

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ВОЗДУХА

© 2021 г. И. В. Кумпаненко^{1*}, Н. А. Иванова¹, М. В. Дюбанов¹,
О. В. Шаповалова¹, И. Д. Эпинатьев¹, А. В. Роцин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 13.05.2020;

после доработки 08.12.2020;

принята в печать 21.12.2020

Исследовано решение дифференциального кинетического уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда (Л–Х), описывающего двухстадийную реакцию фотокаталитического окисления загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе на поверхности гетерогенного катализатора TiO_2 , и разработан основанный на этом исследовании новый подход к обработке экспериментальных данных. Известным решением этого уравнения является уравнение относительно громоздкой неявной функции $F(C_A, t) = 0$, где C_A – концентрация ЗВ в воздухе, t – время. Суть предлагаемого подхода состоит в том, что вместо поиска с помощью различных приближений явной функции, описывающей зависимость концентрации ЗВ в воздухе C_A от времени t , для такого описания следует использовать в качестве искусственного приема уже известную, полученную при решении уравнения Л–Х явную функциональную зависимость t от C_A . Только после окончательной аппроксимации экспериментальных данных с помощью такой функции (подгонки параметров уравнения) следует поменять местами абсциссу и ординату с целью представления результатов в более привычном виде: $C_A = C_A(t)$. Доказано, что исследователи всегда должны вводить в правую часть уравнения Л–Х поправочный множитель S_c/V_b , который отражает отношение общей площади поверхности катализатора, S_c , к объему замкнутого пространства, V_b (реактора, помещения), в котором проводится очистка от ЗВ. Выведены формулы для расчета константы равновесия K адсорбционно-десорбционного процесса, константы скорости k_r гетерогенного фотокаталитического окисления (минерализации) ЗВ, а также времени, необходимого для очистки замкнутого пространства от ЗВ до уровня предельно допустимой концентрации различных категорий гигиенических нормативов. Полученные результаты математического исследования применены для анализа экспериментальных зависимостей концентраций ЗВ в воздухе C_A от времени t , как опубликованных в научной литературе (ацетальдегид, толуол, диметилсульфид, ацетон), так и полученных в ходе нашего собственного эксперимента (тетрахлорэтилен, метилхлорид, третбутилметилэфир, изопропанол).

Ключевые слова: гетерогенное фотокаталитическое окисление, загрязняющие вещества, поверхность TiO_2 , кинетическое уравнение Ленгмюра–Хиншельвуда, константы адсорбционно-десорбционного равновесия, константы скорости реакций, время очистки воздуха.

DOI: 10.31857/S0207401X21070049

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения воздуха в замкнутых пространствах (ЗП), к которым относятся жилые, производственные и торговые помещения, офисы, театральные, концертные и спортивные залы, учебные классы и аудитории в школах и университетах и другие ЗП, становится все более актуальной. К замкнутым пространствам с особым режимом появления и циркуляции загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе можно также отнести кабины для водителей (летчиков, капитанов), а так-

же помещения для пассажиров и обслуживающего персонала в различных транспортных средствах [1].

Загрязнение воздуха в ЗП во многих случаях оказалось столь существенным, что для строений с неблагоприятной внутренней воздушной средой был предложен специальный термин: “больное здание” (sick building), а ухудшение физического состояния людей, находящихся в нем, объяснялось “синдромом больного здания” (sick building syndrome (SBS)) [2–4]. Основной причиной ухудшения здоровья людей, пребывающих в таких по-

мещениях, является продолжительное вдыхание воздуха, содержащего химически опасные вещества, к которым, прежде всего, следует отнести летучие органические соединения (ЛОС), а также монооксид углерода, оксиды азота и серы.

Загрязнение воздуха в помещениях может происходить либо вследствие выделения ЗВ из строительных элементов (материалов пола, стен, потолка, дверных и оконных конструкций, их покрытий и краски на них) и предметов, находящихся в помещении (мебели, оргтехники), либо за счет испарений/выхлопных газов автотранспорта, поступающих с вентиляционными потоками извне через открытые окна (или принудительную вентиляцию). Концентрация ЗВ в воздухе таких помещений невелика, она составляет несколько среднесуточных предельно допустимых концентраций (ПДК), и их вредное воздействие на человеческий организм объясняется пролонгированием и кумулятивным эффектом [5–7].

Для удаления ЗВ из ЗП был предложен ряд методов, которые грубо можно отнести к двум основным группам в соответствии с механизмами их действия: к группе адсорбции и группе окисления [8] или к их комбинации [9]. К первой группе относятся традиционные методы переноса ЛОС из воздуха в твердую фазу с помощью адсорбентов, например активированного угля [10], биоугля (древесного угля) [11], волокон [12] и т.п. Методы второй группы – группы окисления обеспечивают экономически более эффективное удаление ЛОС, особенно полярных соединений [13]. Фото- и термическое каталитическое окисление составляют основу группы окисления. Реакции термического каталитического окисления протекают при высоких температурах (выше 600 °С) и поэтому экономически менее эффективны.

В технологии фотокаталитического окисления используются полупроводниковые наноразмерные катализаторы и УФ-излучение, чтобы минерализовать находящиеся в воздухе органические ЗВ, т.е. превратить их в качестве конечных продуктов в простейшие неорганические соединения, в частности в воду, углекислый газ или продукты типа сульфатов, хлоридов, минеральных кислот [8, 14]. В одной из наших предыдущих работ [15] мы уже рассматривали процесс фотокаталитического окисления некоторых ЗВ, присутствующих в воздухе, на поверхности полупроводникового катализатора (TiO₂). В ходе интегрирования кинетического уравнения, описывающего процесс фотокаталитической деструкции ЗВ, была получена зависимость концентрации ЗВ в воздухе от времени в виде неявной функции (логарифмической или экспоненциальной). Для анализа экспериментальных данных с помощью этой функции нам пришлось принять ряд поправок и допущений, наиболее существенным из которых является модифицирование теоретической зависимости концентрации ЗВ в воздухе от времени приближением двухэкспоненциального разложения первого порядка. Наши исследования в дальнейшем показали, что выведенная неявная функция может быть использована для описания эксперимента без такого упрощающего приближения.

Настоящая статья посвящена выводу уточненной формулы зависимости концентрации загрязняющего вещества в воздухе от времени в процессе его фотокаталитического удаления и анализу с помощью этой формулы наблюдаемых экспериментальных зависимостей.

2. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЗВ

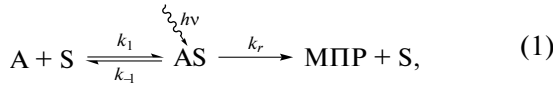
Первым необходимым шагом в гетерогенном катализе является активация молекулы реагента А при адсорбции на поверхности катализатора. Для активации с помощью УФ-излучения необходимо, чтобы молекулы А предварительно образовали с поверхностью химическую связь с энергией порядка 10–20 ккал/моль, т.е. чтобы имела место обратимая хемосорбция.

Хемосорбция подразумевает образование на поверхности мономолекулярного слоя, а также то, что занятое хемосорбированной молекулой А посадочное место S – сайт (site) с образованием активного поверхностного соединения AS недоступно для оккупации еще одной молекулой. Кроме того, в рассматриваемом нами случае поверхность катализатора должна быть энергетически гомогенной, энергия образующихся связей не должна зависеть от степени заполнения поверхности, при этом образующиеся продукты реакции перемещаются в объем и не могут хемосорбироваться на поверхности.

В настоящей работе для исследования кинетики мономолекулярной конверсии молекул А на активных адсорбционных центрах S на поверхности катализатора под действием УФ-излучения с выделением минерализованных продуктов реакции (МПР), как и в работе [15], была использована модель Ленгмюра–Хиншельвуда (Langmuir–Hinshelwood).

