

Standardní testy fotokatalytické účinnosti odstraňování polutantů v rámci certifikačního programu ČSAF

Michal Baudys



Ústav anorganické technologie
VŠCHT PRAHA

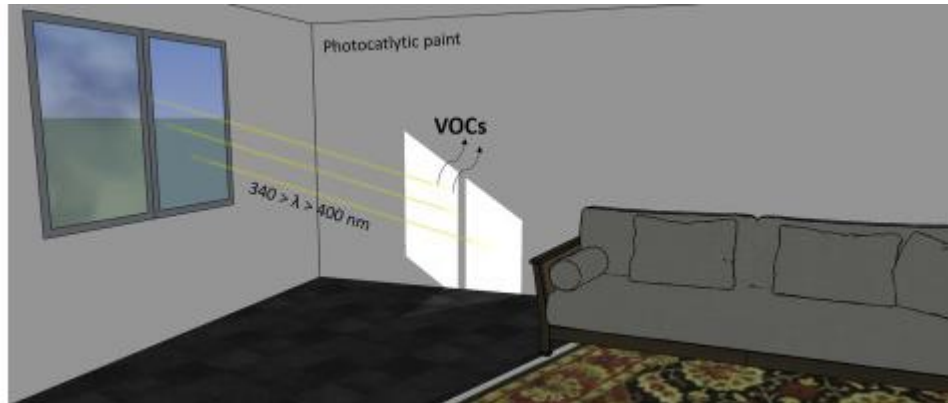


TECHNOPARK
KRALUPY

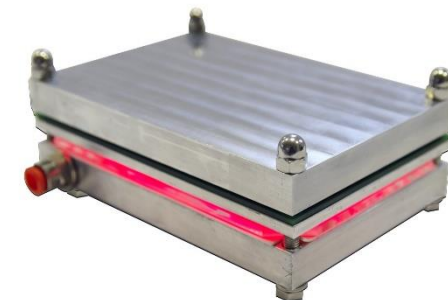
Úvod

- fotokatalýza na TiO_2 představuje slibnou metodu pro odstraňování znečišťujících látek z životního prostředí

- Čištění vzduchu

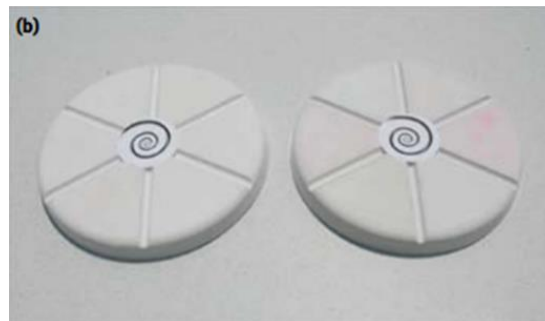
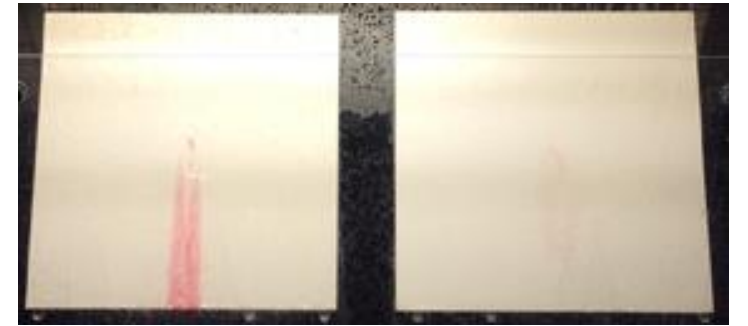
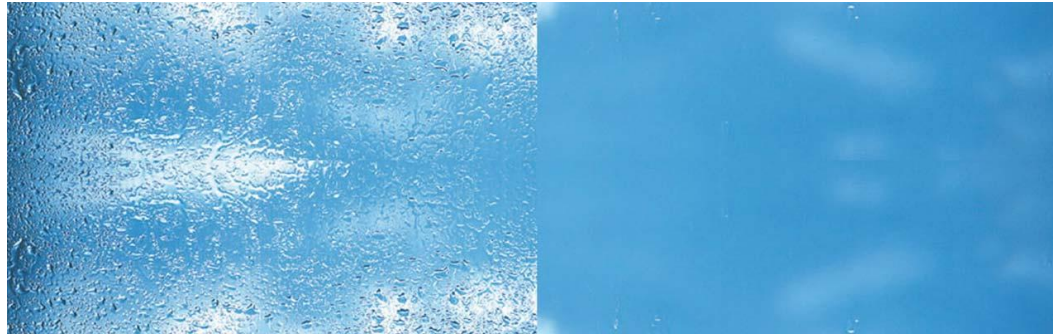


- Čištění vody



Úvod

- fotokatalýza na TiO_2 představuje slibnou metodu pro odstraňování znečišťujících látek z životního prostředí
- Samočistící povrchy



Laboratoř fotokatalytických materiálů a procesů – Technopark Kralupy VŠCHT Praha

- Odloučené vědecké pracoviště zaměřené na aplikovaný výzkum v oblasti:
- Fotokatalytických materiálů a technologií
- Korozního inženýrství
- Materiálů na bázi silikátů
- Polymerních materiálů



