис. 1. Хромато-масспектрометрический анализ воздуха в металлургическом цехе

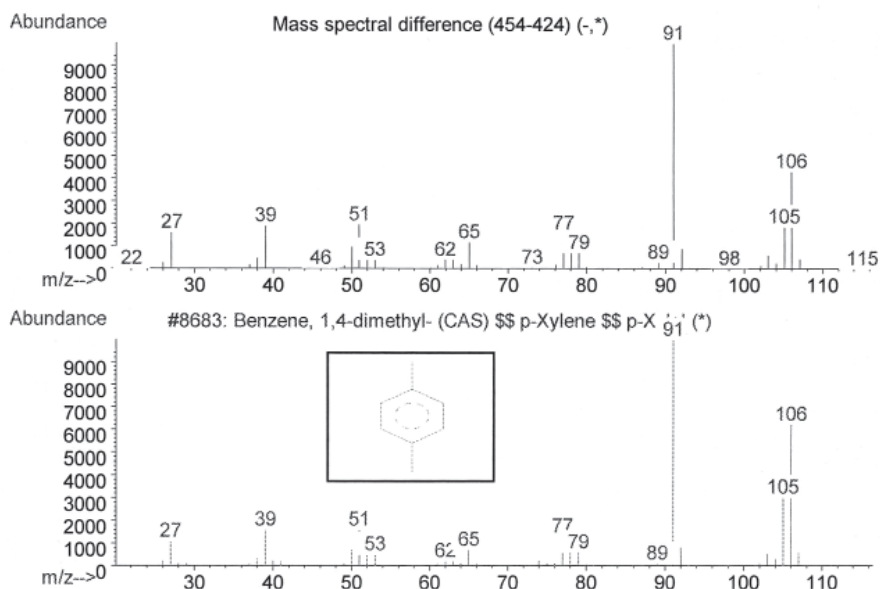


Рис. 2. Результат автоматизированного библиотечного поиска на примере ксилола

2. Измерены температура и влажность: температура воздуха в цехе составляла 28°C; относительная влажность 70%.

3. Помимо тест-пробы для дальнейших исследований были также взяты 5 проб воздуха металлургического цеха. Пробы отбирались с помощью аспиратора, который прокачивал воздух через алюминиевую сорбционную трубку длиной 80 мм, диаметром 12 мм, с толщиной стенок 0,5 мм, заполненную комбинированной целитно-угольной смесью, в течение 50 мин со скоростью 200 литров в минуту. Общий объем воздуха для каждой из трубок составил 10 м<sup>3</sup>. По окончании отбора пробы

трубка герметично закрывалась и упаковывалась в контейнер.

4. Для проведения эксперимента по имитации условий очистки воздуха в металлургическом цехе была спроектирована и изготовлена установка, состоящая из:

- герметичной камеры объемом 8 кубических метров;
- фотокаталитического очистителя воздуха С-350, связанного с камерой вентиляционными каналами диаметром 160 мм. Для получения достоверных данных по фотокаталитической минерализации загрязнителей адсорбционно-фотокаталитический блок был заменен фотокаталитическим;

**Таблица 1**

Концентрации основных загрязняющих веществ в воздухе металлургического цеха, их ПДК<sub>р.з.</sub>, класс опасности и химическая формула

№ п/п	Вещество	Концентрация	ПДК <sub>р.з.</sub> , мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности	Химическая формула
1	Аммиак	14,9 ppm (10 мг/м <sup>3</sup> )	0,04	4	NH <sub>3</sub>
2	Сероводород	0,009 ppm (0,012 мг/м <sup>3</sup> )	10	2	H <sub>2</sub> S
3	Фенол	0,05 ppm (0,2 мг/м <sup>3</sup> )	5	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
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>-6</sup>	1	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
5	Бензол	7,8 ppm (24 мг/м <sup>3</sup> )	5	2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
6	Пиридин	0,06 ppm (0,2 мг/м <sup>3</sup> )	5	2	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
7	Диоксид серы	0,3 ppm (0,6 мг/м <sup>3</sup> )	10		SO <sub>2</sub>
8	Цианистый водород	0,1 ppm (0,1 мг/м <sup>3</sup> )	0,3	2	HCN
9	Метан	228 ppm (144 мг/м <sup>3</sup> )	50 (ОБУВ)	–	CH <sub>4</sub>
10	Ксилол	2 ppm (8 мг/м <sup>3</sup> )	50	3	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
11	Толуол	10,7 ppm (39 мг/м <sup>3</sup> )	50	3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
12	Серная кислота	0,12 ppm (0,5 мг/м <sup>3</sup> )	0,4	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
13	Этилбензол	3 ppm (1,2 мг/м <sup>3</sup> )	1	3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
14	Нафталин	0,03 ppm (0,12 мг/м <sup>3</sup> )	20	2	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
15	Оксид углерода	44 ppm (35 мг/м <sup>3</sup> )	20		CO
16	Диметиламин	0,017 ppm (0,033 мг/м <sup>3</sup> )	1	2	CH <sub>3</sub> -NH-CH <sub>3</sub>
17	Формальдегид	0,09 ppm (0,1 мг/м <sup>3</sup> )	0,5	2	CH <sub>2</sub> O