Перейдем теперь к рассмотрению кинетики гетерогенной реакции фотокаталитической деструкции загрязняющего вещества А. В простейшем случае эта реакция состоит из двух стадий. Первая стадия – обратимая хемосорбция молекул А на поверхности S с образованием поверхностных соединений AS. Вторая стадия – необратимый распад промежуточного соединения AS под воздействием УФ-излучения ($h\nu$) с образованием МПР.

Ниже приведена схема этой двухступенчатой реакции:



где k_1 ($\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) и k_{-1} (мин^{-1}) – константы скорости прямой и обратной реакций хемосорбции, k_r (мин^{-1}) – константа скорости реакции распада промежуточных соединений AS с удалением МПР и высвобождением посадочных мест катализатора S.

Перейдем к составлению дифференциального кинетического уравнения реакции (1). Введем следующие величины: t (мин) – текущее время; C_A ($\text{моль}/\text{м}^3$) – объемная концентрация молекул загрязняющего вещества A в ЗП; C_{AS} ($\text{моль}/\text{м}^2$) – поверхностная концентрация хемосорбированных молекул A (соединений AS); C_S ($\text{моль}/\text{м}^2$) – поверхностная концентрация свободных посадочных мест S на текущий момент времени; C_{S0} ($\text{моль}/\text{м}^2$) – общая (максимальная) концентрация всех посадочных мест, занятых хемосорбированными частицами и незанятых ими: $C_{S0} = C_{AS} + C_S$ (постоянная величина); θ – степень заполнения поверхности частицами AS (безразмерная величина):

$$\theta = C_{AS}/C_{S0}, \quad (2)$$

V_b (м^3) – суммарный объем ЗП (лабораторного реактора); S_c (м^2) – общая площадь поверхности катализатора.

В соответствии со схемой (1) общая скорость двухстадийной реакции убыли загрязняющего вещества A в ЗП зависит только от концентрации C_{AS} [16, 17]. С учетом того, что в отсутствие других процессов бесконечно малое уменьшение количества вещества $\Delta C_A V_b$ (моль) в ЗП в результате адсорбции равно бесконечно малому приращению его количества $\Delta C_{AS} S_c$ (моль) на поверхности катализатора ($-\Delta C_A V_b = \Delta C_{AS} S_c$), можно записать следующее выражение:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_{AS}}{dt} \frac{S_c}{V_b} = k_r C_{AS} \frac{S_c}{V_b}. \quad (3)$$

Подставив в (3) значение C_{AS} из (2), получим

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_r \theta C_{S0} \frac{S_c}{V_b}. \quad (4)$$

Поправочный коэффициент S_c/V_b в правой части уравнений (3) и (4) часто игнорируется при написании таких формул, однако он абсолютно необходим в силу сказанного выше или хотя бы для того, чтобы привести в соответствие размерности входящих в формулы величин.

Поскольку концентрация C_{S0} , объем V_b и площадь поверхности катализатора S_c в конкретном эксперименте величины постоянные, для решения

уравнения (4) требуется определить зависимость θ от C_A . Для этого воспользуемся приближением стационарного состояния для реакции частиц AS на поверхности. Рассмотрим уравнение скорости изменения концентрации C_{AS} , составленное в соответствии со схемой реакции (1):

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = k_1 C_A C_S - k_{-1} C_{AS} - k_r C_{AS}. \quad (5)$$

Учитывая (2) и то, что $C_{AS} + C_S = C_{S0}$, получим

$$C_{AS} = C_{S0} \theta \text{ и } C_S = C_{S0}(1 - \theta). \quad (6)$$

Подставив (6) в правую часть (5), получим окончательное уравнение для скорости изменения концентрации хемосорбированных частиц на поверхности катализатора:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = k_1 C_A C_{S0}(1 - \theta) - k_{-1} C_{S0} \theta - k_r C_{S0} \theta. \quad (7)$$

В приближении стационарного состояния $dC_{AS}/dt = 0$ это значит, что концентрация C_{AS} частиц AS на поверхности является постоянной за счет того, что в любой момент времени t в каждый малый его промежуток Δt количество хемосорбированных на поверхности частиц равно количеству их убыли с поверхности за счет реакций десорбции и минерализации. Таким образом, приравняв нулю правую часть соотношения (7) и делая соответствующие преобразования, получим

$$\theta = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_r}. \quad (8)$$

Подставив значение θ из (8) в уравнение (4), получим окончательный вид кинетического уравнения, описывающего убыль загрязняющего вещества A из ЗП:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_r C_{S0} \frac{S_c}{V_b} \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_r}. \quad (9)$$

Проинтегрировав уравнение (9), учитывая, что все входящие в него величины, кроме C_A и t , постоянные, и сделав соответствующие преобразования, получим функциональную зависимость C_A от t , заданную в неявной форме:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} + \frac{k_1 C_{A0}}{k_{-1} + k_r} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} - 1 \right) + \frac{k_1 k_r C_{S0} S_c}{(k_{-1} + k_r) V_b} t = 0, \quad (10)$$

где C_{A0} ($\text{моль}/\text{м}^3$) – концентрация C_A в начальный момент времени.

Для анализа такого уравнения в нашей предыдущей работе [15] мы перешли к его экспоненциальному представлению, модифицировав приближением двухэкспоненциального разложения первого порядка и добавив ряд поправочных коэффициентов для повышения точности описания экспериментальных данных. Однако дальнейшие исследования этого уравнения показали, что существует более простой метод описания на его

основе экспериментальных зависимостей C_A от t . Суть предлагаемого подхода состоит в том, что вместо поиска с помощью различных приближений явной функции $C_A(t)$ для описания этих зависимостей в качестве искусственного приема следует использовать явную функциональную зависимость t от C_A . И только после окончательной аппроксимации экспериментальных данных такой функцией (подгонки параметров уравнения) следует поменять местами абсциссу и ординату с целью презентации результата в более привычном виде. Ниже этот метод будет продемонстрирован на конкретных примерах.

Представим функцию (10) в виде зависимости t от C_A :

$$t = -\frac{V_b(k_{-1} + k_r)}{S_c k_1 k_r C_{S0}} \left[\ln \frac{C_A}{C_{A0}} + \frac{k_1 C_{A0}}{k_{-1} + k_r} \left(\frac{C_A}{C_{A0}} - 1 \right) \right]. \quad (11)$$

Если обозначить группы величин в этом уравнении через

$$t_c = \frac{V_b(k_{-1} + k_r)}{S_c k_1 k_r C_{S0}}, \quad m = \frac{k_1 C_{A0}}{k_{-1} + k_r}, \quad x = \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad (12)$$

то оно примет вид:

$$t = -t_c [\ln x + m(x - 1)], \quad (13)$$

где t_c и m – постоянные, а t и x – переменные, являющиеся в данном случае функцией и аргументом соответственно.

Аппроксимация экспериментальных зависимостей C_A от t (в рамках нашего искусственного приема зависимостей t от C_A) функцией (13) дает возможность определить параметры t_c и m . Отметим, что входящие в формулы для этих параметров постоянные величины: V_b , S_c , C_{S0} , C_{A0} , в принципе, могут быть определены опытным путем заранее. Неизвестными заранее следует считать три параметра: k_1 , k_{-1} и k_r .