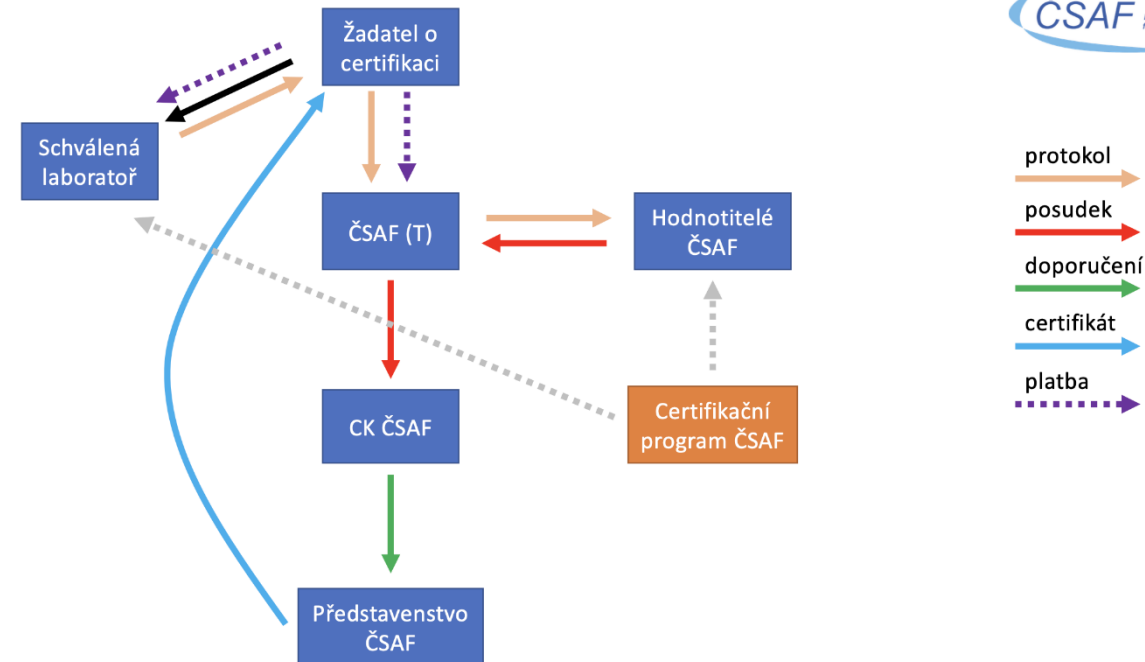
Laboratoř fotokatalytických materiálů a technologií

- Úzká spolupráce s Ústavem anorganické technologie VŠCHT Praha
- **Testování fotokatalytických materiálů a zařízení:**
- **Vývoj fotokatalytických materiálů:**
 - *2022-2023 Podhledové moduly pro čištění vzduchu s fotokatalytickou a antimikrobiální funkcí (prototypové zařízení)*
 - *2019–2022: Fotokatalytická rekuperační jednotka (funkční vzorek)*
 - *2016–2019: Fotokatalytické panely z pěnové keramiky (prototypové zařízení)*
 - 2016–2019: Fotokatalyticky aktivní tapety (prototyp)

Certifikační program ČSAF

- Cílem ČSAF je vytvořit pravidla a postupy zaručující, že produkt má deklarované vlastnosti, prokazatelnou a stabilní účinnost po dobu použitelnosti, že splňuje technické normy i technické předpisy a jeho používání neohrožuje ani zdraví, ani životní prostředí.
- Samotná ČSAF produkty z důvodu nestrannosti netestuje – to provádějí laboratoře a univerzity v ČR.
- Protokoly od laboratoří jsou následně posouzeny hodnotiteli (nezávislí vědečtí pracovníci), čímž je zajištěna maximální odbornost a nestrannost celého procesu.

Certifikační proces ČSAF



Testování fotokatalytické účinnosti odstranění polutantů z plynné fáze – certifikační program ČSAF

Vhodné pro materiály typu: nátěry keramika, beton

produkt	vlastnost	Norma	kritérium hodnocení účinnosti		poznámka
			V souladu	Vynikající	
	čištění vzduchu od NOx	ISO 22197-1:2007	0,5 µmol/5 h	>5 µmol /5 h	Měření dle normy
	čištění vzduchu od VOC – toluen	ISO 22197-2:2011	>0,20 µmol/h	>1 µmol/h	Měření dle normy
	čištění vzduchu od VOC – acetaldehyd	ISO 22197-3:2012	>0,20 µmol/h	>1 µmol/h	Měření dle normy
	čištění vzduchu od VOC – formaldehyd	ISO 22197-4:2013	>0,20 µmol/h	>1 µmol/h	Měření dle normy

Vhodné pro testování čističek vzduchu

čističky vzduchu	Hodnocení účinnosti odbourání čtyř VOC (acetaldehyd, aceton, toluen, heptan (nebo hexan)). Počáteční koncentrace každé VOC je 1 ppm. Měření uvolněného CO ₂ .	CEN 16846-1:2017	Odstranění minimálně 90 % všech VOC za 24 h pro deklarovaný objem vzduchu	Odstranění minimálně 90 % všech VOC za 4 h pro deklarovaný objem vzduchu	Měření dle normy
------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------	---------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------	------------------

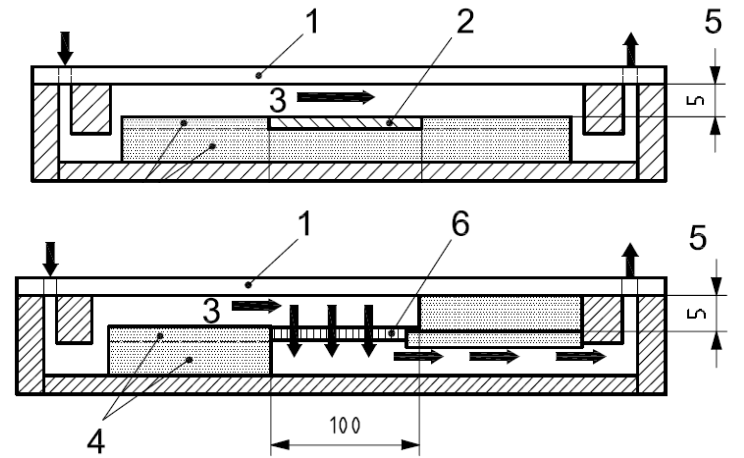
Testování dle ISO 22197

metoda	ISO 22197-1	ISO 22197-2	ISO 22197-3	ISO 22197-4
polutant	NO	acetaldehyd	toluen	formaldehyd
počáteční koncentrace (ppm)	1	5	5	1
celkový průtok (dm ³ /min)	3	1	0,5	3
intenzita UV záření (mW/cm ²)	1	1	1	1
doba testu (hours)	5	3	3	3
analýza	chemiluminiscenční analyzátor	GC	GC	GC

společné parametry:

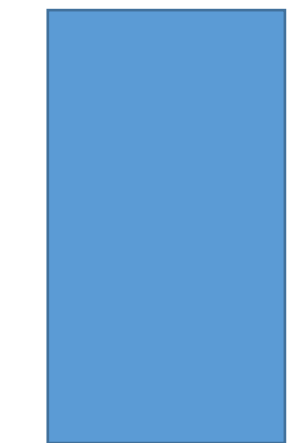
- ✓ geometrie fotoreaktoru
- ✓ UV zdroj BL popř. BLB (351 nm)
- ✓ intenzita UV 1mW/cm²
- ✓ Vlhkost testovacího plynu 50%

Požadavky na vzorky 10x5x1.5 cm



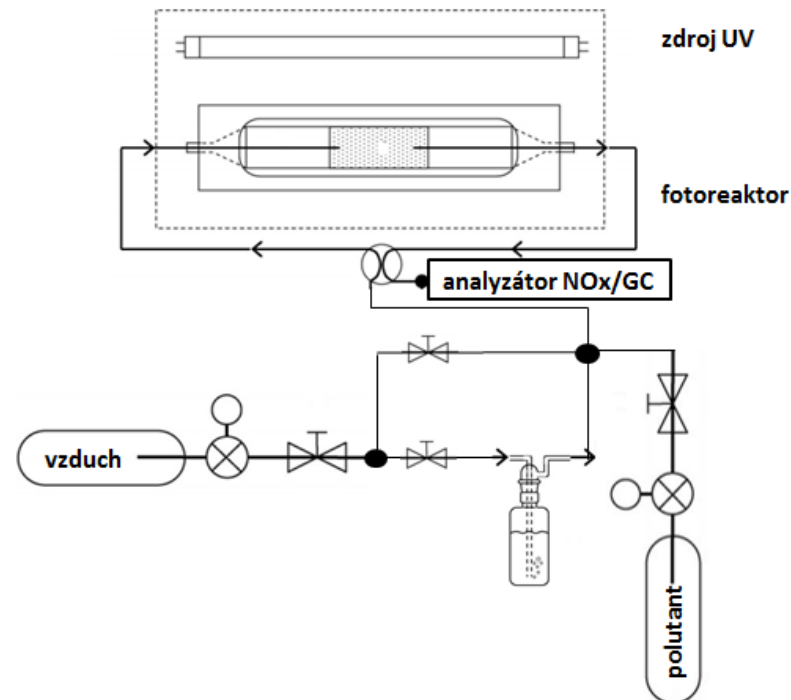
Požadavky na vzorek:

5 cm

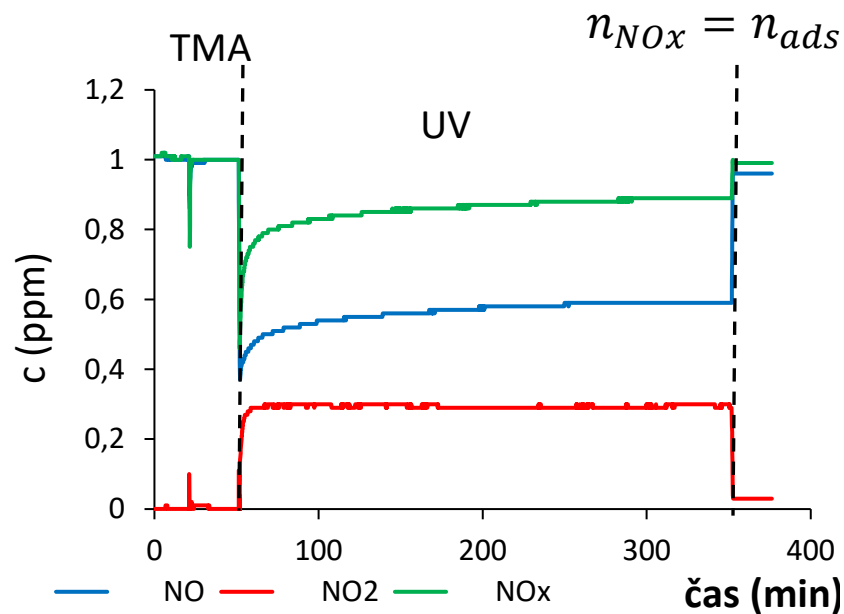
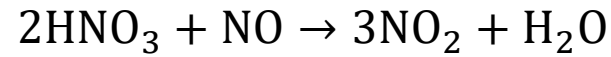
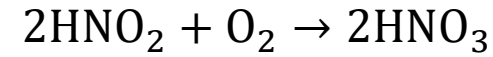
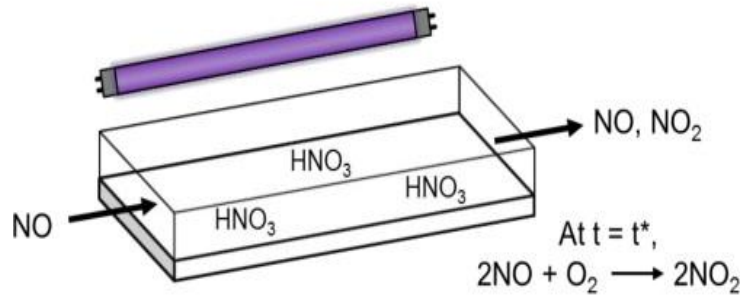


