



(51) МПК  
**B01D53/34** (2006.01)  
**B01F3/06** (2006.01)  
**B01J21/06** (2006.01)  
**A61L9/14** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 09.03.2016 - прекратил действие, но может быть восстановлен  
Пошлина: учтена за 4 год с 18.02.2013 по 17.02.2014

(21), (22) Заявка: **2010105777/05**, **17.02.2010**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**17.02.2010**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **17.02.2010**

(43) Дата публикации заявки: **27.08.2011**

(45) Опубликовано: [20.05.2012](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2151632 C1**, **27.06.2000**. **RU 2259866 C1**, **10.09.2005**. **RU 48815 U1**, **10.11.2005**. **RU 2276614 C1**, **20.05.2006**. **US 4966665 A**, **30.10.1990**. **MD 3558 F1**, **30.04.2008**. **CN 101293166 A**, **29.10.2008**. **CN 1616752 A**, **18.05.2005**. **CN 2733220 Y**, **12.10.2005**.

Адрес для переписки:

**634050**, г.Томск, пр. Ленина, 36, НИИ ПММ ТГУ, Е.В. Архиповой

(72) Автор(ы):

**Ворожцов Александр Борисович (RU)**,  
**Архипов Владимир Афанасьевич (RU)**,  
**Воронцов Александр Валерьевич (RU)**,  
**Пармон Валентин Николаевич (RU)**,  
**Комаров Виталий Федорович (RU)**,  
**Сакович Геннадий Викторович (RU)**,  
**Осипков Валерий Николаевич (RU)**,  
**Бесов Алексей Сергеевич (RU)**,  
**Жарков Александр Сергеевич (RU)**,  
**Жуков Александр Степанович (RU)**

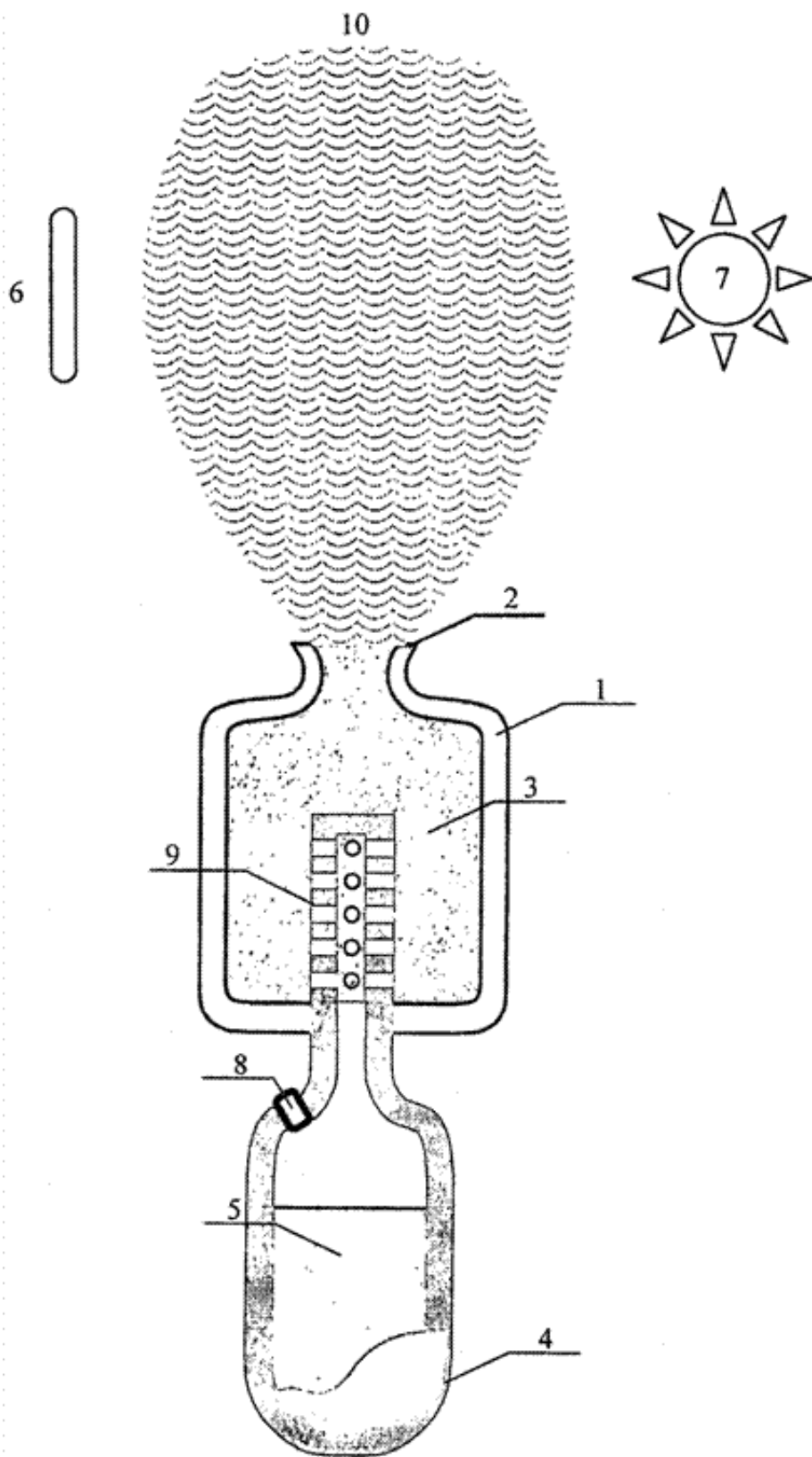
(73) Патентообладатель(и):