Для определения этих параметров можно составить систему из трех уравнений с тремя неизвестными, два из которых (уравнений) являются соотношениями из (12), а третье – выражением для константы равновесия $K = k_1/k_{-1}$ ($\text{м}^3 \text{ моль}^{-1}$) процесса адсорбции–десорбции, показанного на схеме (1), при условии отсутствия превращения частиц AS в МПР с константой скорости k_r . Предположительно такой процесс можно осуществить, отключив облучение катализатора УФ-светом. В этом случае система уравнений будет иметь вид

$$t_c = \frac{V_b(k_{-1} + k_r)}{S_c k_1 k_r C_{S0}}, \quad m = \frac{k_1 C_{A0}}{k_{-1} + k_r}, \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad (14)$$

а ее решение относительно k_1 , k_{-1} и k_r будет выглядеть следующим образом:

$$k_1 = \frac{KV_b C_{A0}}{t_c S_c C_{S0} (KC_{A0}/m - 1)}, \quad (15)$$

$$k_{-1} = \frac{V_b C_{A0}}{t_c S_c C_{S0} (KC_{A0}/m - 1)}, \quad k_r = \frac{V_b C_{A0}}{t_c S_c C_{S0}}.$$

Однако использование системы (14), в частности последнего уравнения в ней, для константы равновесия, определенной в эксперименте с отсутствующим УФ-облучением, с целью расчета параметров k_1 , k_{-1} и k_r реакции (1) возможно лишь при наличии доказательств, что прямой и обратный процессы с константами скорости k_1 и k_{-1} при наличии или отсутствии УФ-излучения идентичны. Насколько нам известно из анализа научной литературы, такие исследования до сих пор не проводились.

Возможен другой способ обработки результатов аппроксимации экспериментальных данных уравнением (13) при наличии упрощающих допущений. Если предположить, что лимитирующей стадией двухступенчатой реакции (1) является распад хемосорбированных частиц AS на поверхности, а это в большинстве случаев наблюдается, тогда $k_r \ll k_{-1}$ [15, 16], и для определения констант K и k_r реакции (1), как следует из (14), можно использовать систему только из двух уравнений:

$$t_c = \frac{V_b}{S_c K k_r C_{S0}}, \quad m = KC_{A0}. \quad (16)$$

В этой системе число уравнений равно числу неизвестных, и она может быть использована для расчета значений константы равновесия K и константы скорости k_r реакции распада частиц AS на поверхности катализатора:

$$K = \frac{m}{C_{A0}}, \quad k_r = \frac{V_b C_{A0}}{S_c t_c C_{S0} m}. \quad (17)$$

В следующем разделе с помощью уравнения (13) с параметрами из (12) будут аппроксимированы как взятые из литературных источников, так и наши собственные зависимости, полученные на установке, описанной нами ранее в работе [15]. Определенные параметры подгонки t_c и m будут по возможности использованы для расчета констант равновесия реакции (1). Константы скорости k_r из-за отсутствия некоторых исходных данных мы, к сожалению, пока рассчитать не сможем.

3. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗВ В ВОЗДУХЕ ОТ ВРЕМЕНИ

Разработанный нами новый подход к анализу экспериментальных зависимостей концентрации ЗВ в воздухе от времени, представленный выше, был применен для описания таких зависимостей, как взятых из научных публикаций, так и полу-

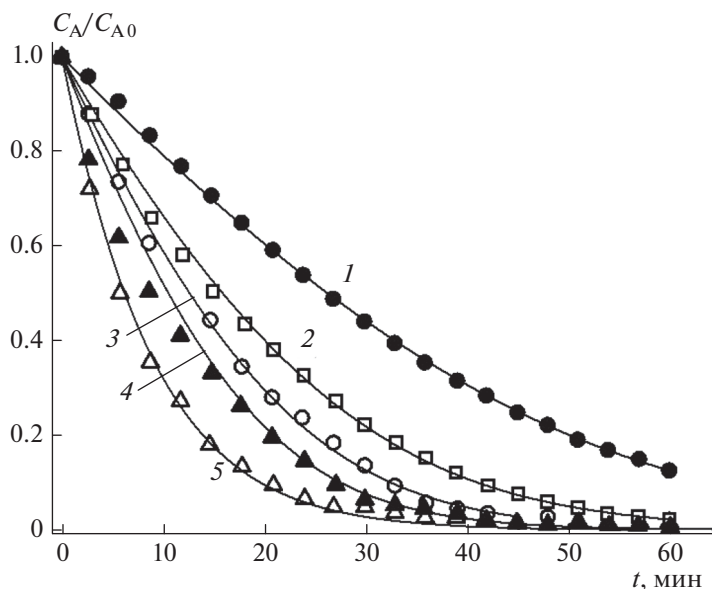


Рис. 1. Зависимости C_A/C_{A0} от t для ФКО ацетальдегида на различных катализаторах: 1 (●) — Ag/TiO₂, 2 (□) — TNT, 3 (○) — Pt/TiO₂, 4 (▲) — DNT, 5 (△) — NP@DNT [20]. Кривые рассчитаны по результатам аппроксимации по формуле (13).

ченных в ходе наших собственных исследований. Некоторые из указанных зависимостей (для диметилсульфида и ацетона), экспериментально измеренных в работах [18, 19], мы уже анализировали ранее [15] в приближении двухэкспоненциального разложения первого порядка, а сейчас такой анализ будет проведен с помощью подхода, описанного в предыдущем разделе.

Фотокаталитическое окисление ацетальдегида

Исследование фотокаталитического окисления (ФКО) ацетальдегида проводилось [20] в проточном цилиндрическом реакторе, в котором катализатор наносился на подложку, расположенную перпендикулярно оси цилиндра [21]; УФ-облучение катализатора осуществлялось через окошко, находящееся в торце цилиндра. Реактор размещался в установке рециркуляционного типа, позволяющей непрерывно пропускать через него один и тот же объем воздуха (равный объему реактора, дополненному объемом трубопроводов) вместе с находящимися в нем исходным ЗВ и продуктами его окисления. Из воздушного потока, выходящего из реактора, периодически отбирались пробы, которые поступали на газовый хроматограф для анализа их состава.

В экспериментах с ацетальдегидом в качестве катализаторов использовали [20]:

– TNT – пленки, изготовленные по технологии TiO₂-нанотрубок [22];

– DNT – пленки из свободностоящих TiO₂-нанотрубок с двумя открытыми концами (free-standing doubly open-ended TiO₂ nanotubes);

– NP@DNT – пленки DNT с дополнительно нанесенными наночастицами (NP) TiO₂;

– Ag/TiO₂ – наночастицы TiO₂ (коммерческая марка P25; далее, если не указано иное, имеется в виду именно эта марка TiO₂), модифицированные путем нанесения серебра фотодепозиционным методом (УФ-облучение суспензии TiO₂ марки P25 в водном растворе AgNO₃);

– Pt/TiO₂ – наночастицы TiO₂, модифицированные путем нанесения платины (УФ-облучение суспензии P25 в водном растворе H₂PtCl₆).

Приведенные в [20, 21] зависимости C_A от t были нами пересчитаны в зависимости C_A/C_{A0} от t . Эти данные представлены в виде кружков, треугольников и квадратов на рис. 1. Показанные зависимости были аппроксимированы функцией (13), с помощью которой рассчитывались кривые, которые также показаны на рис. 1. Определенные в результате аппроксимации значения параметров t_c и m вместе с коэффициентами детерминации R^2 процесса подгонки даны в табл. 1. Там же приведены начальные значения концентраций ЗВ C_{A0} , необходимые для дальнейших расчетов констант реакции (1), которые были пересчитаны из представленных авторами [20] значений в единицах ppmv в значения в моль/м³.