10 cm

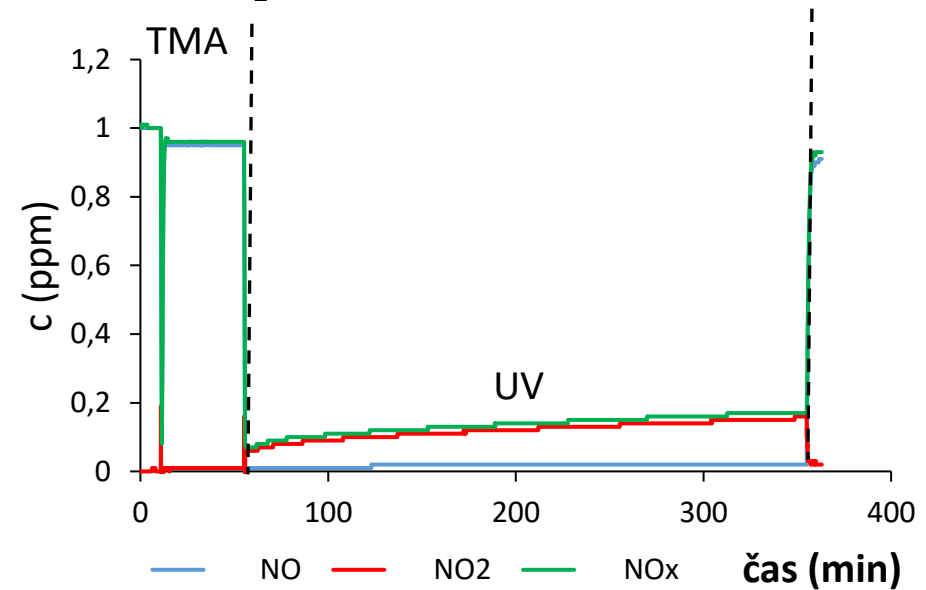
tloušťka max. 1.5 cm



Odstraňování NOx ISO (22197-1)



n NO	18 mikromol
n NO ₂	12 mikromol
n NO _x	6 mikromol

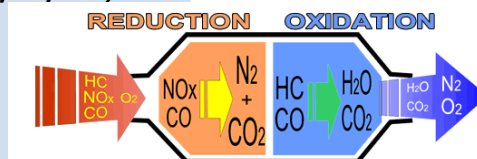


n NO	37 mikromol
n NO ₂	5 mikromol
n NO _x	32 mikromol

Emise NOx

- Souhrnné označení pro směs NO a NO₂

Zdroje NOx	Způsoby odstranění
Vysokoteplotní spalovací procesy (dochází k reakci mezi O ₂ a N ₂) za vysokých teplot 1600 °C, popř. dochází k uvolňování dusíkatých látek v palivu	Snížení teploty hoření, snížení doby zdržení v horké zóně, podstechiometrické množství kyslíku, nástřiky roztoku močoviny či NH ₃ do horké zóny
Výroba kyseliny dusičné	Selektivní katalytická redukce $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 = 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ Totální redukce $4\text{NO} + \text{CH}_4 = 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_2 + \text{CH}_4 = \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Automobilová doprava	Automobilový katalyzátor $\text{C}_m\text{H}_n + 2(m + n/4) \text{NO} \rightarrow m \text{CO}_2 + n/2 \text{H}_2\text{O} + (m+n/4) \text{N}_2$ $\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{N}_2$ Nástřik redukčního činidla – močoviny Ad Blue



Emise NOx

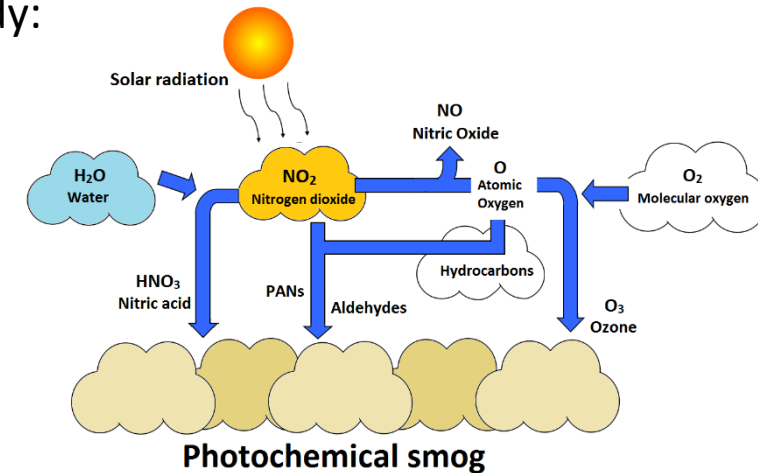
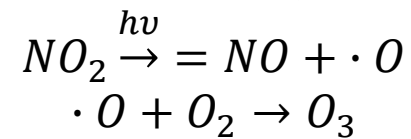
- Počáteční koncentrace 1 ppm značně vzdálená od reálných hodnot znečištění NOx



Environmentální dopady:

- kyselé deště

- Fotochemický smog



- Vzniká v městských oblastech působení slunečního záření na některé druhy exhalací
- Dochází k řadě reakcí mezi NO a VOC za vzniku směsi ozonu, HNO₃, alkylnitráty, aldehydy

Vliv podkladu:

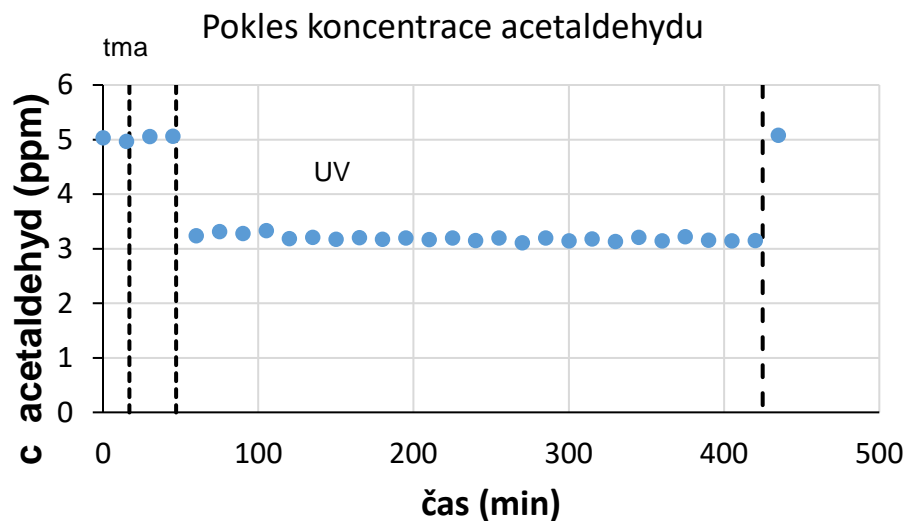
- akumulace filmu HNO₃ na povrchu $2HNO_3 + NO \rightarrow 3NO_2 + H_2O$
- může dojít ke vzniku pseudostacionárního stavu rychlost odstranění NO je dáno rychlostní vzniku NO₂ [1]



Alkalický podklad, neutralizace HNO₃

¹Mills A et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 237(2012) 7-23.

Odstraňování acetaldehydu dle ISO (22197-2)



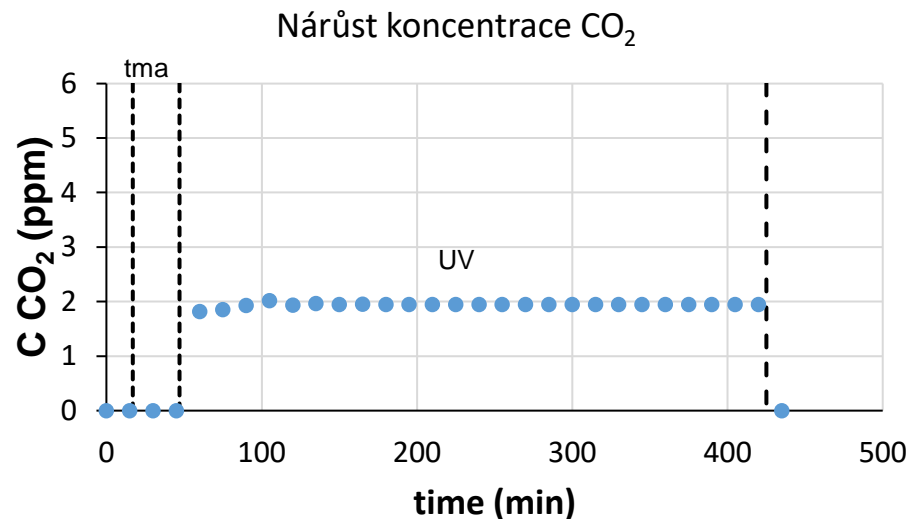
konverze 37%

$$n_A = R_A \frac{\phi_{A0} f \cdot 1,016 \cdot 60}{100 \cdot 22,4}$$

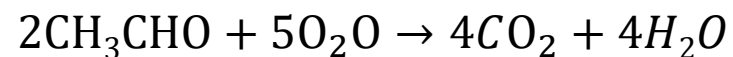
→ odbourané množství acetaldehydu
v poslední hodině testu