**Общество с ограниченной ответственностью "СибТермоХим" (RU)**,  
**Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (RU)**,  
**Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (RU)**

## (54) СПОСОБ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОЗДУХА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области фотокаталитической очистки воздуха и может быть использовано на предприятиях химической и других отраслей промышленности, а также при ликвидации последствий террористических актов. Проводят очистку и обеззараживание воздуха окислением с использованием фотокатализатора на основе диоксида титана и источника ультрафиолетового излучения. В качестве катализатора используют аэрозольное облако 10 нанопорошка диоксида титана 3, который аэрируют и распыляют из предварительно заполненного контейнера 1 продуктами сгорания газогенератора 4 с зарядом низкотемпературного твердого топлива 5. Источники излучения 6 и 7 располагают равномерно по периферии аэрозольного облака 10. Изобретение позволяет очищать и обеззараживать воздух от опасных химических и биологических газов непосредственно в месте их локализации. 1 з.п. ф-лы, 6 ил., 1 пр.



Фиг. 2

Изобретение относится к области фотокаталитической очистки атмосферного воздуха различными устройствами, использующими принцип окисления органических и неорганических веществ, адсорбированных на поверхности фотокатализатора под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны меньше 400 нм. Изобретение может быть использовано для нейтрализации токсичных газов, образующихся при техногенных катастрофах и авариях на предприятиях химической и других отраслей промышленности, а также в результате террористических актов с применением отравляющих веществ.

Фотохимические реакции, инициируемые действием светового излучения, хорошо известны и нашли широкое применение, в частности, для обеззараживания больничных помещений. Известно, что диоксид титана  $TiO_2$  в кристаллической модификации анатаз демонстрирует превосходные фотокаталитические свойства, которые обеспечивают способность к разрушению различных вредных веществ. В ходе фотокатализа, вызванного радиацией ультрафиолетовой лампы с длиной волны  $\lambda < 400$  нм, различные органические вещества окисляются, а вирусы и бактерии разрушаются. Различные области применения фотокаталитических методов очистки газов рассмотрены в работах [1, 2].

Физической основой такого фотогенерированного гетерогенного катализа является характерная для ряда оксидов металлов ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ) ширина запрещенной зоны  $E_g \leq 3.5$  эВ, когда энергия светового излучения с длиной волны  $\lambda > 300$  нм достаточна для переброски электрона из валентной зоны в зону проводимости с последующим его участием в фотохимическом процессе адсорбированных катализатором веществ.

Известен целый ряд способов и устройств очистки и обеззараживания воздуха с использованием фотокаталитических фильтров на основе анатазной модификации диоксида титана. В патенте [3] предложен способ очистки газов, в том числе воздуха, окислением с использованием фотокатализатора на основе диоксида титана, нанесенного на керамические носители. При этом исходную газовую смесь, содержащую окисляемые вредные вещества, насыщают парами перекиси водорода и прокачивают с помощью вентилятора через пластину с фотокатализатором. В патенте [4] предложено несколько вариантов устройств для очистки и обеззараживания воздуха, включающих последовательный набор адсорбционных, электростатических и фотокаталитических фильтров, изготовленных из сетчатого пористого носителя в форме пластины или трубы.