Из рис. 1, а также из сравнения величин коэффициентов детерминации R^2 в табл. 1 видно, что качество аппроксимации при переходе от кривой 1

Таблица 1. Значения параметров t_c и m , полученные в результате аппроксимации экспериментальных зависимостей C_A/C_{A0} от t уравнением (13), а также рассчитанные значения константы реакции (1)

Номер кривой	ЗВ	Ссылки	Катализатор	C_{A0} , моль/м ³	t_c , мин	m	R^2	K , м ³ /моль	ПДК _{р.з.} , мг/м ³	ПДК _{р.з.} , мг/м ³	$t_{ПДК_{р.з.}}$, мин	$t_{ПДК_{р.з.}}$, мин
1			Ag/TiO ₂	0.001815	16.265	1.838	0.9994	1012.67			73.1	176
2			TNT	0.001948	11.767	1.313	0.9991	674.02			48.0	122
3	ацетальдегид	[20–22]	Pt/TiO ₂	0.001815	9.210	1.355	0.9933	746.56	5.0 ^a	0.01 ^b	37.2	95.2
4			DNT	0.001824	8.102	1.213	0.9620	665.02			31.7	82.7
5			NP@DNT	0.001794	8.0327	0.155	0.9018	86.40			23.3	73.3
6			NP@TNT	0.000739	16.963	0.338	0.9966	457.37			6.76	86.0
7		[20]	TNT	0.000777	14.288	0.295	0.9893	379.666	50.0 ^a	0.6 ^b	6.40	72.5
8	толуол		DNT	0.000768	9.202	0.738	0.9989	960.94			5.19	50.6
9			NP@DNT	0.000741	7.932	0.637	0.9922	859.65			3.82	42.6
10			P25, 1-й опыт	0.008076	362.68	0.129	0.9960	15.973			879	3218
11	диметилсульфид	[18]	P25, 2-й опыт	0.008486	785.24	0.106	0.9884	12.491	50.0 ^a	0.08 ^b	1925	6988
12			P25, 3-й опыт	0.007889	2254.6	0.0817	0.9991	10.356			5312	19845
13	ацетон	[19]	TiO ₂ , нанесенный на подложку	0.005752	35.810	7.099	0.9983	1234.18	200.0 ^a	0.35 ^b	120	500
14	тетрахлорэтилен			0.02313	22.606	0.281	0.9991	12.147	30*/10**	0.5*/0.06***	140.8	208.5
15	метилхлорид			0.02375	17.748	0.0744	0.9989	3.1321	100*/50***	8.8 ^b	66.9	97.8
16	третбутилметилловый эфир	[15]	аэрозоль TiO ₂ /Al ₂ O ₃	0.02499	11.391	0.510	0.9979	20.406	300*/100**	0.5 ^b	40.77	101.39
17	изопропанол			0.02408	7.550	1.198	0.9937	49.742	50.0 ^a	0.6 ^b	34.14	67.84

^a ГН 2.2.5.3532–18.^b ГН 2.1.6.3492–17.^c ГН 2.2.5.686–98.

* В числителе указано максимальное разовое значение, в знаменателе – среднесменное (***) и среднесуточное (**) значения.

к кривой 5 постепенно падает, хотя и остается достаточно высоким: во всех случаях $R^2 > 0.9$.

Самая низкая величина R^2 наблюдается для кривой, относящейся к самому активному катализатору – NP@DNT, что объясняется деталями процесса аппроксимации и особенностями хода кривых зависимостей C_A/C_{A0} от t в интервале больших времен протекающего процесса. Напомним, что аппроксимация проводилась для функции t от C_A/C_{A0} , а не для C_A/C_{A0} от t , как это обычно принято. Особенностью кривой зависимости t от C_A/C_{A0} при малых значениях C_A/C_{A0} (больших временах t) является почти вертикальный ход этой кривой, когда экспериментальные точки, расположенные практически рядом с нею, дают большой разброс в направлении оси ординат. В результате “хорошая” подгонка наблюдалась при больших значениях t за счет снижения ее качества в остальных интервалах t . Чтобы ослабить этот эффект, мы в процессе аппроксимации экспериментальных зависимостей процесса ФКО с катализатором NP@DNT (кривая 5) формулой (13) уменьшали соответствующим образом “вес” таких точек в процессе подгонки при больших временах. В случае аппроксимации экспериментальных зависимостей ФКО с катализатором DNT (кривая 4) нами такой прием не применялся, результатом чего стало относительно сильное отклонение теоретической кривой от экспериментальной в области малых времен при хорошей сходимости теории и эксперимента при больших временах.

Из рис. 1 уже видно, что скорость реакции ФКО в ряду катализаторов 1 → 5 растет. Это наглядно подтверждается тем, что величина t_c , приведенная в табл. 1, являющаяся согласно (16) величиной, обратной константе скорости реакции k_r (в соответствии с (3)), в этом же ряду закономерно падает.

Из формул (17) следует, что константа равновесия процесса легко может быть рассчитана, если известны начальная концентрация ЗВ в реакторе – C_{A0} и константа m , полученная в ходе аппроксимации экспериментальной зависимости теоретической. Такой расчет мы выполнили, и полученные значения K представлены в табл. 1.

К сожалению, аналогичный расчет для константы скорости k_r мы не можем выполнить из-за отсутствия некоторых исходных данных. Из (17) следует, что для расчета k_r у нас уже имеются значения V_b (200 мл [20]), C_{A0} , t_c и m . Величины трех последних параметров приведены в табл. 1. Однако у нас отсутствуют данные о величинах S_c и C_{S0} , первая из которых, в принципе, может быть определена, например методом БЭТ. Что же касается величины C_{S0} , то она может быть определена путем измерения максимальной плотности адсорб-

ции (adsorption density), т.е. максимального числа данных молекул (или молей вещества), которые могут адсорбироваться на единице площади рассматриваемого катализатора [23]. Данное измерение следует проводить при выключенном УФ-облучателе (подробнее об этом см. ниже). Здесь, правда, следует подчеркнуть, и выше мы об этом уже говорили, что даже измерив эти величины, исследователи, как правило, предпочитают указывать для S_c лишь ее удельное значение (например, в единицах $\text{м}^2/\text{г}$), хотя с точки зрения обработки экспериментальных кинетических данных важно знать не просто удельную поверхность катализатора, а его общую (суммарную) поверхность, участвующую в реакции, точно так же, как и суммарный объем реактора, в котором катализатор находится.

Формулу (13), если в ней согласно (12) заменить x на C_A/C_{A0} , можно использовать для расчета времени $t_{\text{ПДК}}$ очистки ЗП от ЗВ до значений ПДК $C_A = C_{\text{ПДК}}$ (моль/ м^3):

$$t_{\text{ПДК}} = -t_c \left[\ln \frac{C_{\text{ПДК}}}{C_{A0}} + m \left(\frac{C_{\text{ПДК}}}{C_{A0}} - 1 \right) \right]. \quad (18)$$

Здесь следует подчеркнуть, что в соответствии с гигиеническими нормативами, действующими в Российской Федерации, существуют несколько категорий ПДК. Перечислим их в порядке ослабления жесткости требований: в атмосферном воздухе городских и сельских поселений среднесуточная – ПДК_{с.с} и максимальная разовая – ПДК_{м.р}, а в воздухе рабочей зоны – ПДК_{р.з}.

Для ацетальдегида в гигиенических нормативах ГН 2.1.6.3492-17 приведена только ПДК_{м.р} = 0.01 мг/ м^3 , а в нормативах ГН 2.2.5.3532-18 – ПДК_{р.з} = 5 мг/ м^3 . Для удобства значения ПДК всех изученных нами соединений приведены в табл. 1. Для нужд наших расчетов мы также представили эти величины в других единицах: ПДК_{м.р} = $2.27 \cdot 10^{-7}$ моль/ м^3 и ПДК_{р.з} = $1.135 \cdot 10^{-4}$ моль/ м^3 .