$$R_A = 100 \cdot \frac{\phi_{A0} - \phi}{\phi_{A0}}$$

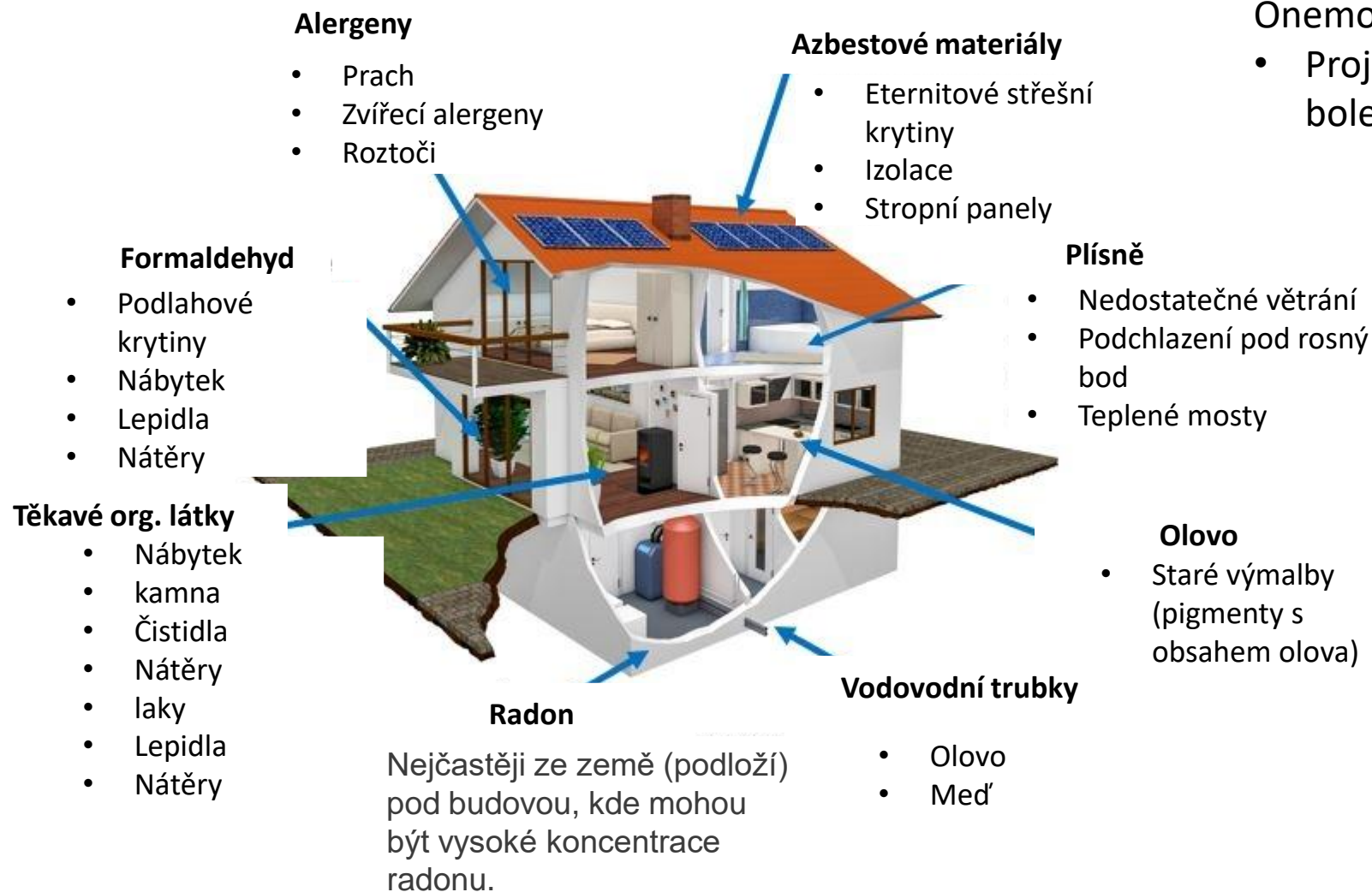
→ konverze acetaldehydu



Mineralizace 20 %



Syndrom nezdravých budov



Onemocnění spojené s expozicí v interiéru

- Projevy: řada nespecifických projevů, bolest hlavy, zvracení, nevolnost, únava

Syndrom nezdravých budov

Příloha č. 2 k vyhlášce č. 6/2003 Sb.

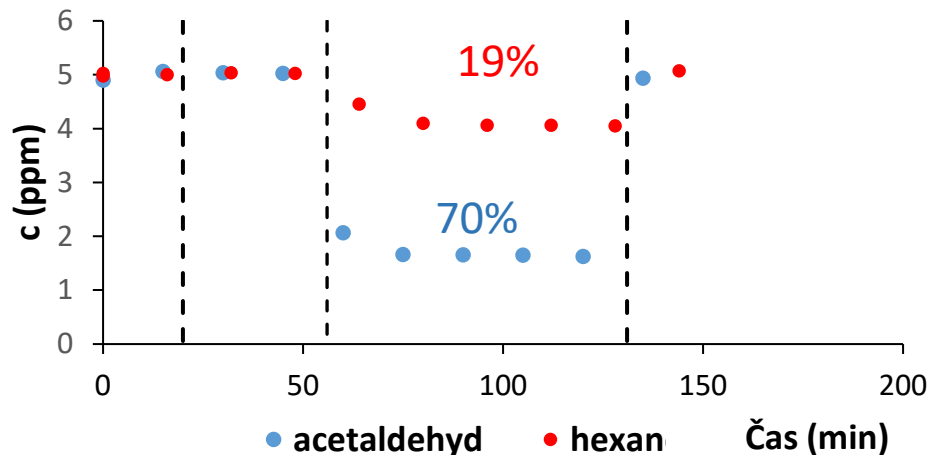
Limitní koncentrace chemických ukazatelů ve vnitřním prostředí staveb

Ukazatelé	jednotka	limit ⁴⁾
oxid dusičitý	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100
frakce prachu PM10 ¹⁾	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	150
frakce prachu PM2,5 ²⁾	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	80
oxid uhelnatý	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	5000
ozón	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100
azbestová a minerální vlákna ³⁾	počet vláken $\cdot\text{m}^{-3}$	1000
amoniak	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	200
benzen	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	7
toluen	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	300 → 80 ppb
suma xylenu	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	200
styren	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	40
etylbenzen	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	200
formaldehyd	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	60 → 49 ppb
trichloretylen	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	150
tetrachloretylen	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	150

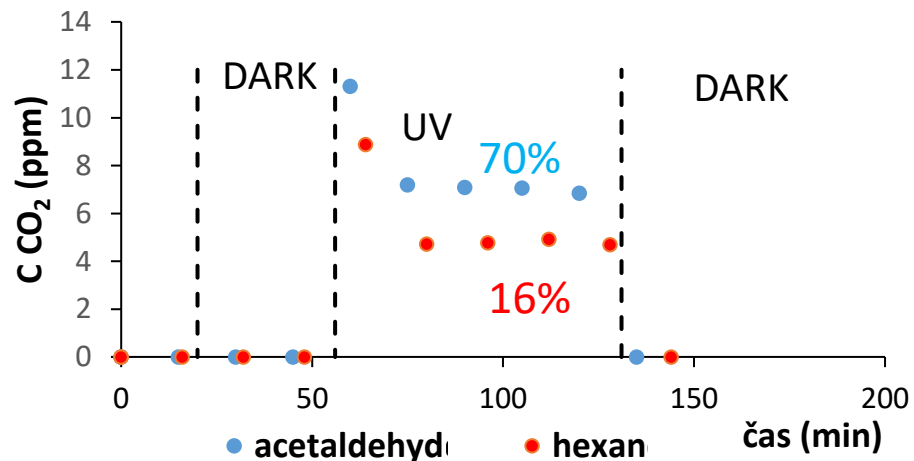
4) Limity jsou stanoveny pro koncentrace látek vztažené na standardní podmínky.