– испарителя газофазных загрязнителей – термодесорбер «Dynatherm Model 890» мощностью 300 Вт. Время десорбции веществ составляло 5 минут. Температура нагрева сорбционной трубки 240 °С.

– револьверного держателя образцов с устройством вертикального перемещения и вращения без нарушения герметичности камеры. Схема устройства представлена на рис. 3.

5. Анализаторы концентраций:

а) ИГС-016-00 – инфракрасный датчик для анализа концентрации углекислого газа в камере. Газовая смесь прокачивалась через кювету РОС анализатора с помощью перистальтического насоса.

б) Н-320 – анализатор концентрации аммиака, который помещался непосредственно в камеру. Газовая смесь попадала на электрохимический элемент диффузионно.

Оба анализатора были подключены к компьютеру через усилитель сигнала и АЦП. Обработка сигналов с датчиков проводилась в программе AIR, в реальном времени. На основе полученных данных программой AIR1 в реальном времени график концентрации CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> внутри камеры выводился на экран монитора.

6. Лопастной вентилятор для перемешивания воздуха внутри камеры.

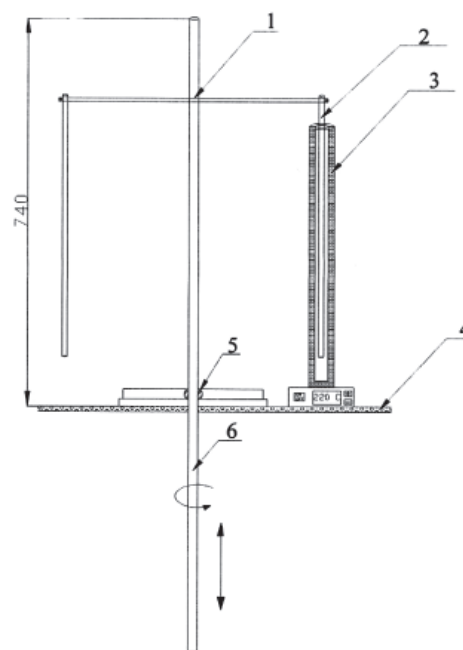


Рис. 3. Револьверный держатель образцов:  
1 – револьверный держатель образцов;  
2 – колба с адсорбированными газофазными загрязнителями; 3 – испаритель;  
4 – стеклянная стенка камеры;  
5 – герметизирующий резиновый сальник;  
6 – шток для вертикального вращения и перемещения колб

Схема испытательной установки и расположение основного оборудования показаны на рис. 4.

Перед проведением эксперимента для очистки стенок камеры и воздуховодов от адсорбированных на поверхности загрязни-

телей воздух в камере очищался воздухоочистителем Аэролайф С-350 в течение 24 часов.

Температура и влажность в камере создавались идентичными к условиям металлургического цеха и поддерживались постоянными в ходе всего эксперимента.