Наиболее близким по технической сущности является способ фотокаталитической очистки газов и воздуха, по которому очистку осуществляют в присутствии фотокатализатора, который представляет собой диоксид титана анатазной модификации, нанесенный на пористый носитель, выполненный в форме трубы, пластины, полусферы и т.д. [5].

Недостатками известного способа являются сравнительно небольшая скорость очистки, быстрое падение активности фотокатализаторов при разложении ароматических и гетероатомных органических соединений, необходимость использования достаточно мощного источника электроэнергии при прокачке вентилятором больших объемов воздуха через фотокаталитические фильтры.

Задачей изобретения является разработка более эффективного способа фотокаталитической очистки и обеззараживания воздуха от опасных химических и биологических газов непосредственно в месте их локализации.

Поставленная задача достигается тем, что разработан способ очистки и обеззараживания воздуха окислением с использованием фотокатализатора на основе диоксида титана и источника ультрафиолетового излучения, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют аэрозольное облако нанопорошка диоксида титана, который аэрируют и распыляют продуктами сгорания газогенератора с зарядом низкотемпературного твердого топлива из предварительно заполненного контейнера, и используют не менее трех источников излучения, которые располагают равномерно по периферии аэрозольного облака. В качестве источников излучения используют ультрафиолетовые лампы и/или пиротехнические заряды.

Полученный положительный эффект связан со следующими факторами.

1. Скорость гетерогенно катализированных фотохимических реакций определяется следующей зависимостью:

$$W = S \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} J(\lambda) E(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где  $S$  - площадь геометрической поверхности катализатора, вовлеченного в процесс;

$J(\lambda)$  - спектральная плотность потока падающего излучения;

$E(\lambda)$  - доля поглощенного излучения, определяемого природой и качеством катализатора;

$\Phi(\lambda)$  - квантовый выход данной реакции для данного катализатора;

$\lambda_{\min}, \lambda_{\max}$  - диапазон длин волн падающего излучения.

Из уравнения (1) следует, что факторами, управляющими скоростью реакций, являются выбор катализатора и обеспечение его высокой дисперсности. Как известно, максимальной дисперсностью обладают нанопорошки с размером частиц менее 100 нм. Удельная поверхность порошков с частицами сферической формы определяется формулой

$$S_{yx} = \frac{6}{\rho \cdot D_{32}}, \quad (2)$$

где  $\rho$  - плотность материала частиц;

$D_{32}$  - средний объемно-поверхностный диаметр частиц.

На Фиг.1 приведен график зависимости удельной поверхности порошка диоксида титана с плотностью  $\rho = 3840 \text{ кг/м}^3$  от среднего размера частиц. Как следует из (2) и приведенного графика, величина  $S_{уд}$  резко возрастает с уменьшением размеров частиц. Нанодисперсный диоксид титана с удельной поверхностью  $S_{уд} \sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$  может быть получен, в частности, детонационным методом [6].

Наноразмерное состояние твердого вещества обладает повышенной энтальпией образования [7], прирост которой можно выразить как

$$\Delta H = \int_S \sigma dS, \quad (3)$$

где  $\sigma$  - поверхностная энергия кристалла.

Это замороженное метастабильное состояние соответствует температуре  $T$ , превышающей температуру окружающей среды. Если учесть, что концентрация носителей в фотопроводнике соответствует распределению Больцмана

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (4)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана;

$T$  - термодинамическая температура;

$n_0$  - концентрация носителей в той точке пространства, где величина  $E_g$  условно принята равной нулю,

то есть основание ожидать повышенной каталитической активности катализаторов в наноразмерном состоянии для рассмотренных фотокаталитических процессов.

2. Использование фотокатализатора в виде аэрозольного облака позволяет кратно увеличить (по сравнению с пористым фильтром, например) суммарную поверхность частиц, что в соответствии с уравнением (1) приведет к кратному увеличению скорости реакции.

Кроме того, использование аэрозольного облака из наночастиц диоксида титана обеспечивает его длительное существование, поскольку скорость гравитационного осаждения частиц незначительна. Скорость осаждения частиц в стоковом режиме определяется формулой [8]

$$v = \frac{(\rho - \rho_v) D^2}{18\mu} g, \quad (5)$$

где  $\rho_v = 1.205 \text{ кг/м}^3$  - плотность воздуха;

$D$  - диаметр частиц;

$\mu = 1.808 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$  - коэффициент динамической вязкости воздуха;

g - ускорение свободного падения.

