

ČSN testy fotokatalytické aktivity v rámci certifikačního programu ČSAF

Michal Baudys



Ústav anorganické technologie
VŠCHT PRAHA



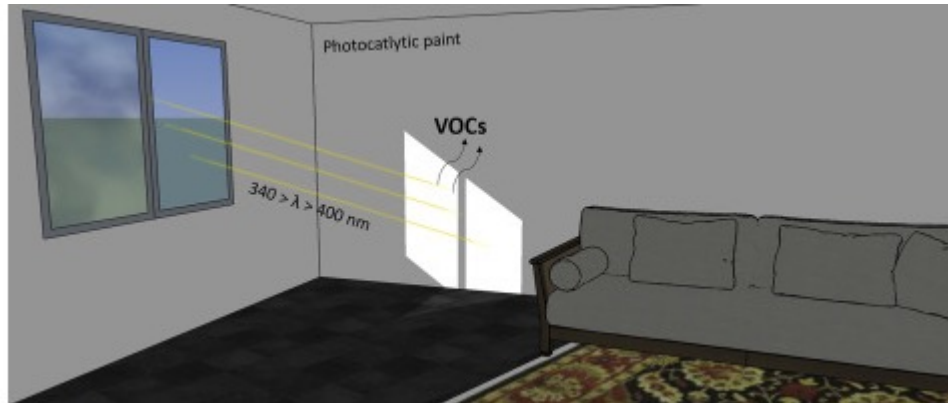
TECHNOPARK
KRALUPY



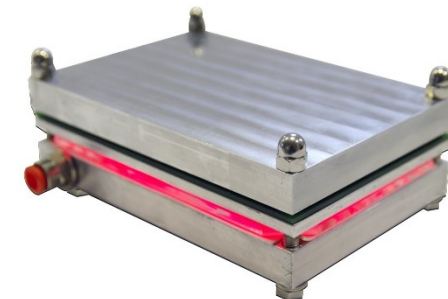
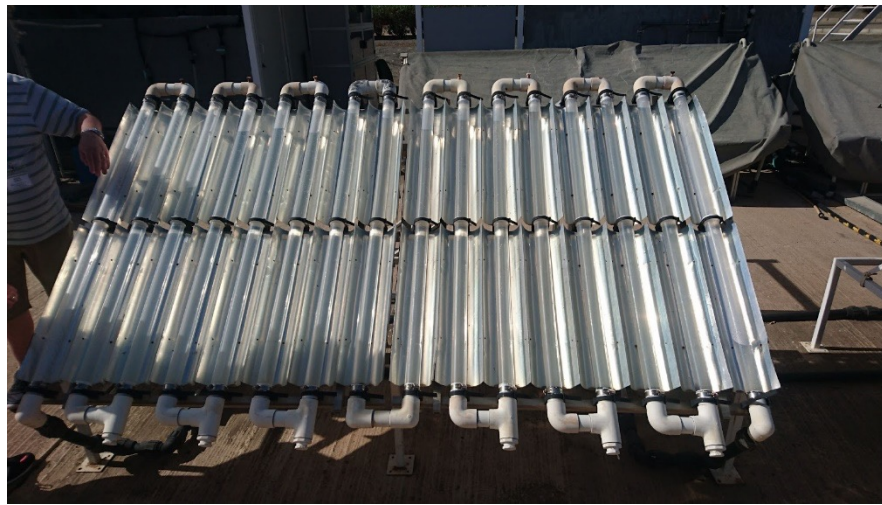
Úvod

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

- Čištění vzduchu

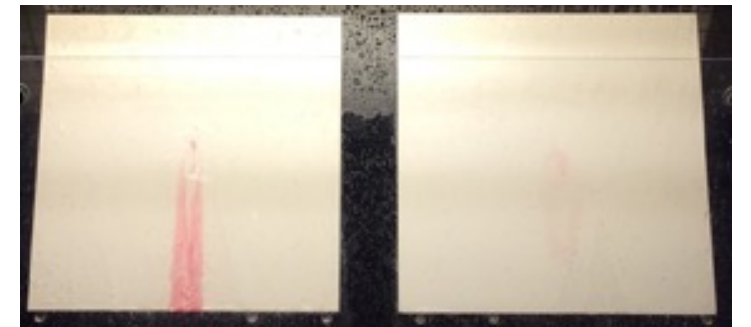
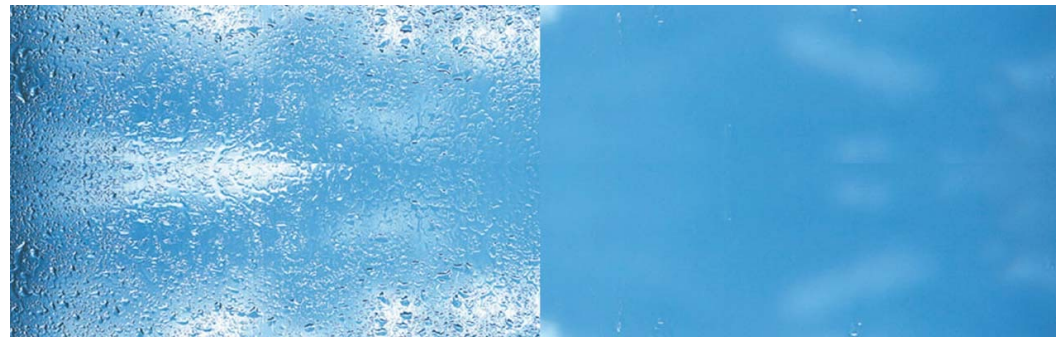


- Čištění vody



Úvod

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



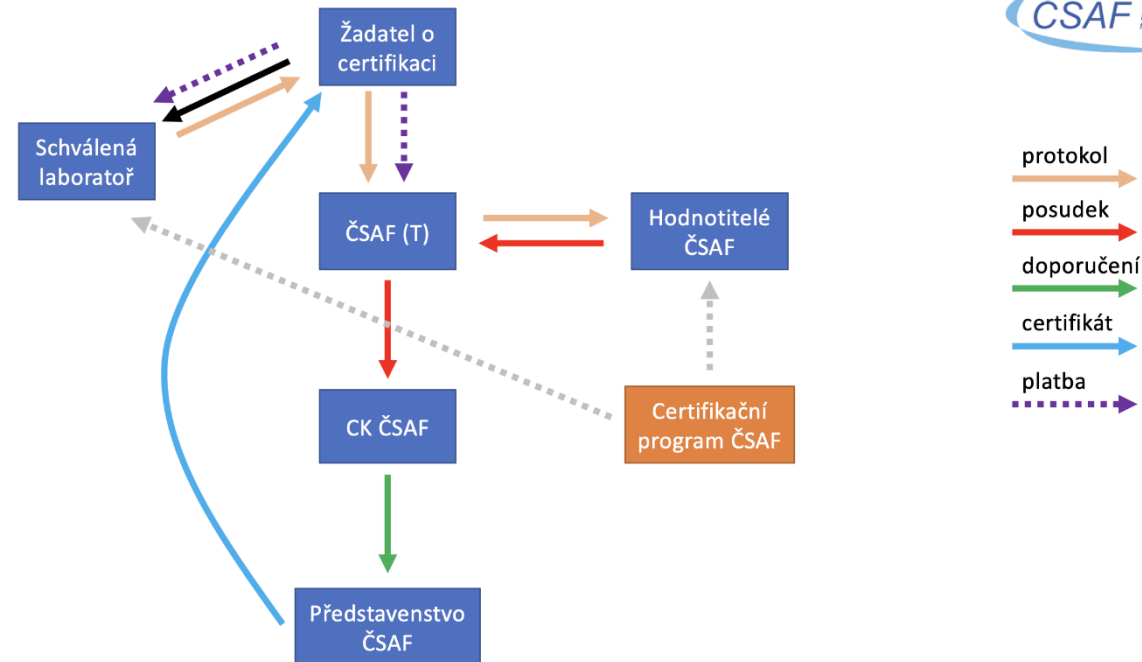
Laboratoř fotokatalytických materiálů a technologií