С помощью формулы (18) были рассчитаны времена достижения в ходе очистки ПДК двух категорий: $t_{\text{ПДК,м.р}}$ (мин) и $t_{\text{ПДК,р.з}}$ (мин), значения которых представлены в табл. 1. Анализируя полученные данные, можно видеть, что с ростом активности катализатора в ряду кривых 1 → 5 на рис. 1 и в табл. 1 величины $t_{\text{ПДК,м.р}}$ и $t_{\text{ПДК,р.з}}$ закономерно падают.

Учитывая, что объем реактора в работе [20] составлял всего 200 мл, может возникнуть вопрос: почему очистка длится “так долго”? Объяснение может быть только одно – в реакции участвует слишком мало катализатора. Выше мы уже говорили о том, что исследователи предпочитают не указывать общее количество катализатора, используемого в реакторе в ходе опыта. По косвенным данным из работы [20] следует, что это количество небольшое: говорится, что из катализаторов

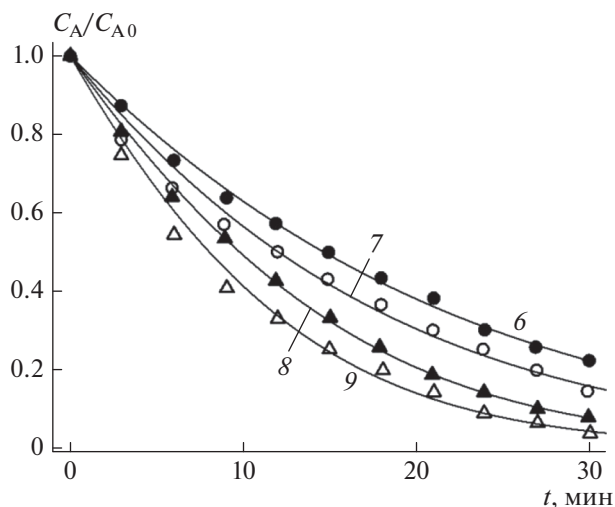


Рис. 2. Зависимости C_A/C_{A0} от t для ФКО толуола на различных катализаторах: 6 (●) – NP@TNT, 7 (○) – TNT, 8 (▲) – DNT, 9 (△) – NP@DNT [20]. Кривые рассчитаны по результатам аппроксимации по формуле (13).

NP@DNT, DNT, NP@TNT и TNT были приготовлены пленки размером 1 см^2 , о толщине пленок ничего не сказано. Если рассматривать нанопорошок TiO_2 марки P25, то при его насыпной плотности 130 г/л и толщине пленки 1 мм (что явно завышено) общая масса такого катализатора составляет всего 13 мг . Реально же речь может идти о гораздо меньших количествах. В соответствии с данными из [22] толщина TNT-пленок не превышает 500 нм . При такой толщине масса катализатора может составить около 0.007 мг , и таким незначительным количеством катализатора объясняются большие времена очистки сосуда с объемом в 200 мл .

Фотокаталитическое окисление толуола

Данные для построения экспериментальных зависимостей C_A/C_{A0} от t в ходе ФКО толуола были взяты нами из [20], так же как и аналогичные данные для ацетальдегида, рассмотренные в предыдущем подразделе. Они были получены авторами работы [20] на той же самой установке с реактором и с теми же самыми катализаторами, что и данные для ацетальдегида. Поэтому мы не будем здесь останавливаться на рассмотрении проведенного эксперимента и сразу перейдем к описанию его результатов.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости C_A/C_{A0} от t , полученные [20] в процессе ФКО толуола на катализаторах NP@TNT, TNT, DNT и NP@DNT. Для удобства читателя нумерация кривых на рисунках – сквозная по всей статье и совпадает с их нумерацией в табл. 1.

Экспериментальные зависимости были аппроксимированы формулой (13). Значения параметров подгонки t_c и m , так же как и коэффициентов детерминации R^2 , приведены в табл. 1. Из рис. 2, а также из сравнения величин коэффициентов детерминации R^2 видно, что качество аппроксимации удовлетворительное: все значения $R^2 > 0.9$, а три из них – больше 0.99 .

Используя величины C_{A0} , t_c и m , мы рассчитали константы равновесия реакции (1), а также времена, за которые данный катализатор (его количество неизвестно, подробнее об этом см. в предыдущем подразделе) очистит объем реактора (200 мл) от ЗВ до уровня различных ПДК.

Для толуола в вышеупомянутых гигиенических нормативах приведены следующие значения:

$\text{ПДК}_{\text{м,р}} = 0.6 \text{ мг/м}^3$ – максимальная разовая в атмосферном воздухе городских и сельских поселений (ГН 2.1.6.3492-17);

$\text{ПДК}_{\text{с,с}}^{\text{р.з}} = 50 \text{ мг/м}^3$ – среднесменная в рабочей зоне (ГН 2.2.5.3532-18);

$\text{ПДК}_{\text{м,р}}^{\text{р.з}} = 150 \text{ мг/м}^3$ – максимальная разовая в рабочей зоне (ГН 2.2.5.3532-18).

Как видно, две различные ПДК в рабочей зоне различаются между собой в три раза, и обе на два порядка больше $\text{ПДК}_{\text{м,р}}$ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.

В необходимых для наших расчетов единицах некоторые из этих ПДК имеют следующие значения:

$$\text{ПДК}_{\text{м,р}} = 6.51 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3,$$

$$\text{ПДК}_{\text{с,с}}^{\text{р.з}} = 5.426 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3.$$

Мы рассчитали времена $t_{\text{ПДК}_{\text{с,с}}^{\text{р.з}}}$ (в табл. 1 обозначено как $t_{\text{ПДК}_{\text{р.з}}}$) и $t_{\text{ПДК}_{\text{м,р}}}$ для всех катализаторов. Эти данные представлены в табл. 1. Видно, что время $t_{\text{ПДК}_{\text{р.з}}}$ на порядок меньше, чем время $t_{\text{ПДК}_{\text{м,р}}}$ для всех катализаторов, т.е., как и следовало ожидать, очистка воздуха до норм рабочей зоны занимает существенно меньше времени, чем очистка до норм атмосферного воздуха городских и сельских поселений. Думаем, и здесь расчеты не нужны, что для $t_{\text{ПДК}_{\text{м,р}}}$ и $t_{\text{ПДК}_{\text{с,с}}^{\text{р.з}}}$ такое различие еще значительнее. Наблюдаемые факты к качеству катализаторов имеют малое отношение, и их можно объяснить непонятной для нас, установленной Главным государственным санитарным врачом РФ большой разницей (два порядка) между ПДК двух категорий.

Фотокаталитическое окисление диметилсульфида

Экспериментальные зависимости концентрации ЗВ в воздухе от времени, представленные в этом и следующем подразделах, взяты из литературных источников [18, 19] и уже анализировались в нашей предыдущей публикации [15]. Поскольку реакторы и установки для проведения экспериментов кратко нами уже описывались и обсуждались в [15], мы на этом детально останавливаться не будем и перейдем к результатам.

Напомним лишь, что эксперимент проводился с целью оценки зависимости активности катализатора от времени его работы в цилиндрическом проточном реакторе (общий объем с подводящими путями циклической петли равен $V_b = 1067$ мл), находящемся в рециркуляционной установке, в присутствии катализатора TiO_2 (масса 25–50 мг).

На рис. 3 представлены кривые экспериментальных зависимостей C_A/C_{A0} от t для ФКО диметилсульфида на катализаторе TiO_2 , нанесенном на поверхность боросиликатного стекла круглой формы [18], полученные в ходе трех последовательных опытов. Показаны кривые для свежеприготовленного (исходного) катализатора, полученные в результате проведенных подряд 1-го, 2-го и 3-го экспериментов.