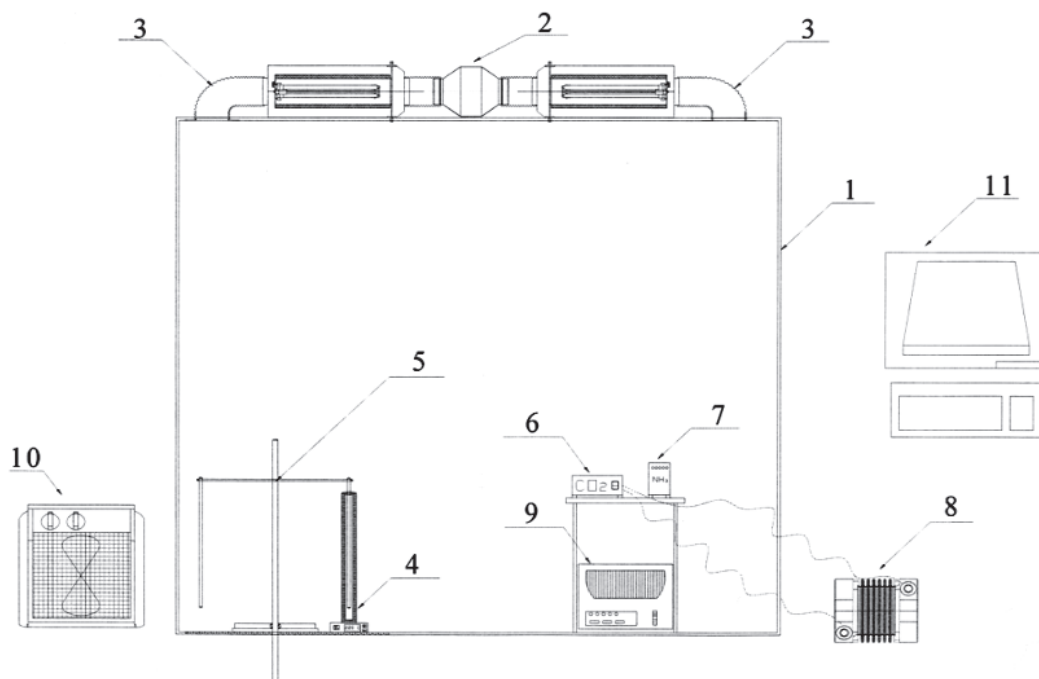


Рис. 4. Схема установки, моделирующей очистку воздуха в помещениях металлургического цеха: 1 – испытательная камера объемом 8 куб. м.; 2 – фотокаталитический очиститель воздуха С-350; 3 – воздуховоды; 4 – термодесорбер; 5 – револьверный держатель с адсорбционными трубками; 6 – анализатор монооксида углерода ИГС-016-00; 7 – анализатор аммиака ГДА-02; 8 – перистальтический насос MLW SP3; 9 – увлажнитель воздуха с пультом ДУ; 10 – тепловентилятор; 11 – компьютер

Концентрация оксида углерода в камере на уровне 44 ppm перед десорбцией каждой адсорбционной трубки.

Газообразный оксид углерода, марки «ОСЧ», отбирался из баллона с помощью шприца. Аналогично создавалась концентрация формальдегида в камере на уровне 0,09 ppm.

Перед началом эксперимента первая трубка помещалась в термодесорбер и в течение 5 минут нагревалась до температуры 240 °С.

При повышении температуры газофазные загрязнители, адсорбированные внутри трубки, десорбировались в воздух камеры. После 5 минут прогрева адсорбционной трубки термодесорбер выключался, и включался фотокаталитический очиститель воздуха. Анализ концентрации углекислого газа и аммиака в газовой фазе испытательной камеры осуществлялся непрерывно по ходу всего эксперимента с помощью анали-

заторов. Полное уничтожение газофазных загрязнителей с одной адсорбционной трубки определялось по отсутствию изменения концентрации углекислого газа и аммиака в газовой фазе камеры в течение 10 минут. По истечении этого времени, без разгерметизации камеры, в термодесорбер устанавливалась следующая адсорбционная трубка и включался нагрев.

Данные, полученные с анализаторов углекислого газа и аммиака, приведены на рис. 5 и 6 соответственно.

После окончания 5 серий эксперимента и прекращения изменения концентрации углекислого газа и аммиака была взята проба воздуха по методике, описанной выше. Хроматомасспектрометрический анализ пробы воздуха в камере после проведения экспериментов представлен на рис. 7, а концентрации основных веществ до и после проведения эксперимента приведены в табл. 2.