Alternativní modifikace standardu ISO 22197-2

Porovnání degradace acetaldehydu a hexanu

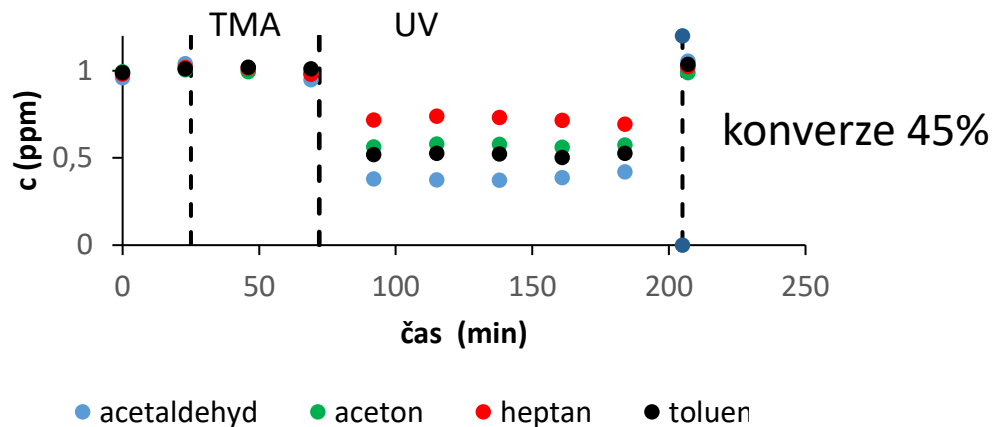


Porovnání vývoje acetaldehydu a hexanu

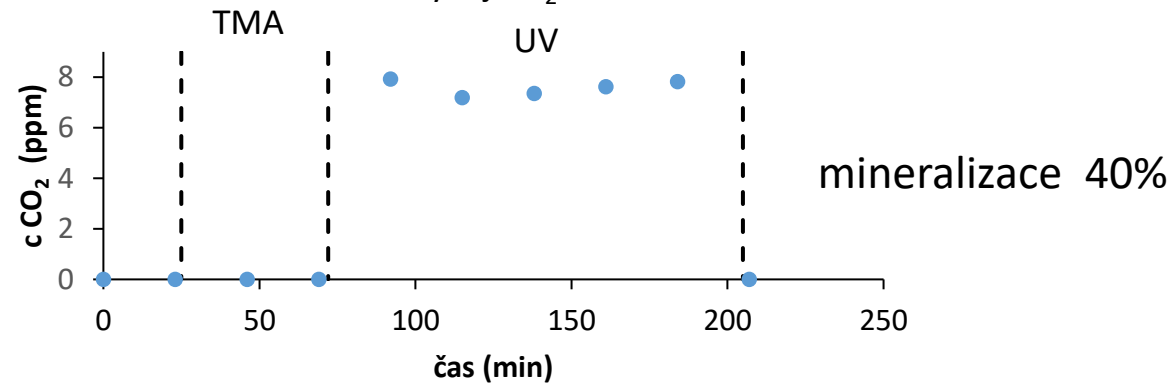


- Fotokatalytická degradace směsi 4 látek

Fotokatalytická degradace směsi 4 VOC



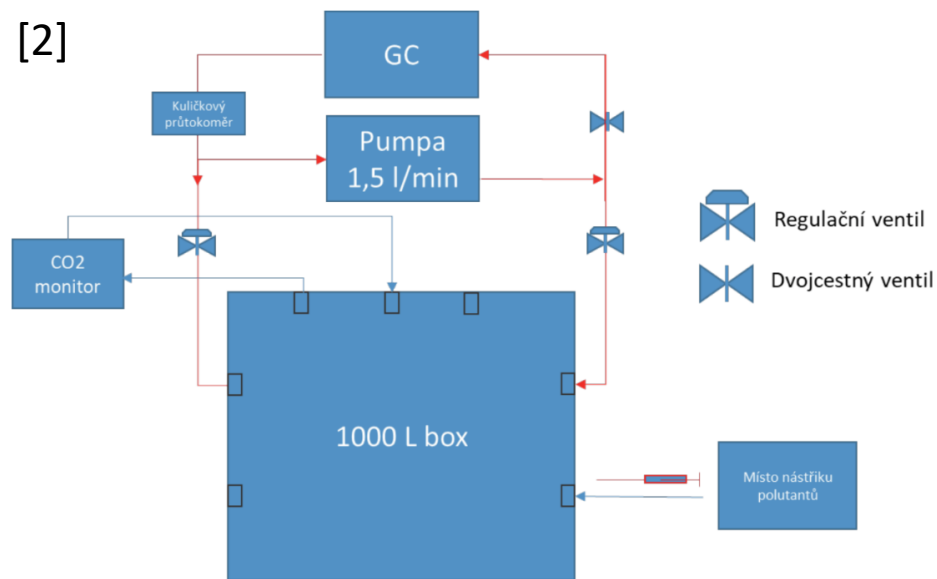
Vývoj CO₂



Stanovení fotokatalytické účinnosti odstraňování VOC u čističek vzduchu

- Metoda vychází se standardu EN 16846-1
- Princip: stanovení poklesu koncentrace 4 látek (acetaldehyd, aceton, heptan a toluen) v boxu o objemu 1m³
- Současné měření vývoje CO₂