Физические характеристики диоксида титана и воздуха взяты из справочника [9]. Зависимость времени осаждения частиц диоксида титана в аэрозольном облаке высотой  $h=10$  м от их размера рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{18\eta h}{(\rho - \rho_a)D^2g} \quad (6)$$

Как следует из (6), время осаждения частиц резко возрастает с уменьшением их размеров.

3. Использование аэрации и распыливания частиц диоксида титана продуктами сгорания газогенератора с зарядом низкотемпературного твердого топлива позволяет создать компактные автономные системы очистки воздуха, не требующие дополнительных источников электропитания и громоздких баллонов со сжатым воздухом.

Пример выполнения изобретения

Вариант возможной конструкции фотокаталитического очистителя воздуха представлен на Фиг.2. Данное устройство состоит из контейнера 1 с сопловым блоком 2, заполненного нанопорошком диоксида титана 3, газогенератора 4 с зарядом низкотемпературного твердого топлива 5 и источников излучения - ультрафиолетовых ламп 6 и/или пиротехнических зарядов 7.

Принцип действия данного устройства состоит в следующем. Очиститель воздуха доставляют в зону заражения, в которой локализованы токсичные газы. После срабатывания воспламенителя 8 происходит зажигание и горение низкотемпературного твердого топлива 5. Продукты сгорания поступают из газогенератора 4 в контейнер 1 через перфорированный патрубок 9. При этом происходит аэрация порошка диоксида титана 3, истечение образующейся газовой взвеси через сопловой блок 2 и формирование аэрозольного облака 10. В процессе медленного гравитационного осаждения частиц диоксида титана в поле ультрафиолетового излучения ультрафиолетовой лампы 6 и/или пиротехнического заряда 7 происходит очистка и обеззараживание воздуха за счет протекающих фотокаталитических реакций.

Сущность изобретения демонстрируется на примере фотокаталитической дезактивации паров имитаторов отравляющих веществ пониженной токсичности, содержащих те же группы атомов и имеющих характеристики, подобные реальным отравляющим веществам. В качестве имитаторов использовались ацетон и диметилметилфосфонат (ДММФ).

Блок-схема проведения эксперимента приведена на Фиг.3. В герметичную камеру 11 объемом  $3.3 \text{ м}^3$  с вентилятором 12 для перемешивания воздуха помещался газогенератор 4, в качестве которого использовался модуль порошкового пожаротушения (МПП) [11] с зарядом низкотемпературного твердого топлива. МПП заряжался порошком диоксида титана и использовался для генерации аэрозольного облака 10. На магнитную мешалку 13 с подогревом через пробоотборник вводилось 2 мл ацетона или ДММФ, которые испарялись и равномерно распределялись по объему камеры 11 с помощью вентилятора 12. После установления стационарной концентрации паров ацетона или ДММФ инициировался МПП и начинался процесс генерации аэрозольного облака  $\text{TiO}_2$ . Динамика развития аэрозольного облака показана на фотографиях Фиг.4. В камере 11 размещались три ультрафиолетовые лампы 6 общей мощностью 108 Вт. Концентрация паров ацетона или ДММФ в камере 11 контролировалась инфракрасным спектрометром Vektor-22 фирмы Bruker с многопроходной газовой ячейкой 14 объемом 0.7 л. Исследуемый воздух поступал в нее по силиконовым трубкам диаметром 8 мм через воздушный фильтр 15 и вентили 16 под действием разрежения, создаваемого насосом 17. Контроль и управление ходом экспериментов осуществлялись с помощью компьютера 18.

Динамика уменьшения концентрации паров имитаторов отравляющих веществ в камере 11 представлена на Фиг.5, 6. На Фиг.5,а приведена динамика изменения концентрации паров ацетона  $C$  в ppm (миллиграмм паров на килограмм воздуха) при создании в момент времени  $t_1$  аэрозольного облака  $\text{TiO}_2$ . При этом концентрация паров снижается от  $C_0 \sim 250$  ppm до  $C_k \sim 180$  ppm за счет адсорбции паров ацетона на частицах порошка диоксида титана. При совместном влиянии ультрафиолетового излучения и фотокаталитических реакций при одновременном включении источников излучения и генерации аэрозоля в момент времени  $t_1$ , концентрация паров ацетона снижается практически до нуля (Фиг.5,б).