- 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



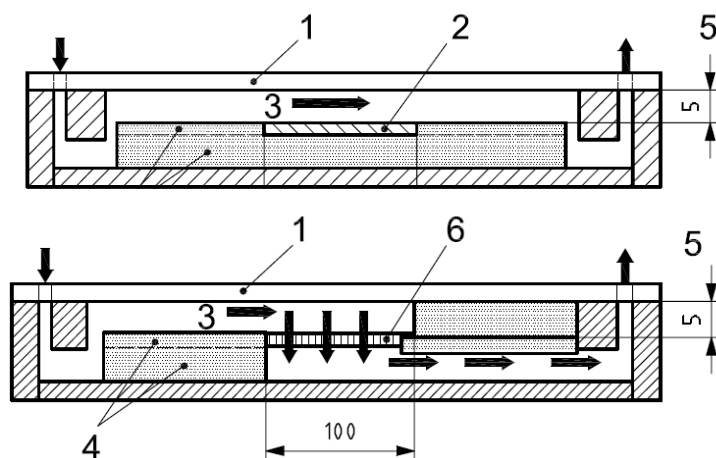
Testování fotokatalytické účinnosti odstranění polutantů z plynné fáze – certifikační program ČSAF

vlastnost	Norma	kritérium hodnocení účinnosti		poznámka
		V souladu	Vynikající	
čištění vzduchu od NO _x	ČSN ISO 22197-1	>2 μmol/5 h	>5 μmol /5 h	Měření dle normy
čištění vzduchu od VOC – toluen	ČSN ISO 22197-3	>0,20 μmol/h	>1 μmol/h	Měření dle normy
čištění vzduchu od VOC – acetaldehyd	ČSN ISO 22197-2	>0,7 μmol/h	>1,4 μmol/h	Měření dle normy
čištění vzduchu od VOC – formaldehyd	ČSN ISO 22197-4	>0,20 μmol/h	>1 μmol/h	Měření dle normy
Čističky vzduchu Hodnocení účinnosti odbourání čtyř VOC (acetaldehyd, aceton, toluen, heptan (nebo hexan)). Počáteční koncentrace každé VOC je 1 ppm. Měření uvolněného CO ₂ .	ČSN EN 16846-1	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 ČSN ISO 22197

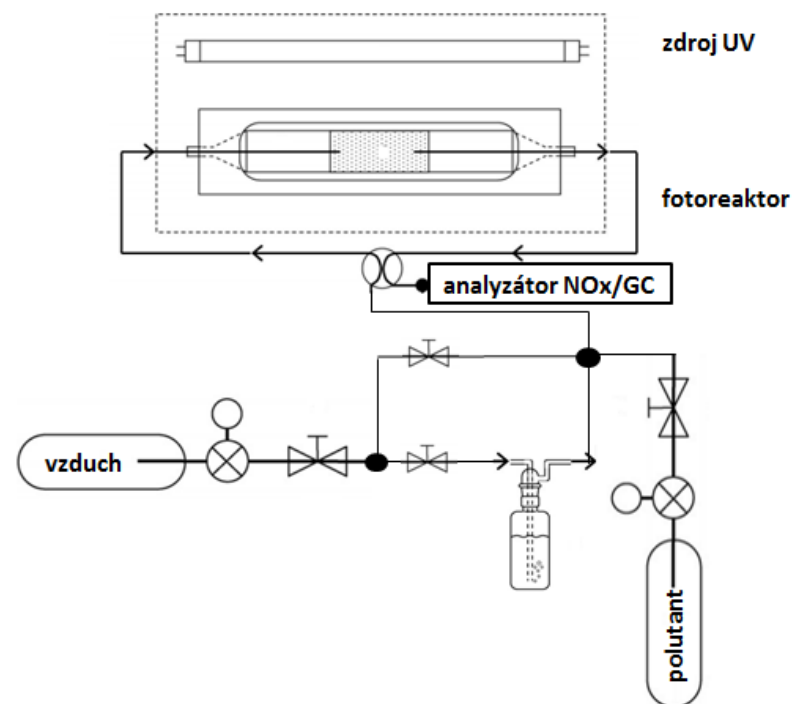
metoda	ISO 22197-1	ISO 22197-2	ISO 22197-3	ISO 22197-4
polutant	NO	acetaldehyd	toluen	formaldehyd
počáteční koncentrace (ppm)	1	5	5	1
celkový průtok (dm ³ /min)	3	1	0,5	3
intenzita UV záření (mW/cm ²)	1	1	1	1
doba testu (hours)	5	3	3	3
analýza	chemiluminiscenční analyzátor	GC	GC	GC

Požadavky na vzorky 10x5x1.5 cm

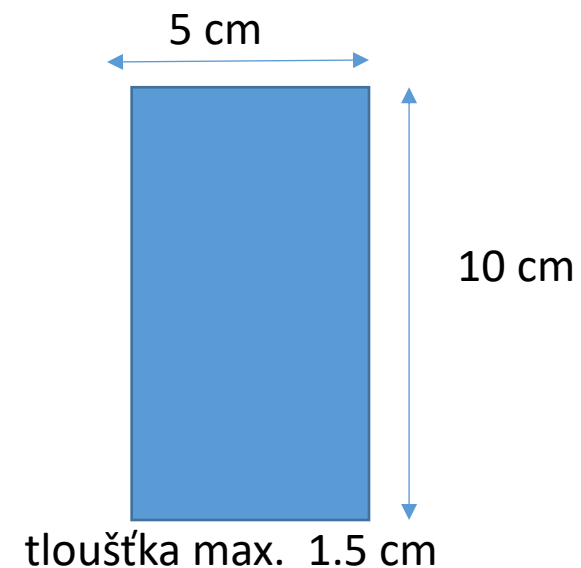


společné parametry:

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



Požadavky na vzorek:



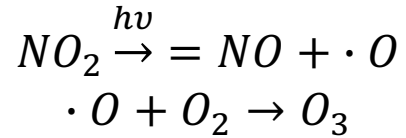
Emise NOx

- Souhrnné označení pro směs NO a NO₂

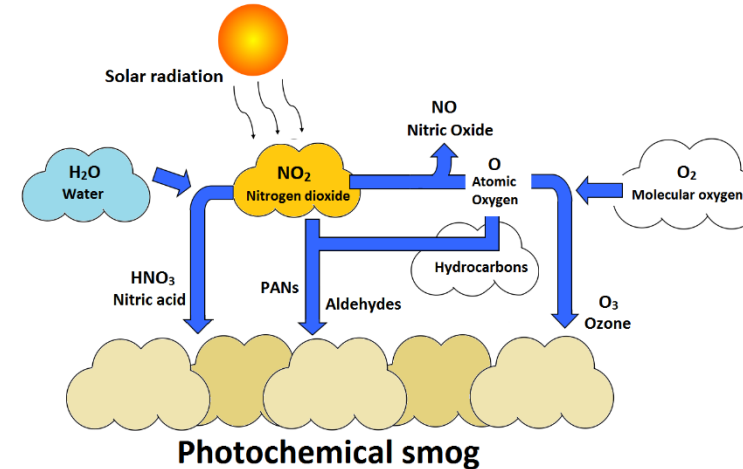
Environmentální dopady:

- kyselé deště – ve vyšších vrstvách atmosféry oxidace NO na NO₂, reakce s vlhkostí na HNO₂ a HNO₃

- 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



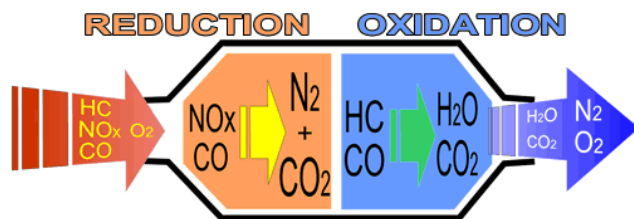
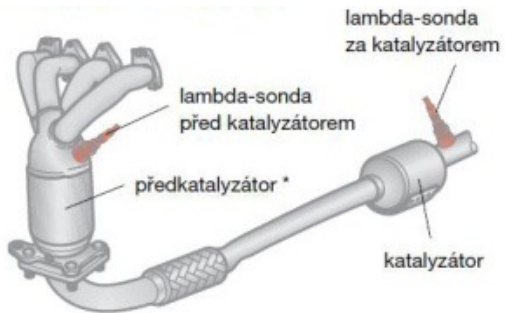
- Zdroje NOx :
- *Vysokoteplotní spalovací procesy* → dochází k oxidaci vzdušného N₂ ze spalovacího vzduchu
- *Palivové NOx* → uvolňování dusíkatých látek obsažených v palivu a jejich oxidace na NOx
- *Promptní NOx* → vznikají na okraji plamene přes CN meziprodukty s následnou oxidací HCN na NO (zanedbatelný význam)
- *Výroba HNO₃*
- *Automobilová doprava*

Konvenční způsoby potlačování vzniku NOx

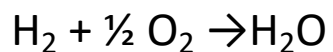
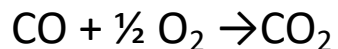
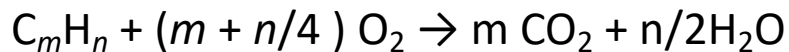
- Primární opatření
 - úprava spalovacího procesu s cílem omezení vzniku NOx
 - splování s nízkým přebytkem vzduchu, snížení teploty předehřevu vzduchu
 - recirkulace spalin zpět do spalovacího procesu
 - nestechiometrické spalování -dávkování spalovacího vzduchu ve dvou úrovních (primární vzduch -podstechiometrické množství O₂), sekundární vzduch dohoření paliva
- Sekundární opatření
 - Selektivní katalytická redukce (V₂O₅)
 - $6\text{NO}+4\text{NH}_3=5\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$
 - $6\text{NO}_2+8\text{NH}_3=7\text{N}_2+12\text{H}_2\text{O}$
 - Totální redukce – pro systémy bez obsahu O₂ (Pd,Pt, Rh)
 - $4\text{NO}+\text{CH}_4=2\text{N}_2+\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{NO}_2+\text{CH}_4=\text{N}_2+\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}$



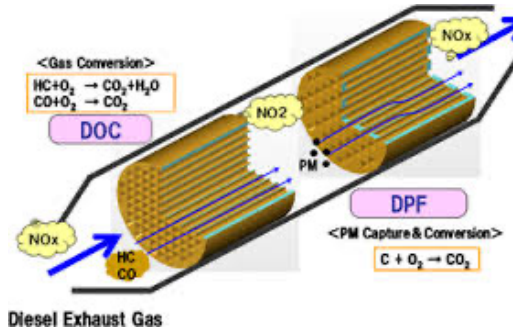
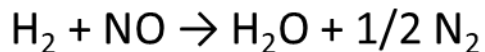
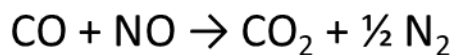
Automobilové emise