Экспериментальные зависимости были аппроксимированы формулой (13). Значения параметров подгонки t_c и m , так же как и коэффициентов детерминации R^2 , приведены в табл. 1. Из рис. 3 и из сравнения величин коэффициентов детерминации R^2 видно, что качество аппроксимации удовлетворительное: все значения $R^2 > 0.988$. Некоторые систематические отклонения хода теоретических кривых от экспериментальных могут быть объяснены тем, что сам катализатор в процессе опыта дезактивируется, а это теорией не учтено.

Для проведения некоторых дальнейших расчетов нам необходимо знать значения ПДК диметилсульфида в воздухе:

$$\text{ПДК}_{\text{м.р}} = 0.08 \text{ мг/м}^3 \text{ (ГН 2.1.6.3492-17),}$$

$$\text{ПДК}_{\text{р.з}} = 50 \text{ мг/м}^3 \text{ (ГН 2.2.5.686-98),}$$

или в удобных для нас единицах

$$\text{ПДК}_{\text{м.р}} = 1.2875 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3,$$

$$\text{ПДК}_{\text{р.з}} = 8.047 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3.$$

С помощью величин C_{A0} , t_c и m , приведенных в табл. 1, были рассчитаны значения константы равновесия K и времена очистки $t_{\text{ПДК}_{\text{р.з}}}$ и $t_{\text{ПДК}_{\text{м.р}}}$ объема реактора с помощью катализатора TiO_2 до уровня ПДК [18]. Видно, что по сравнению с предыдущими рассмотренными системами очистки от диметилсульфида ЗП в условиях, описанных в статье [18], занимает на один-два порядка больше времени: она может длиться для свежеприго-

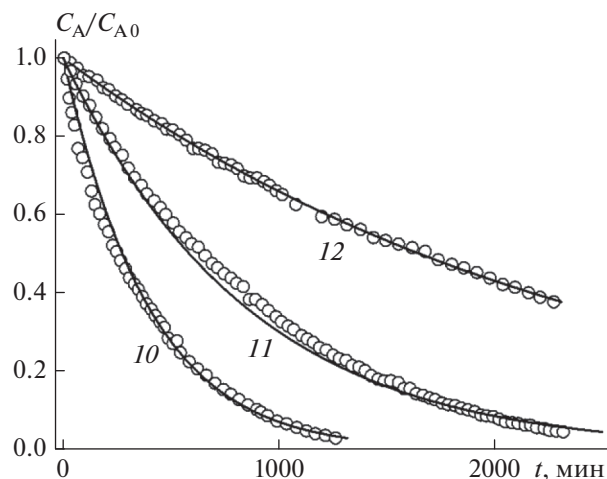


Рис. 3. Зависимости C_A/C_{A0} от t для ФКО диметилсульфида на катализаторе TiO_2 марки P25: 10 — 1-й опыт, исходный катализатор; 11 — 2-й опыт, катализатор после 1-го опыта; 12 — 3-й опыт, катализатор после 2-го опыта [18]. Кривые рассчитаны по результатам аппроксимации по формуле (13).

товленного катализатора с целью очистки до уровней $\text{ПДК}_{\text{р.з}}$ и $\text{ПДК}_{\text{м.р}}$ 15 ч и 2.25 сут соответственно. Что же касается катализатора, частично дезактивированного двумя предыдущими “прогонами”, то очистка до вышеозначенных уровней займет от 3.7 сут до 2 нед. Из наблюдаемых особенностей эксперимента отметим также монотонное снижение значения константы равновесия K процесса (1) при дезактивации катализатора, что вполне предсказуемо.

В работе [18], которая стала одним из исключительных случаев, авторы указали и объем реактора, в котором проводилось ФКО, и массу (приблизительно) катализатора. Мы решили воспользоваться этим случаем, чтобы продемонстрировать возможности нашего подхода для оценочного расчета константы скорости k_r реакции (1). Из дальнейшего будет видно, что полученные результаты этого расчета именно оценочные.

Из формулы (17) следует, что необходимые для расчета k_r величины C_{A0} , t_c и m уже рассчитаны и содержатся в табл. 1. Оставшиеся три величины либо известны ($V_b = 1.067 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$), либо могут быть рассчитаны (S_c) или оценены (C_{S0}) из данных, представленных в работе [18].

Для расчета (оценки) S_c предположим, что авторы работы [18] при проведении эксперимента использовали $50 \text{ мг} = 0.05 \text{ г}$ катализатора (верхняя граница приведенного ими интервала). Тогда для общеизвестной величины удельной поверхности катализатора TiO_2 , равной $50 \text{ м}^2/\text{г}$, общая площадь его поверхности составляет $S_c = 0.05 \cdot 50 = 2.5 \text{ м}^2$.

Таблица 2. Константы скорости k_r реакции (1) для ФКО ЛОС на поверхности катализатора TiO_2

Катализаторы	Загрязняющее вещество	k_r , мин ⁻¹
Катализатор TiO_2 марки P25 [18]	ДМС, 1-й опыт	0.05143
	ДМС, 2-й опыт	0.03038
	ДМС, 3-й опыт	0.01276
Катализатор TiO_2 марки Hombikat UV100 [19]	ацетон	0.01765

Необходимую для определения C_{S0} адсорбционную плотность в процессе адсорбции диметилсульфида на поверхности катализатора TiO_2 нам найти не удалось. Поэтому мы взяли в качестве оценочной величину, полученную для молекул ацетона, схожего с молекулами диметилсульфида по строению и размеру.

В работе [23] исследовалась адсорбция в темноте до насыщения ацетона на поверхности свежеприготовленного катализатора TiO_2 . Оказалось, что на поверхности адсорбировалось 4.16 мг ацетона на 1 г катализатора. Учитывая, что удельная поверхность TiO_2 составляет 50 м²/г, адсорбционная плотность равна $4.16/50 = 0.0832$ мг/м². А, значит, для ацетона ($M = 58080$ мг/моль) $C_{S0} = 0.0832/58080 = 1.4325 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

Предположив в качестве оценки, что для диметилсульфида адсорбционная плотность также равна $C_{S0} = 1.4325 \cdot 10^{-6}$ моль/м², можно, в соответствии с формулой (17), рассчитать константы скорости k_r реакции (1) для ФКО диметилсульфида на свежеприготовленном и частично дезак-

тивированном катализаторах TiO_2 . Рассчитанные значения констант представлены в табл. 2.

Отметим, что мы специально не включили данные константы в общую табл. 1, так как эти величины оценочные, основанные на предположении о равенстве адсорбционных плотностей диметилсульфида и ацетона, что, конечно же, не совсем так. При получении истинных значений адсорбционной плотности диметилсульфида на поверхности TiO_2 пересчитать значения k_r с помощью формулы (17) не составит труда.

Из табл. 2 видно, что, как и следовало ожидать, с падением активности катализатора в ряду серии из трех опытов величина k_r монотонно уменьшается.

Фотокаталитическое окисление паров ацетона

Эксперимент по очистке воздуха от паров ацетона методом гетерогенного ФКО на нанесенном катализаторе TiO_2 (коммерческая марка Hombikat UV100) проводился в закрытом боксе объемом 190 л [19]. Воздух, содержащий пары ацетона, прокачивался через находящийся внутри бокса реактор, в который помещались нанесенный на ячеистую подложку катализатор и УФ-лампа, облучающая катализатор.

На рис. 4 показана зависимость C_A/C_{A0} от t для ФКО ацетона на катализаторе TiO_2 , нанесенном на подложку. Экспериментальная зависимость была аппроксимирована формулой (13). Параметры подгонки t_c и m , так же как и коэффициент детерминации R^2 , приведены в табл. 1.

Из рис. 4 видно, что качество аппроксимации хорошее. Это подтверждается величиной $R^2 = 0.9983$. Хотя эта зависимость выглядит как прямая, она аппроксимируется формулой (13), которой также прекрасно описываются ниспадающие кривые и в которую входят всего два подгоночных параметра.