Аналогичные результаты получены при очистке воздуха от паров ДММФ (Фиг.6). На Фиг.6,а показана динамика снижения концентрации паров ДММФ за счет адсорбции на частицах  $\text{TiO}_2$  в аэрозольном облаке (без включения ультрафиолетовых ламп). При этом за время  $\sim 150$  мин исходная концентрация паров  $C_0 \sim 40$  ppm снижается до  $C_k \sim 20$  ppm. При включении ультрафиолетовых ламп концентрация паров ДММФ снижается практически до нуля (Фиг.6,б).

Таким образом, как видно из приведенных примеров, предлагаемый способ позволяет значительно увеличить эффективность фотокаталитической очистки и обеззараживания воздуха и может найти применение в новых автономных устройствах фотокаталитической очистки газов.

Литература

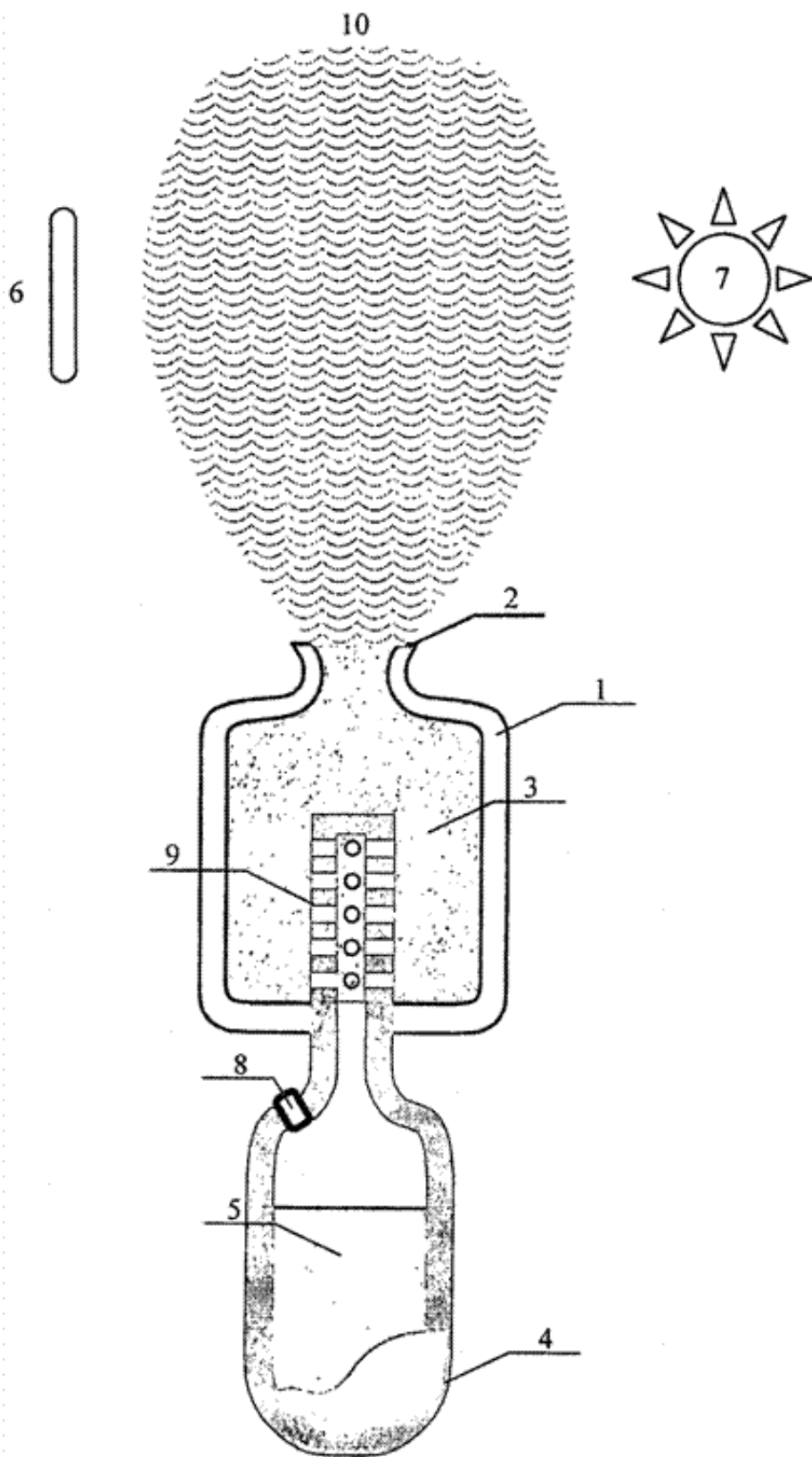
1. Ollis D.F., Al-Ekabi H. Photocatalysis Purification and Treatment of Water and Air. - Elsevier, 1993.
2. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Application. - Bkc. Inc., 1999.
3. Пат. РФ № 2259866, B01D 53/86, B01J 21/06, 10.09.2005 г.
4. Пат. РФ № 48815, B01J 19/10, B01D 53/86, 10.11.2005 г.
5. Пат. РФ № 2151632, B01D 53/86, B01J 21/06, 27.06.2000 г.
6. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Сверхтвердые материалы. - 2001. - № 3. - С.3-18.
7. Сакович Г.В., Комаров В.Ф. Материалы Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы». - Черноголовка, 2002. - С.13-14.
8. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. - М.: Изд-во АН СССР, 1955.
9. Физические величины: Справочник / А.П.Бабичев, Н.А.Бабушкина, А.М.Братковский и др. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 1232 с.
10. Пат. РФ № 2276614, A62C 3/00, A62C 35/00, 10.01.2008.