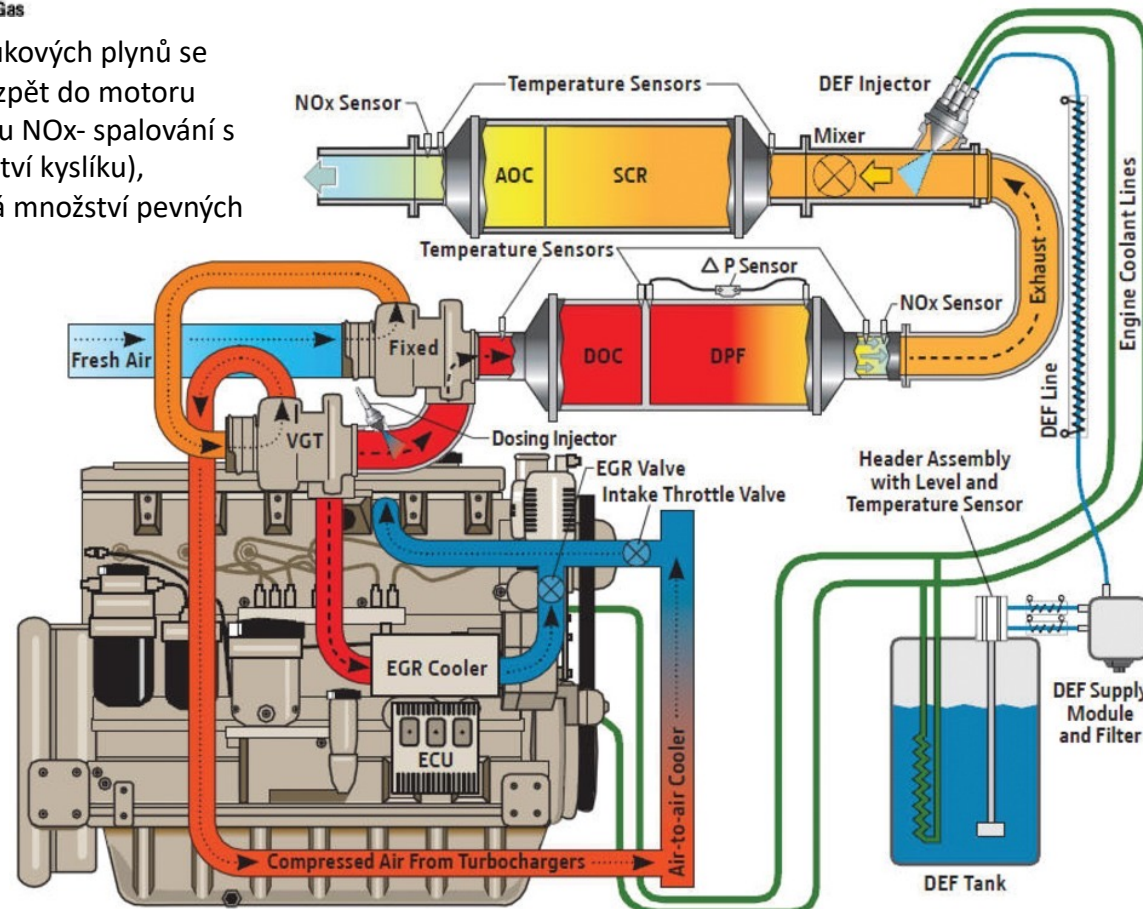
Oxidační reakce



Redukční reakce



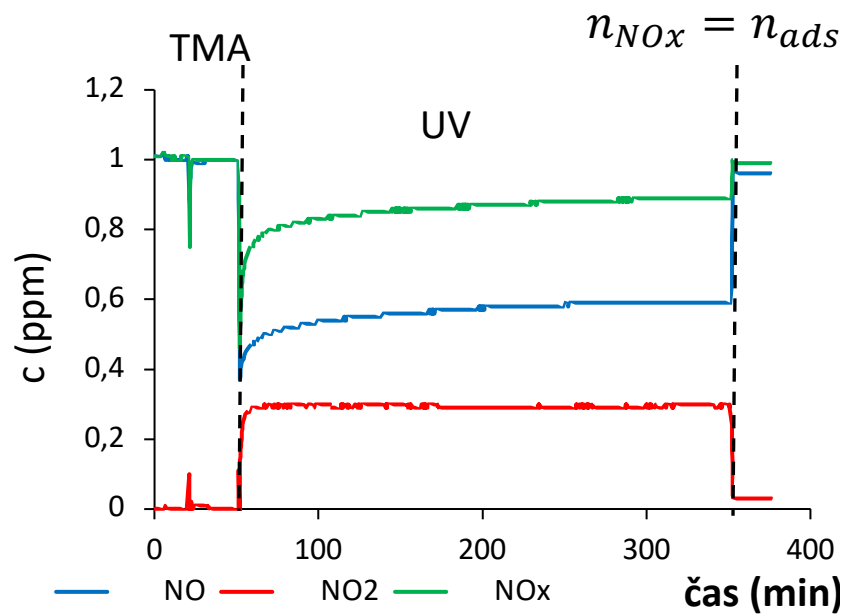
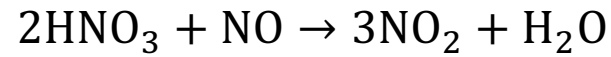
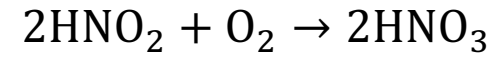
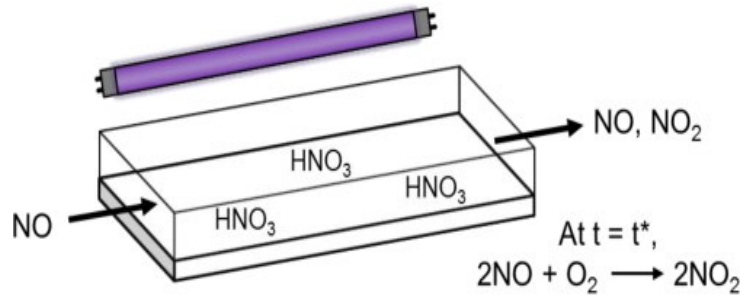
EGR – část výfukových plynů se zchladí a vede zpět do motoru (omezení vzniku NOx- spalování s menším množstvím kyslíku), naopak narůstá množství pevných částic



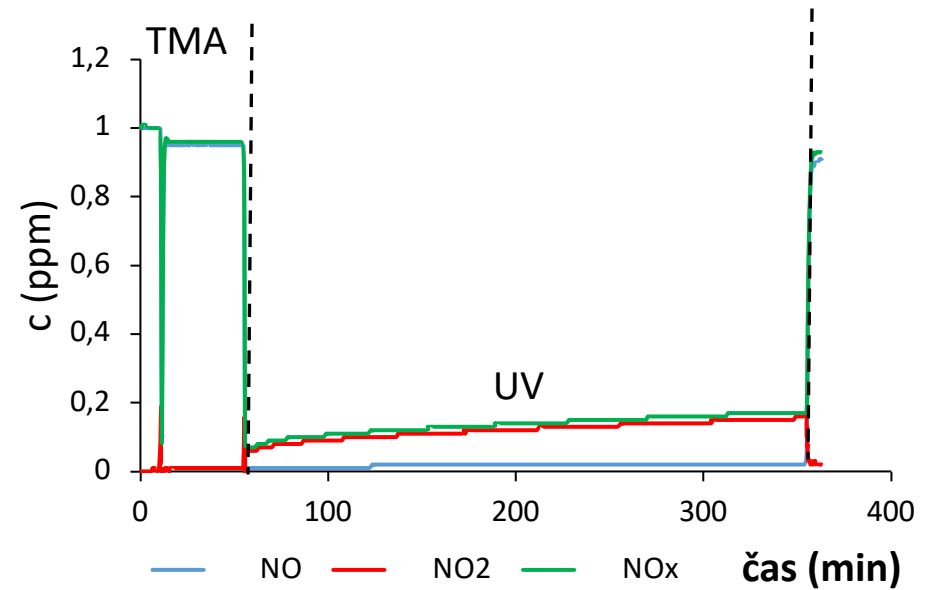
SCR – selektivní katalytická redukce, nastříkávání roztoku močoviny, a redukci NOx, k nástřiku dochází pomocí zpětné vazby dvou NOx senzorů před a za katalyzátorem

DPF filtr pevných částic, zachytávání na porézním materiálu
 Pasivní regenerace: teplota plynů 350-500°C, vyhoření karbonových částic, konstantně vyšší zatížení (jízda po dálnici)
 Aktivní regenerace – např. v městském provozu, teplota výfukových plynů zvýšena na 600°C- změna časování vstřiků motoru, dávkování vyššího množství paliva, nebo i dávkování paliva před filtr

Odstraňování NOx ČSN ISO 22197-1



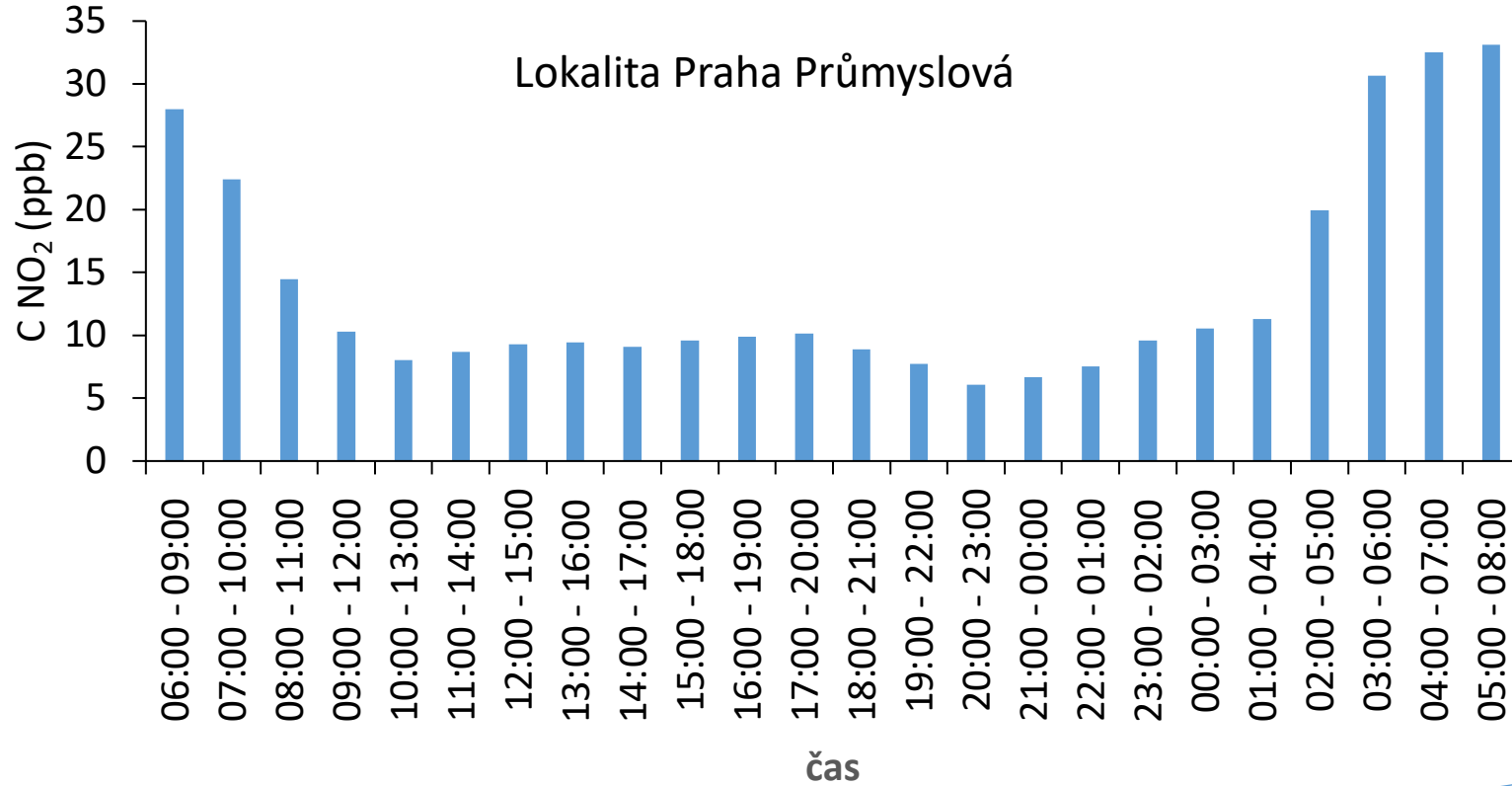
n NO	18 mikromol
n NO ₂	12 mikromol
n NO _x	6 mikromol