С помощью величин C_{A0} , t_c и m были рассчитаны константа равновесия K реакции (1), а также времена $t_{\text{ПДК}_{\text{р.з}}}$ и $t_{\text{ПДК}_{\text{м.р}}}$, за которые данный катализатор очистит объем бокса (190 л) от ЗВ до уровня различных ПДК. Времена очистки от ацетона ($t_{\text{ПДК}_{\text{р.з}}} = 120$ мин и $t_{\text{ПДК}_{\text{м.р}}} = 500$ мин) оказа-

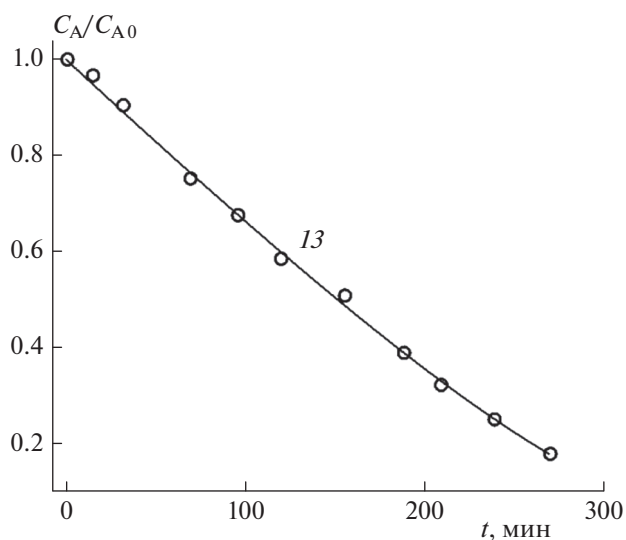


Рис. 4. Зависимость C_A/C_{A0} от t для ФКО ацетона на катализаторе TiO_2 , нанесенном на подложку [19]. Кривая 13 рассчитана по результатам аппроксимации по формуле (13).

лись не столь большими, как времена очистки от диметилсульфида, хотя очистке подвергался гораздо больший объем (120 л против 1.067 л). Впрочем, сравнение методов очистки от различных ЗВ в разных условиях не входило в наши планы.

Для ацетона в гигиенических нормативах приведены следующие значения:

$$\text{ПДК}_{\text{м.р}} = 0.35 \text{ мг/м}^3 \text{ (ГН 2.1.6.3492-17),}$$

$\text{ПДК}_{\text{р.з}} = 200 \text{ мг/м}^3 \text{ (ГН 2.2.5.3532-18)}$ – среднесуточная,

или при переходе к единицам наших расчетов

$$\text{ПДК}_{\text{м.р}} = 6.026 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3,$$

$$\text{ПДК}_{\text{р.з}} = 3.444 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3.$$

Именно эти величины мы использовали в наших расчетах.

К сожалению, авторы работы [19] не указали, каков вес катализатора, использованного в ходе очистки воздуха в боксе именно в данном реакторе, который применялся в системе статического типа, в частности для получения зависимости, приведенной на рис. 4. Но если предположить, что этот вес примерно совпадает с указанным авторами весом в 0.5 г катализатора в реакторе другого типа, то можно попытаться оценить константу скорости реакции k_r по схеме (1) для данного случая.

Как мы уже отмечали в предыдущем подразделе, посвященном ФКО диметилсульфида, необходимые для расчета k_r величины C_{A0} , t_c и m уже рассчитаны и содержатся в табл. 1. Оставшиеся три величины либо известны ($V_b = 0.19 \text{ м}^3$), либо могут быть рассчитаны (S_c) или оценены (C_{S0}) из данных, представленных в работе [19].

Величину S_c можно оценить, используя указанное авторами работы [19] значение удельной поверхности катализатора ($340 \text{ м}^2/\text{г}$) и умножив его на предполагаемую нами массу катализатора (0.5 г). Таким образом, получаем $S_c = 170 \text{ м}^2$.

В предыдущем подразделе мы уже упоминали об адсорбционной плотности ацетона, которая определена в работе [23] и в необходимых для наших расчетов единицах равна $C_{S0} = 1.4325 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$. С помощью этих данных, а также величин, указанных в табл. 1, было рассчитано значение k_r , которое приведено в табл. 2. Напомним еще раз, что в этой таблице приведены только оценочные данные, и их сопоставление с другими данными, тоже оценочными, не было нашей целью.

Фотокаталитическое окисление некоторых органических загрязнителей

В этом подразделе статьи с помощью предложенного подхода исследуются наши собственные экспериментальные данные. Экспериментальные зависимости концентраций некоторых загрязня-

ющих веществ в воздухе в ЗП от времени в ходе их ФКО на аэрозольном катализаторе определялись нами на установке, описанной нами ранее [15]. Отметим, что аэрозольная форма катализатора наиболее эффективна при ликвидации последствий выброса ЗВ в замкнутом помещении, так как позволяет запустить процесс очистки одновременно во всех местах, куда проникает аэрозоль при наличии УФ-облучения. Именно поэтому мы уделяем ее исследованию так много внимания.

В настоящей работе, как и в [15], генерация аэрозольного облака TiO_2 происходит в результате процесса окисления водой ультрадисперсного порошка активированного металлического алюминия, присутствующего в смеси с нанопорошком диоксида титана [24, 25]. Такой способ постановки аэрозоля экономически и ситуационно эффективен, хотя, конечно, сам процесс слабо изучен и состав самого аэрозоля не исследовался. Тем не менее мы применили такой аэрозоль (обозначим его условно как $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) в качестве катализатора ФКО изопропанола, метилхлорида, тетрахлорэтилена и третбутилметилового эфира.

Не останавливаясь здесь на описании самого эксперимента (детально он описан для ФКО трихлорэтилена в [15]), сразу перейдем к представлению полученных результатов, их обработке и обсуждению. На рис. 5 показаны измеренные в ходе экспериментов кривые зависимостей C_A/C_{A0} от t для ФКО четырех вышеперечисленных ЛОС. Экспериментальные зависимости были аппроксимированы формулой (13). Значения параметров подгонки t_c и m , так же как и коэффициентов детерминации R^2 , приведены в табл. 1. Из рис. 5 и сравнения величин коэффициентов детерминации R^2 видно, что качество аппроксимации хорошее: все значения $R^2 > 0.99$.

Необходимые для проведения дальнейших расчетов значения ПДК всех изученных ЛОС, а также ссылки на нормативные документы приведены в таблице и в примечаниях к ней. С помощью величин C_{A0} , t_c и m , приведенных в табл. 1, были рассчитаны значения констант равновесия K и времен очистки $t_{\text{ПДК}_{\text{р.з}}}$ и $t_{\text{ПДК}_{\text{м.р}}}$ объема реакционного бокса от перечисленных ЛОС с помощью аэрозольного катализатора $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до уровня ПДК.