#### Формула изобретения

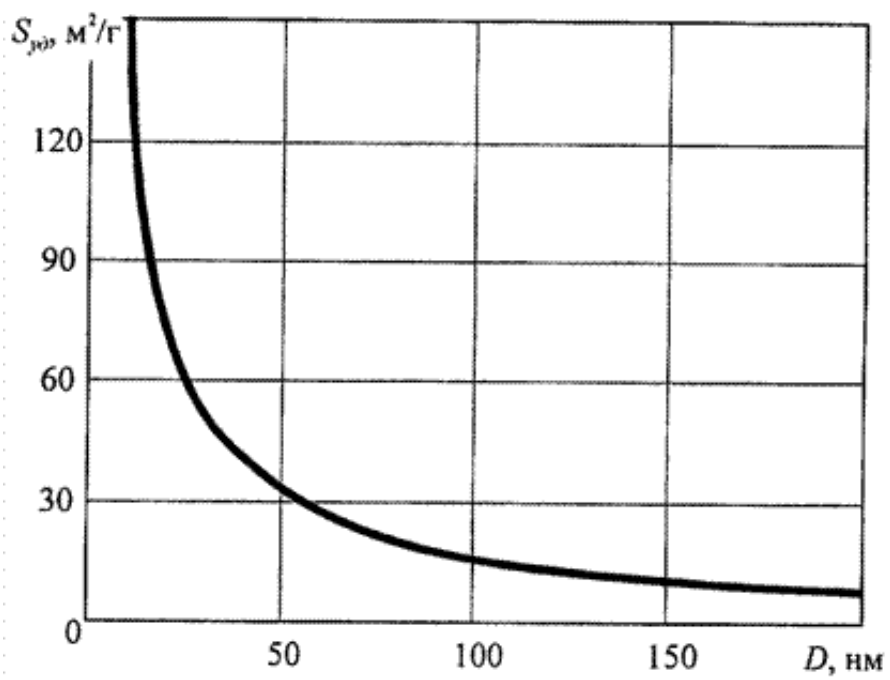
1. Способ очистки и обеззараживания воздуха окислением с использованием фотокатализатора на основе диоксида титана и источника ультрафиолетового излучения, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют аэрозольное облако нанопорошка диоксида титана, который аэрируют и распыляют из предварительно заполненного контейнера продуктами сгорания газогенератора с зарядом низкотемпературного твердого топлива, и используют не менее трех источников излучения, которые располагают равномерно по периферии аэрозольного облака.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве источников излучения используют ультрафиолетовые лампы и/или пиротехнические заряды.