[2]

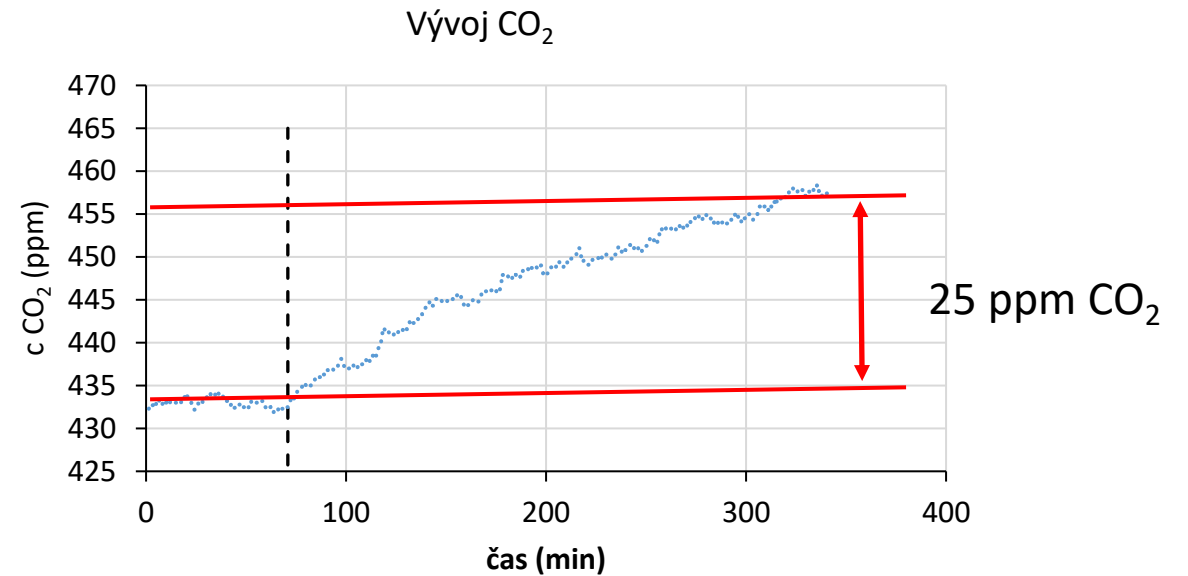
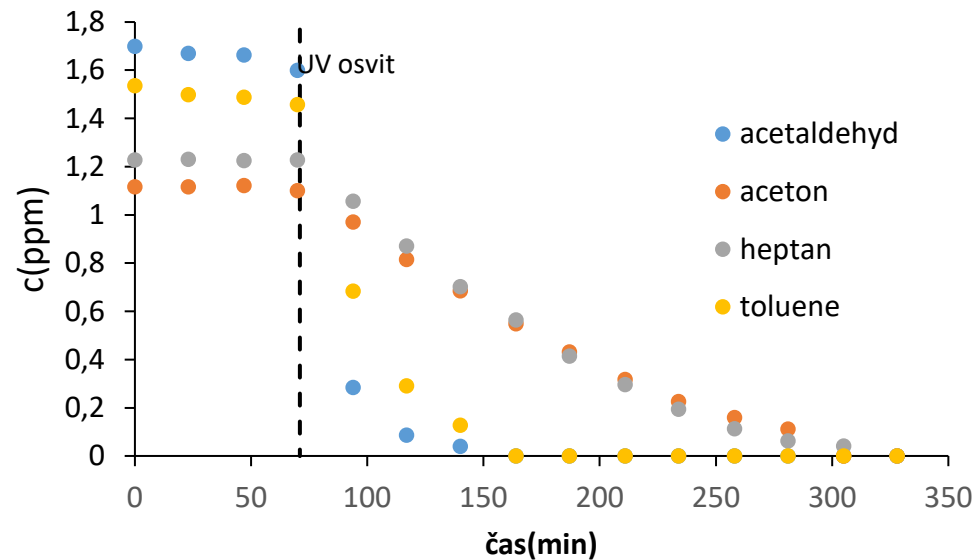


VOC	Objem [ml]	C(VOC) [ppm]	C(CO ₂) [ppm]
Acetaldehyd	2,2	1	2
Aceton	3,0	1	3
Toluen	4,4	1	7
Heptan	6,2	1	7



[2] D.Hazafy, M. Baudys, J. Krýsa: Vývoj metody pro komplexní testování čističek vzduchu v testovací komoře o objemu 1m³. Chemagazin 1/XXXIII (2023) (1-4)

Stanovení fotokatalytické účinnosti odstraňování VOC u čističek vzduchu



teoretické množství CO₂ 26 ppm

- Hodnocení vynikající 90% org. látek odbouráno za 4 hodiny
- Hodnocení vyhovující 90% org. látek odbouráno za 24 hodin

Shrnutí

- ISO 22197 – standardní metody pro stanovení fotokatalytické účinnosti odstraňování org. látek ze vzduchu
- užité koncentrace umožňují analytické stanovení pomocí GC-FID, na druhou stranu jsou značně vzdáleny od reálných koncentrací (obtížné analytické stanovení)
- V případě vysoké konverze → reakce ovlivněna přenosem hmoty z objemové fáze (možnost alternativních modifikací (hůře odbouratelný hexan, popř. směs 4 látek))
- Metoda dle EN -16846-1 umožňuje stanovení fotokatalytické účinnosti odstraňování org. látek a posouzení stupně mineralizace – vhodné k posouzení čističek vzduchu či aktivních vzorků, možnost hodnocení vývoje org. látek v režimu bez nástřiku org. látek (bezpečnost zařízení)