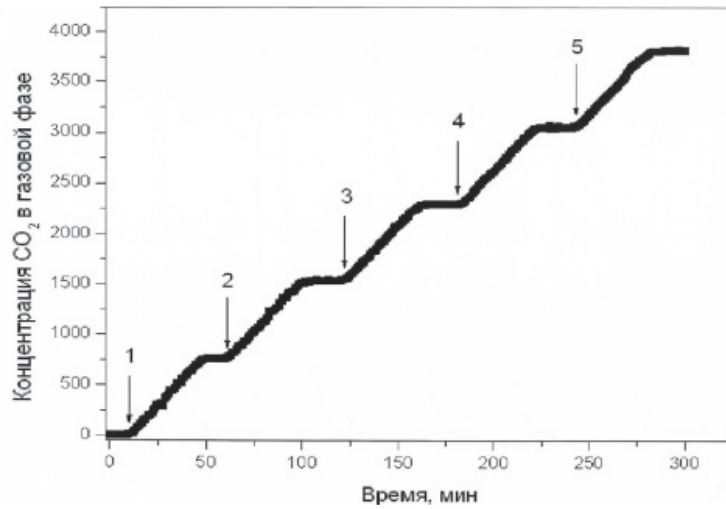


Рис. 5. Выделение диоксида углерода в газовую фазу испытательной камеры

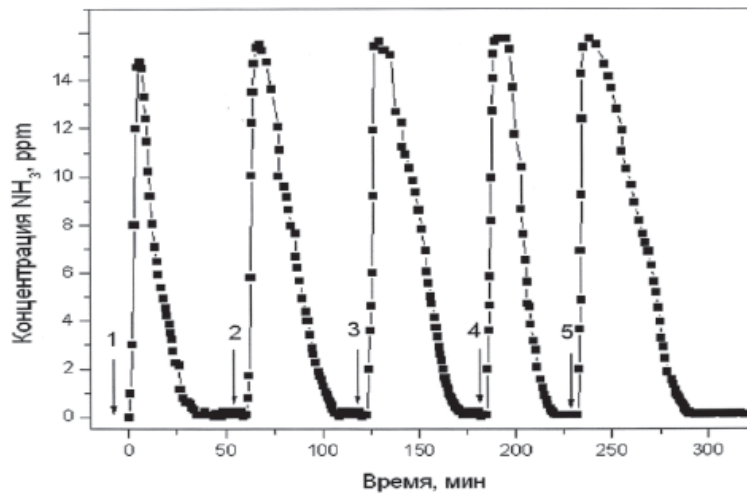


Рис. 6. Концентрация аммиака в газовой фазе камеры

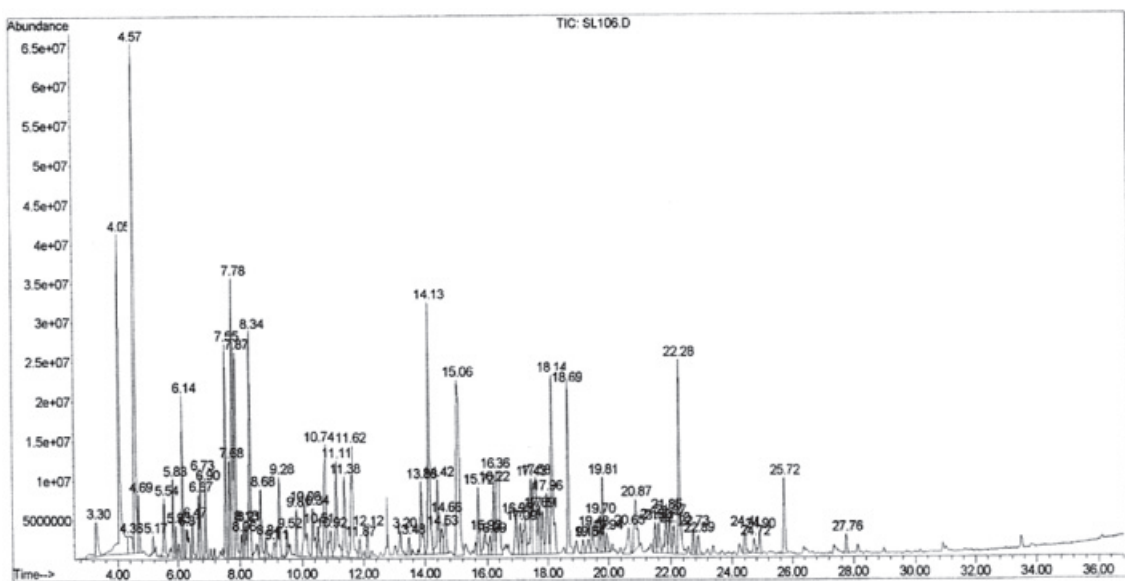


Рис. 7. Хроматомасспектрометрический анализ воздуха камеры после проведения эксперимента