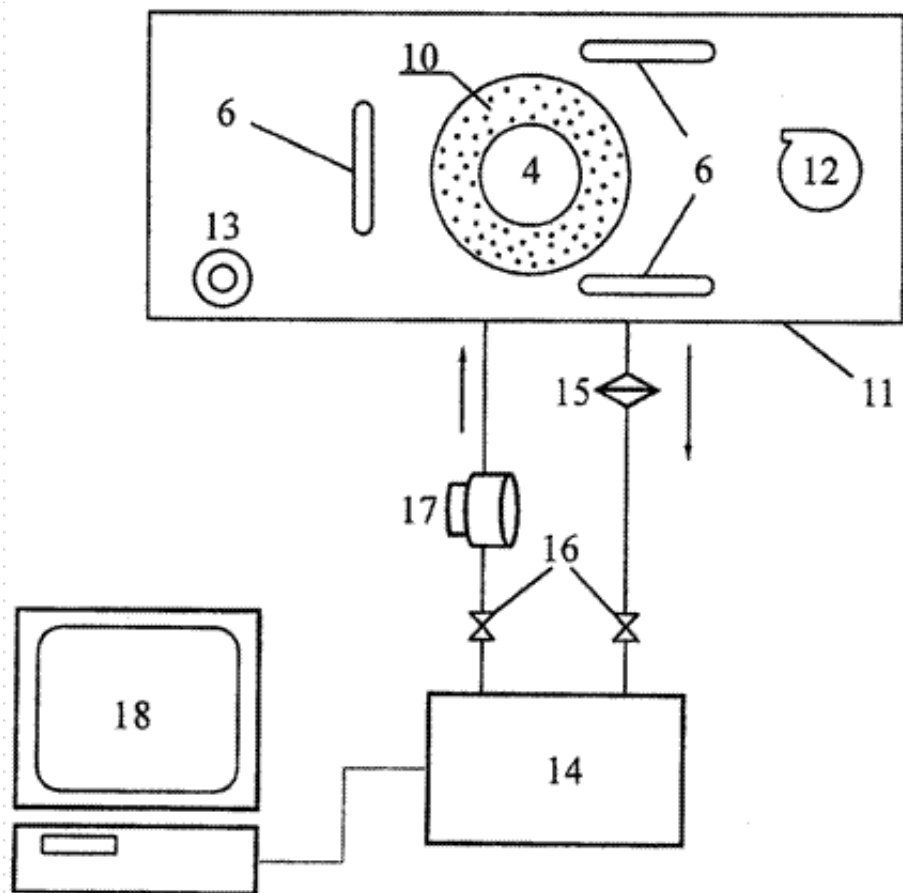
#### РИСУНКИ



Фиг. 2

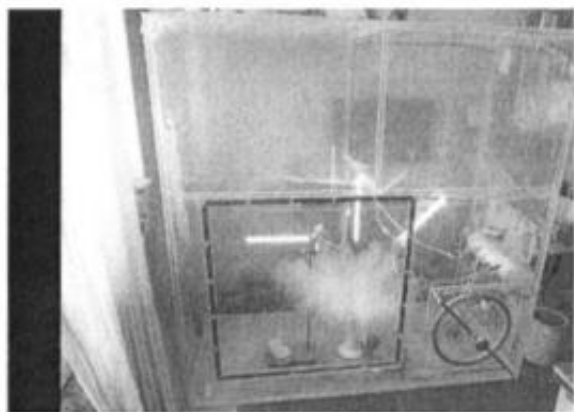


Фиг. 1



Фиг. 3





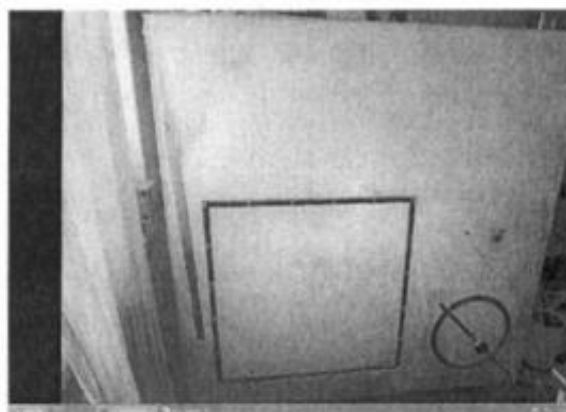
$t \approx 30 \text{ мс}$



$t \approx 65 \text{ мс}$



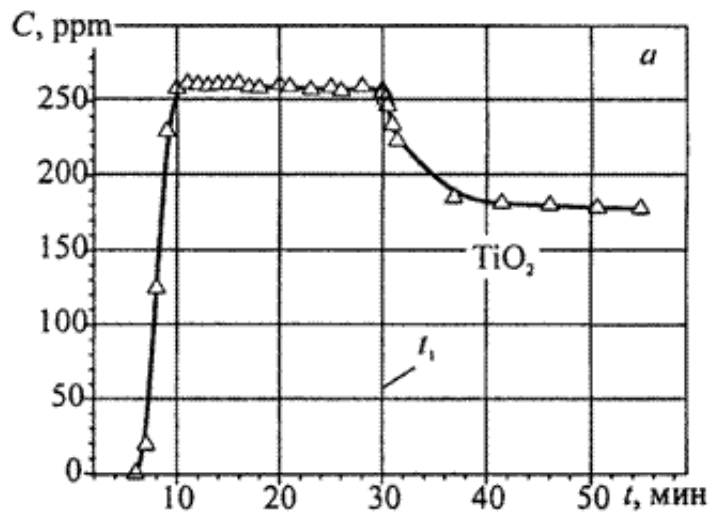
$t \approx 130 \text{ мс}$