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

Emise NOx

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



Film HNO₃ nutno odstraňovat →
dešťové srážky

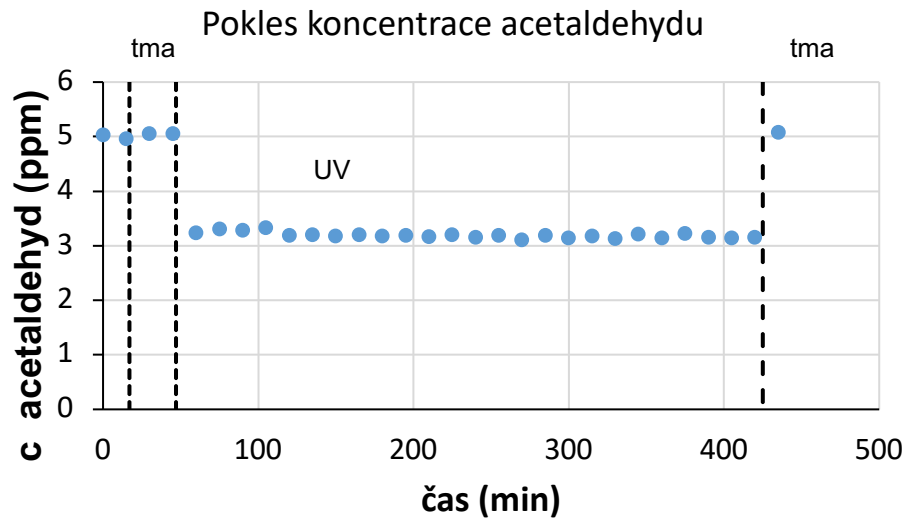
Vliv podkladu:

- akumulace filmu HNO₃ na povrchu
- může dojít ke vzniku pseudostacionárního stavu rychlost odstranění NO je dáno rychlostní vzniku NO₂ [1]



Alkalický podklad, neutralizace HNO₃

Odstraňování acetaldehydu dle ČSN ISO 22197-2



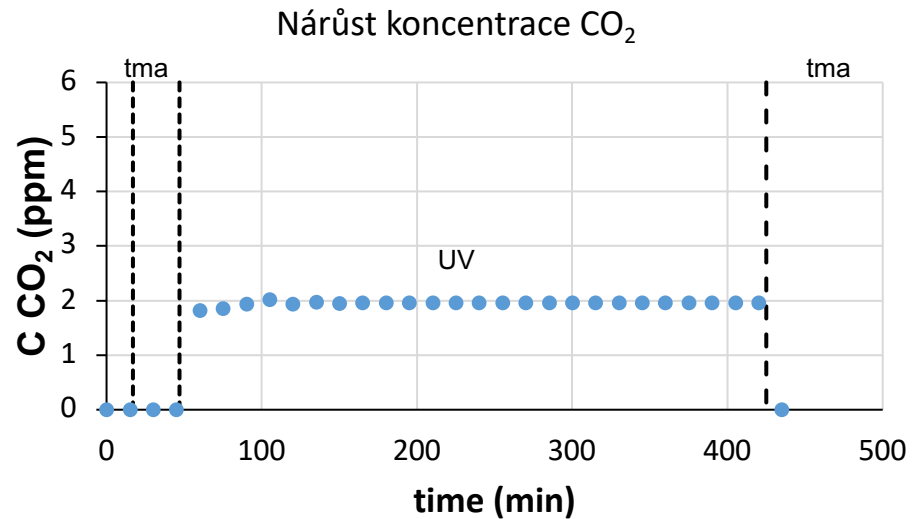
konverze 37%

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

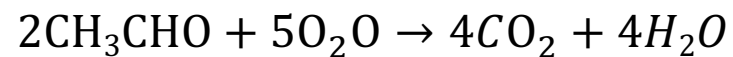
→ odbourané množství acetaldehydu
v poslední hodině testu