Анализ представленных в табл. 1 данных показывает некоторое отклонение поведения метилхлорида в ряду остальных ЛОС. На рис. 5 нумерация кривых 14–17 увеличивается симбатно со скоростью очистки, которую визуально можно оценить по крутизне падения кривых при увеличении времени t . В том же самом ряду ЗВ №№ 14–17 наблюдается рост константы равновесия и падение времени очистки до значений ПДК, что вполне логично. Однако, как видно из

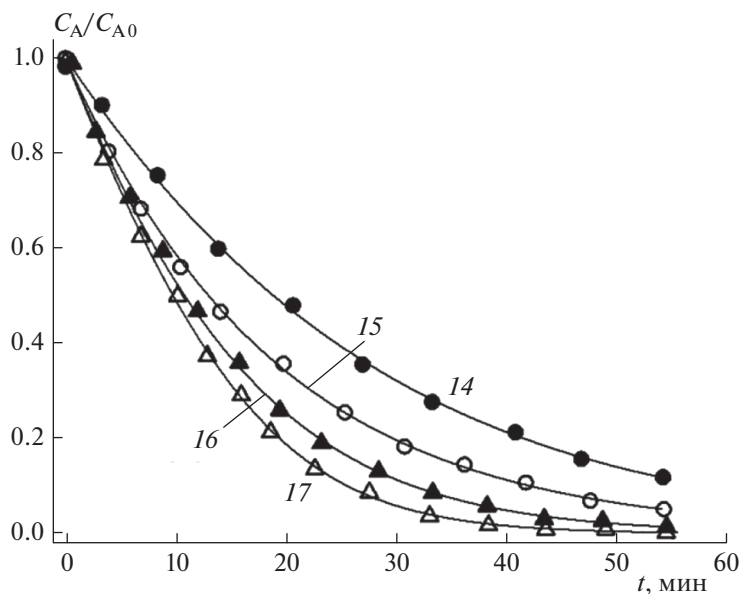


Рис. 5. Зависимости C_A/C_{A0} от t для ФКО ЛОС на аэрозольном катализаторе TiO_2/Al_2O_3 [15]. Представлены зависимости для: 14 (●) – тетрахлорэтилена, 15 (○) – метиленхлорида, 16 (▲) – третбутилметилового эфира и 17 (△) – изопранола. Кривые рассчитаны по результатам аппроксимации по формуле (13).

табл. 1, такая “симбатность” поведения не характерна для метиленхлорида (№ 15): константа равновесия ($K = 3.1321 \text{ м}^3/\text{моль}$) и время очистки до ПДК воздуха в городских и сельских поселениях ($t_{\text{ПДК,м.р}} = 97.8 \text{ мин}$) слишком малы в этом ряду. К сожалению, мы объяснения этому факту пока не нашли.

Отметим также, что времена очистки с помощью аэрозольного катализатора примерно одного порядка с временами очистки на нанесенных катализаторах, однако, как мы уже отмечали выше, аэрозольный катализатор “срабатывает” во всех точках пространства, куда он проникает, и это – его преимущество.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано решение дифференциального кинетического уравнения убыли загрязняющих веществ из воздуха в процессе их фотокаталитического окисления на поверхности гетерогенного катализатора (уравнение Ленгмюра–Хиншельвуда) и разработан новый подход к обработке на его основе экспериментальных результатов.

2. Суть предлагаемого подхода состоит в том, что вместо поиска с помощью различных приближений явной функции, описывающей зависимость концентрации ЗВ в воздухе C_A от времени t , для такого описания в качестве искусственного приема следует использовать полученную при решении уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда явную функциональную зависимость t от C_A , и

только после окончательной аппроксимации экспериментальных данных с помощью такой функции (подгонки параметров уравнения) менять местами абсциссу и ординату с целью представления результатов в более привычном виде.

3. Доказана абсолютная необходимость введения в правую часть уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда поправочного множителя S_c/V_b , отражающего отношение общей активной площади катализатора к объему замкнутого пространства (реактора, помещения), в котором проводится очистка от ЗВ.

4. Выведены формулы для расчета константы равновесия K адсорбционно-десорбционного процесса, а также константы скорости k_r гетерогенного фотокаталитического окисления (минерализации) ЗВ.

5. Выведены формулы для расчета времени, необходимого для очистки замкнутого пространства от ЗВ до уровня ПДК различных категорий гигиенических нормативов.

6. Результаты математического исследования применены для анализа экспериментальных зависимостей концентраций ЗВ в воздухе C_A от времени t , взятых из научной литературы (ацетальдегид, толуол, диметилсульфид, ацетон) и полученных в ходе нашего собственного эксперимента (тетрахлорэтилен, метиленхлорид, третбутил метиловый эфир, изопропанол).

7. Для всех изученных соединений на основе экспериментальных данных рассчитаны константы равновесия K , а также времена достиже-

ния в ходе очистки с помощью предложенных очистных систем и катализаторов уровней среднесуточной ПДК рабочей зоны и максимальной разовой ПДК в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Y., Fang L., Wyon D.P. et al. // *Build. Environ.* 2008. V. 43. P. 258; <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.06.036>
2. Gallego E., Roca X., Perales J.F., Guardino X. // *J. Environ. Sci.* 2009. V. 21. P. 333; [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62273-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62273-1)
3. Yu H., Zhang K., Rossi C. // *Indoor Built Environ.* 2007. V. 16. № 6. P. 529; <https://doi.org/10.1177/1420326X07083513>
4. Huang Y., Ho S.S.H., Lu Y. et al. // *Molecules.* 2016. V. 21. № 1. P. 56; <https://doi.org/10.3390/molecules21010056>
5. Venn A.J., Cooper M., Antoniak M. et al. // *Thorax.* 2003. V. 58. № 11. P. 955; <https://doi.org/10.1136/thorax.58.11.955>
6. Marć M., Śmiełowska M., Namieśnik J., Zabiegała B. // *Environ. Sci. Pollut. Res. Intern.* 2018. V. 25. № 3. P. 2065; <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0839-8>
7. Будович В.Л., Полотнюк Е.Б. // *Хим. безопасность.* 2019. Т. 3. № 1. С. 7; <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15000>
8. Yang C., Miao G., Pi Y. et al. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 370. P. 1128; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.232>
9. Li M., Lu B., Ke Q.-F., Guo Y.-J., Guo Y.-P. // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 333. P. 88; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.019>
10. González-García P. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 82. P. 1393; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
11. Spokas K.A., Novak J.M., Stewart C.E. et al. // *Chemosphere.* 2011. V. 85. P. 869; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.108>
12. Zhang X., Gao B., Creamer A.E., Cao C., Li Y. // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 338. P. 102; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>
13. Zhang Z., Chen J., Gao Y. et al. // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 185. P. 266; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.037>
14. Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J.J., Zhao R. // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43. P. 2229; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034>
15. Кумпаненко И.В., Рошин А.В., Иванова Н.А. и др. // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 2. С. 25.
16. Davis M.E., Davis R.J. // *Heterogeneous Catalysis.* N.Y.: Dover Publications, Inc. Mineola, 2012. P. 148.
17. Hagen J. // *Industrial Catalysis: A Practical Approach.* 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015. P. 105; <https://doi.org/10.1002/9783527684625.ch5>
18. González-García N., Ayllón J.A., Doménech X., Peral J. // *Appl. Catal., B.* 2004. V. 52. № 1. P. 69; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.03.016>
19. Vorontsov A.V., Savinova E.N., Barannik G.B., Troitsky V.N., Parmon V.N. // *Catal. Today.* 1997. V. 39. № 3. P. 207; [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00102-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00102-8)
20. Weon S., Choi J., Park T., Choi W. // *Appl. Catal., B.* 2017. V. 205. P. 386; <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.048>
21. Weon S., Choi W. // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. № 5. P. 2556; <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05418>
22. Roy P., Berger S., Schmuki P. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2011. V. 50. № 13. P. 2904; <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
23. Alberici R.M., Jardim W.F. // *Appl. Catal., B.* 1997. V. 14. № 1–2. P. 55; [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00012-X)
24. Кумпаненко И.В., Рошин А.В.,Bloшенко А.В. и др. // *Хим. физика.* 2015. Т. 34. № 7. С. 69; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15070080>
25. Мазалов Ю.А., Кумпаненко И.В., Рошин А.В. и др. Способ получения аэрозоля и аэрозольный генератор. Патент РФ 2254314 // Б.И. 2005. № 17; <http://www.fips.ru>