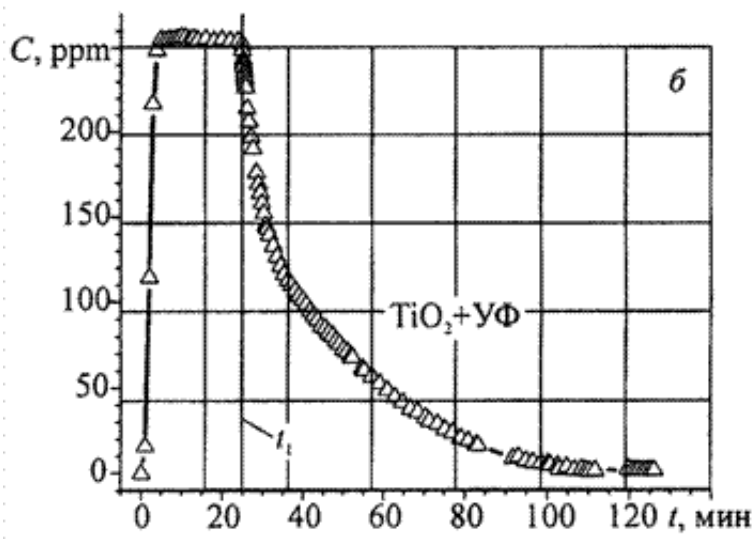
$t \approx 1 \text{ с}$

Фиг. 4

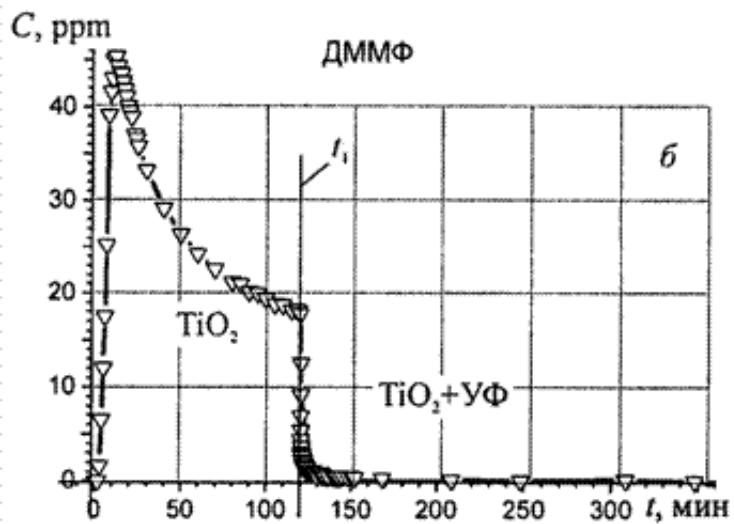
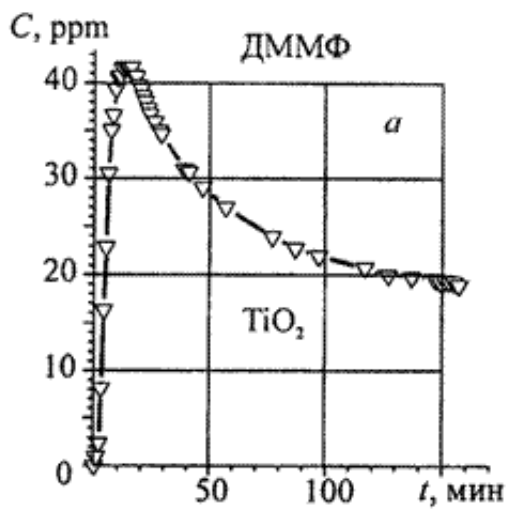
Ацетон



Ацетон



Фиг. 5



Фиг. 6

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: 18.02.2014

Дата публикации: [10.11.2014](#)