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

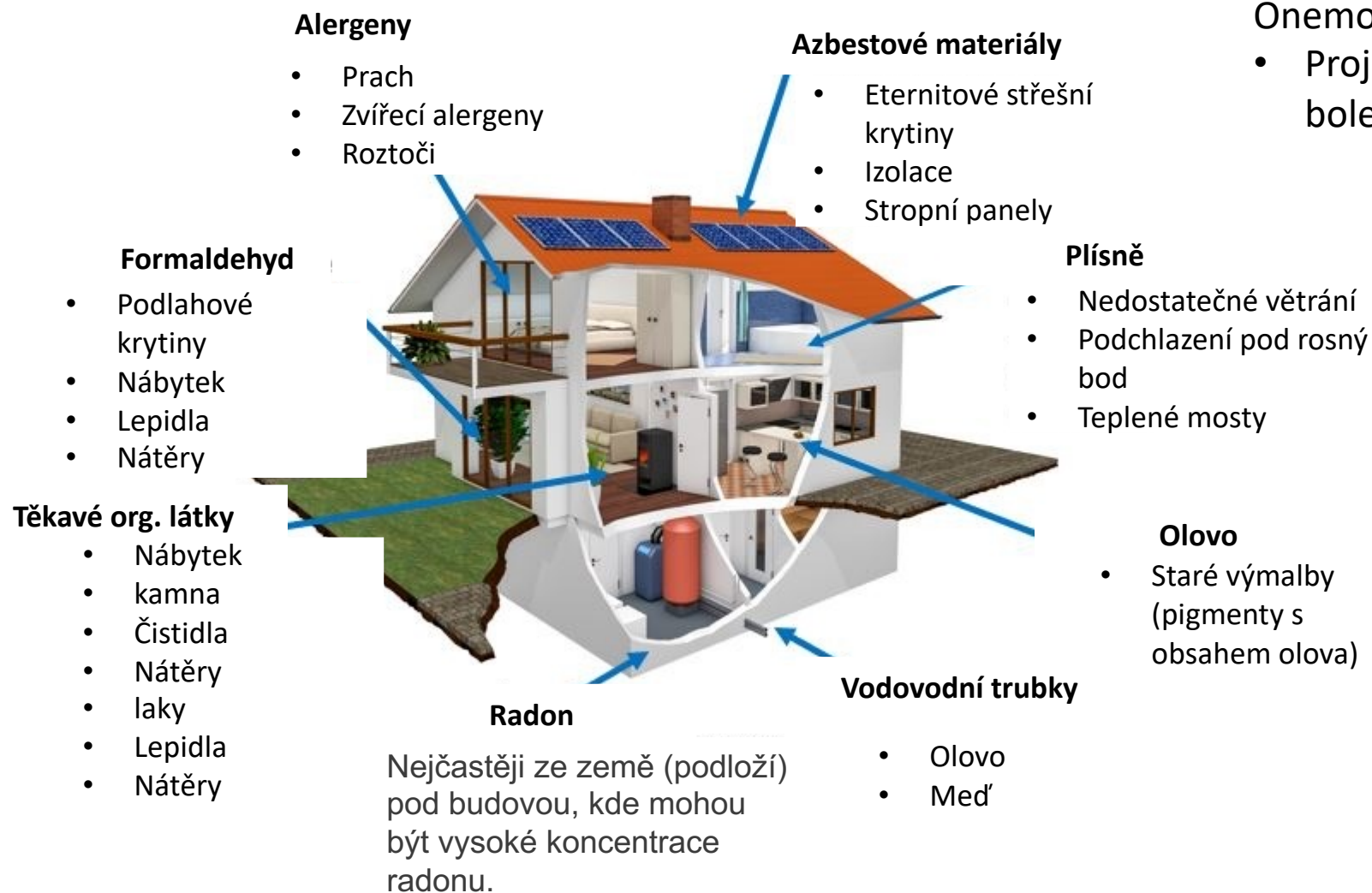
→ konverze acetaldehydu



Mineralizace 20 %



Syndrom nezdravých budov



Onemocnění spojené s expozicí v interiéru

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

Syndrom nezdravých budov

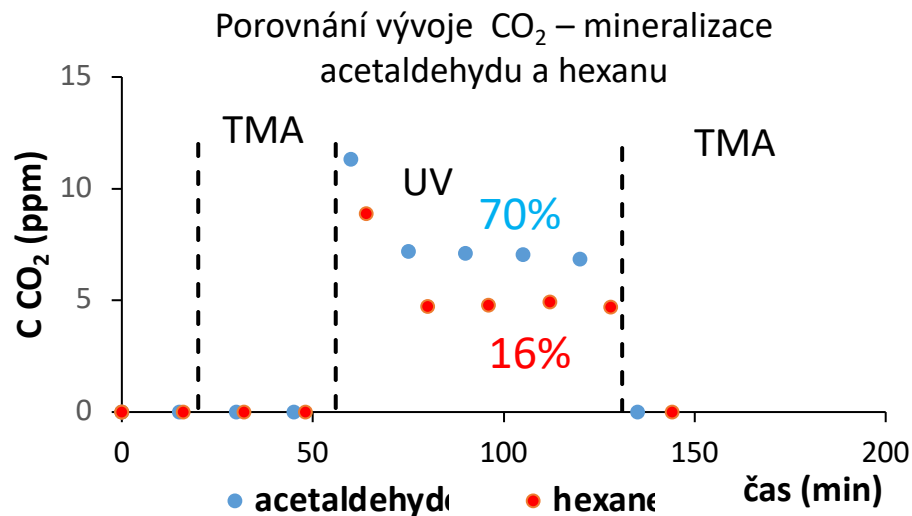
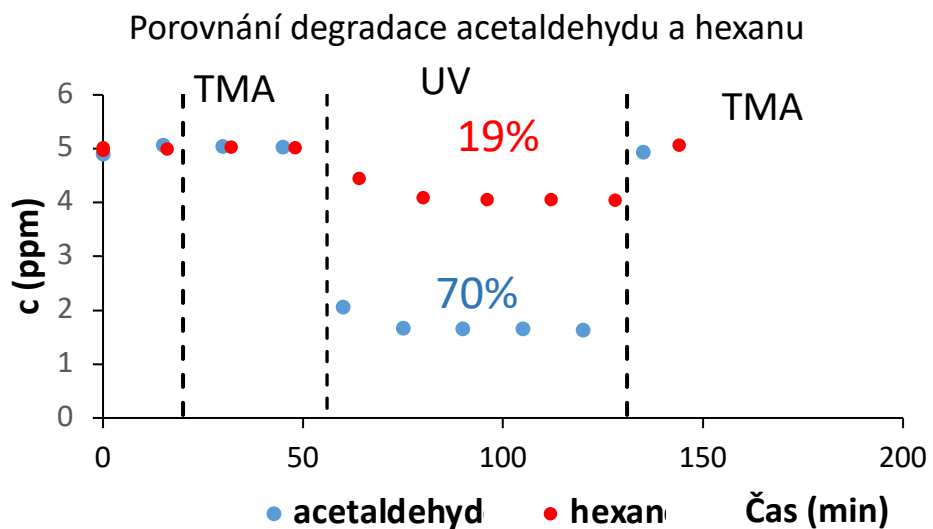
Příloha č. 2 k vyhlášce č. 6/2003 Sb.

Limitní koncentrace chemických ukazatelů ve vnitřním prostředí staveb

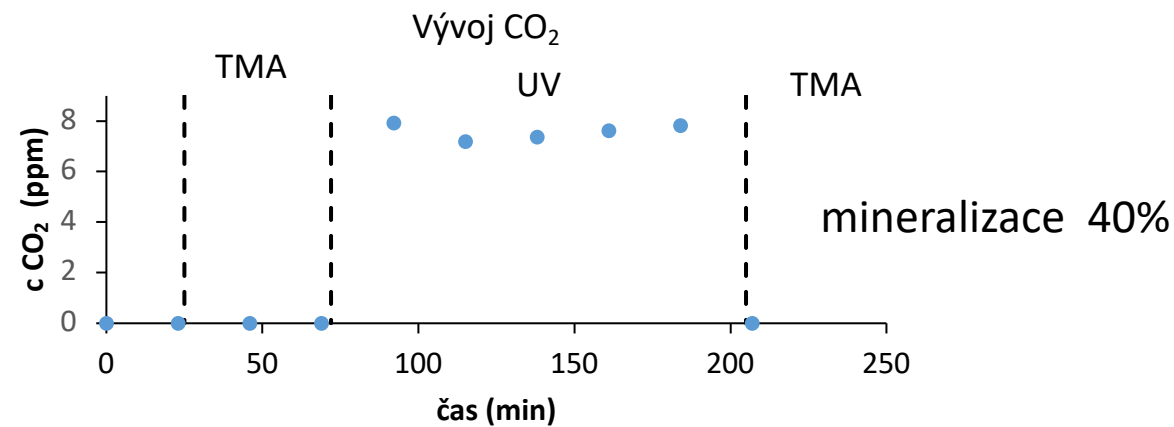
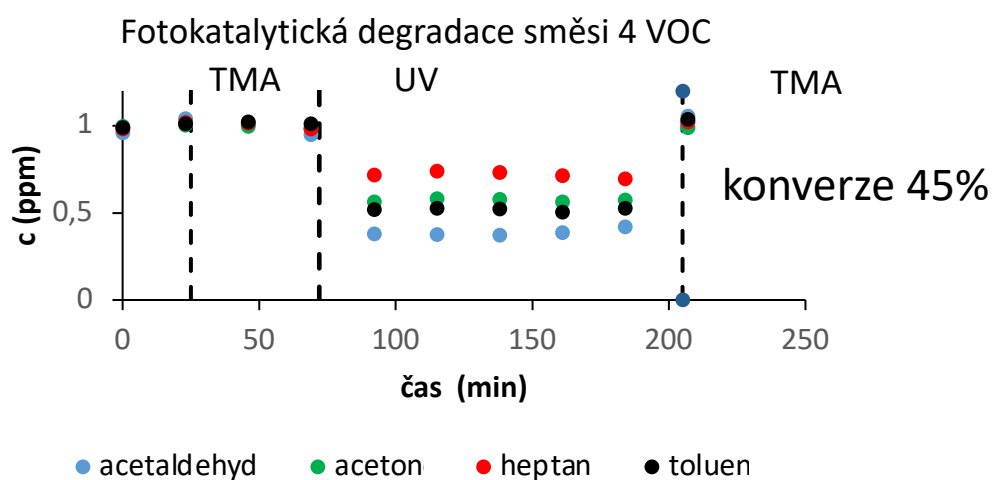
Ukazatelé	jednotka	limit ⁴⁾	
oxid dusičitý	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100	
frakce prachu PM10 ¹⁾	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	150	
frakce prachu PM2,5 ²⁾	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	80	
oxid uhelnatý	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	5000	
ozón	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	100	
azbestová 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 ČSN ISO 22197-2