Таблица 2

Концентрации основных веществ до и после проведения эксперимента

№ п/п	Вещество	Концентрация до начала эксперимента	Концентрация после завершения эксперимента	Процент 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	0,017 ppm (0,033 мг/м <sup>3</sup> )	0,0019 мг/м <sup>3</sup>	94%
17	Формальдегид	0,09 ppm (0,1 мг/м <sup>3</sup> )	0,001 мг/м <sup>3</sup>	99%

Как видно из таблицы, концентрация серной кислоты упала на 44% процента, концентрация сероводорода на 99%, концентрация диоксида серы на 15%. Такое изменение концентраций серосодержащих соединений объясняется адсорбцией серы на поверхности диоксида титана, а также на стенках исследовательской камеры. Как видно из графиков, показанных на рис 5 и 6, адсорбция серы не ведет к заметному снижению активности платинированного и модифицированного диоксида титана.

### Выводы

1. Полученные данные показывают, что многие газофазные загрязнители воздуха металлургического цеха могут быть уничтожены с помощью фотокаталитического очистителя воздуха без образования токсичных полупродуктов в газовой фазе.

2. В процессе уничтожения газофазных загрязнителей металлургического цеха фотокатализатор не меняет своей активности, т.е. не происходит его деактивация.

3. Соединения серы, такие как оксид серы и серная кислота, скорее всего не могут быть уничтожены методом фотокатализа, а снижение концентраций этих веществ в ходе данного эксперимента связано с адсорбцией этих веществ на стенках камеры и на фотокатализаторе. Однако адсорбция этих веществ не снижает активности фотокатализатора и не влияет на работу фотокаталитического очистителя воздуха.

4. В ходе фотокаталитической минерализации не обнаружено взаимодействие газофазных загрязнителей между собой, однако такое взаимодействие полностью исключить нельзя.

5. Сделанные выводы указывают на то, что в целом способ фотокатализа и очиститель

воздуха на основе этого принципа применим для очистки воздуха и улучшения условий труда по крайней мере в небольших помещениях металлургических цехов.

### Список литературы

1. Курьлев В.В., Муравьев В.А. Фотокаталитический метод очистки воздуха от химических и биологических примесей // Межвузовский сборник научных трудов. – М.: Изд-во МГУПИ, 2007.
2. Першин А.А., Курьлев В.В. Новые технологии очистки воздуха от вредных выбросов в промышленных помещениях // Проблемы промышленной безопасности и охраны труда в металлургии: труды VII Международной научно-практической конференции. – М.: МИСиС, 2003. – С. 24–25.
3. Способ приготовления катализатора на основе диоксида титана: патент № RU2243033C1, 27.12.2004 г.
4. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / под ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. – Новосибирск: Наука, 1991.
5. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air / Ed. by D.F. Ollis, H. Al-Ekabi. Elsevier, 1993.

### References

1. Kurylev V.V., Murav'ev V.A. Fotokataliticheskiy metod oshchistki vozduha ot himicheskikh i biologicheskikh primesej. Mezhu-zovskij sbornik nauchnyh trudov. M.: Izd-vo MGUPI, 2007.
2. Pershin A.A., Kurylev V.V. Novye tehnologii oshchistki vozduha ot vrednyh vybrosov v promyshlennyh pomeshhenijah. Trudy VII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Problemy promyshlennoj bezopasnosti i ohrany truda v metallurgii». M.: MISiS, 2003, pp. 24–25.
3. Patent no. RU2243033C1 «Sposob prigotovlenija katalizatora na osnove dioksida titana», 27.12.2004 g.
4. Parmon V.N. Fotokataliz: Voprosy terminologii. Fotokataliticheskoe preobrazovanie solnechnoj jenerгии. Red. K.I. Zamaraev, V.N. Parmon. Novosibirsk: Nauka, 1991.
5. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Ed. by D.F. Ollis, H. Al-Ekabi. Elsevier, 1993.

### Рецензенты:

Буслов А.С., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Строительное производство, основания и фундаменты», Московский государственный открытый университет Министерства образования РФ, г. Москва;  
Сотников Н.И., д.т.н., профессор, кафедра ТиМ, СВГУ, г. Магадан.

Работа поступила в редакцию 21.05.2014.