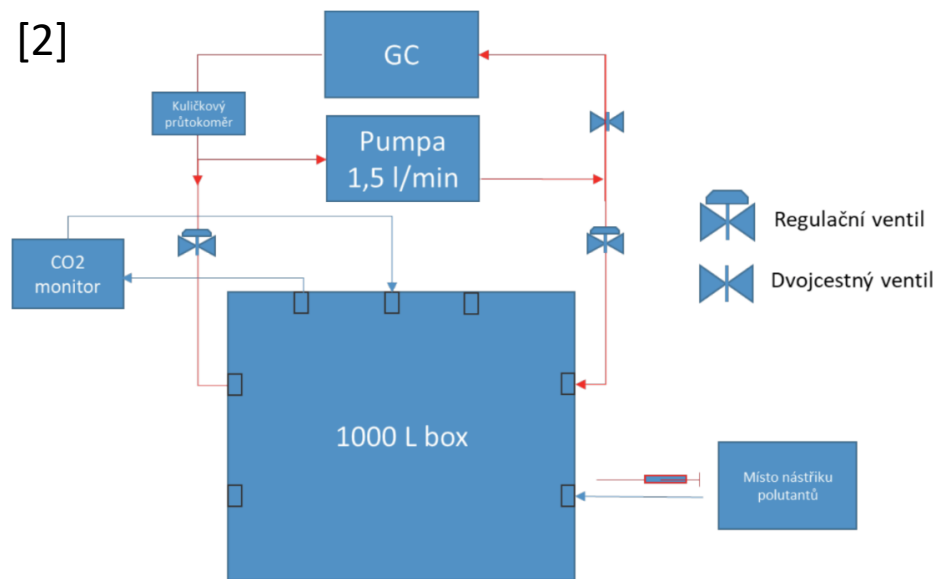
- Fotokatalytická degradace směsi 4 látek



Stanovení fotokatalytické účinnosti odstraňování VOC u čističek vzduchu

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

[2]

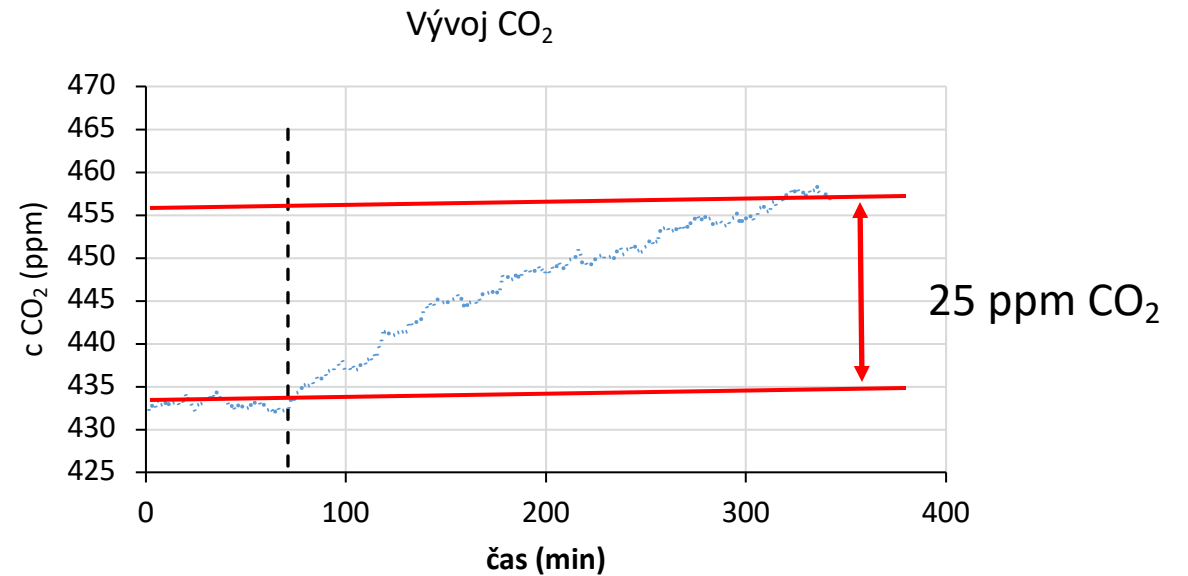
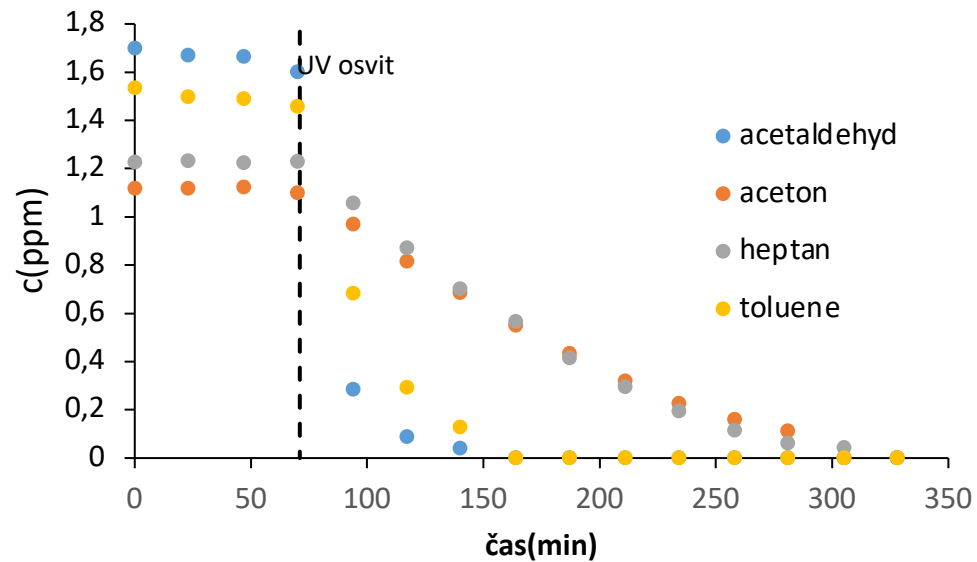


VOC	Objem [ml]	C(VOC) [ppm]	C(CO ₂) [ppm]
Acetaldehyd	2,2	1	2
Aceton	3,0	1	3
Toluen	4,4	1	7
Heptan	6,2	1	7



[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

Hodnocení samočistící schopnosti

vlastnost	Norma	kritérium hodnocení účinnosti		poznámka
		V souladu	Vynikající	
samočištění povrchu – odbourávání rhodaminu B	UNI 11259	barevná změna za 4 h > 25 %, nebo barevná změna za 26 h > 50 %	barevná změna za 1 h > 30%, nebo barevná změna za 4 h > 50%	Měření dle normy
samočištění povrchu (redukce resazurinu)	ISO 21066:2018	čas Ttb v rozmezí od 4 do 45 min	čas Ttb v rozmezí od 1,5 do 4 min	Měření dle normy
samočištění povrchu (smáčivost)	ČSN ISO 27448	Kontaktní úhel pro vodu menší než 30 stupňů	Kontaktní úhel pro vodu menší než 10 stupňů	Měření dle normy

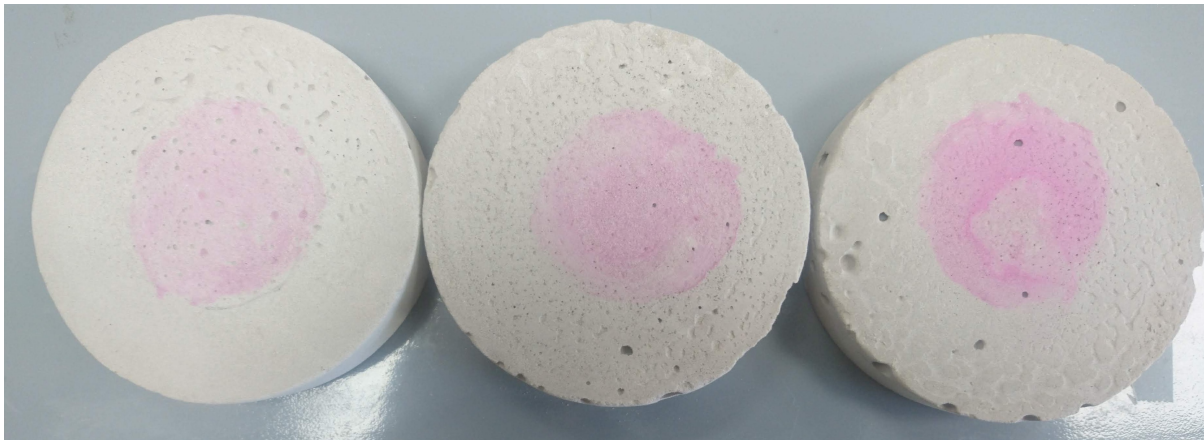
Samočistění povrchu – odbourávání Rhodaminu B

- Princip metody: aplikace barviva Rhodamine B, objektivní měření barevnosti

0 hod UV



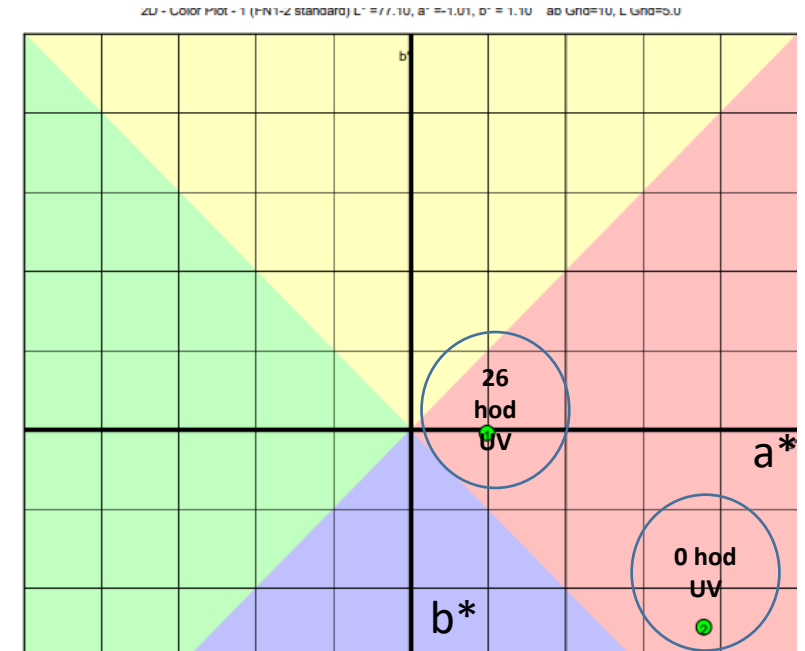
26 hod UV



$$R_4 = \frac{a^*(0h) - a^*(4h)}{a^*(0h)} \cdot 100 \quad R_{26} = \frac{a^*(0h) - a^*(26h)}{a^*(0h)} \cdot 100$$

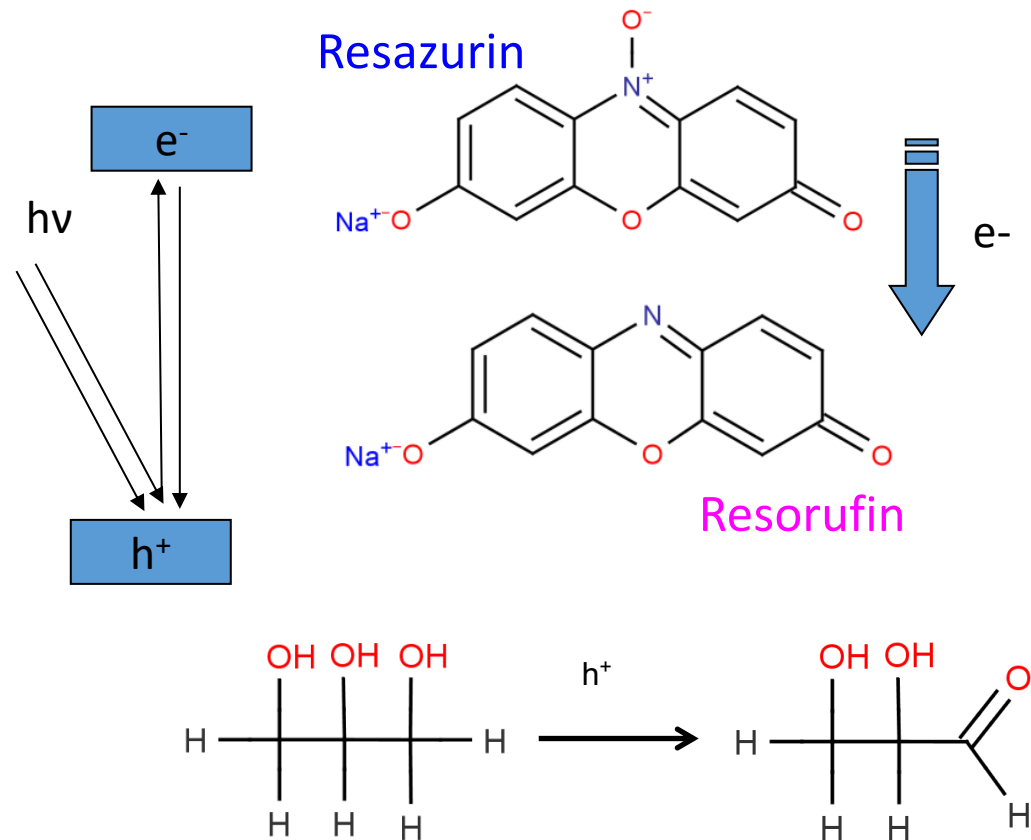
Čas expozice UV (hodiny)	vzorek1 0	Vzorek 2	Vzorek 3
R_4	35,9	25,3	27,9
R_{26}	41,6	31,5	36,7

Barevný prostor $L^*a^*b^*$,

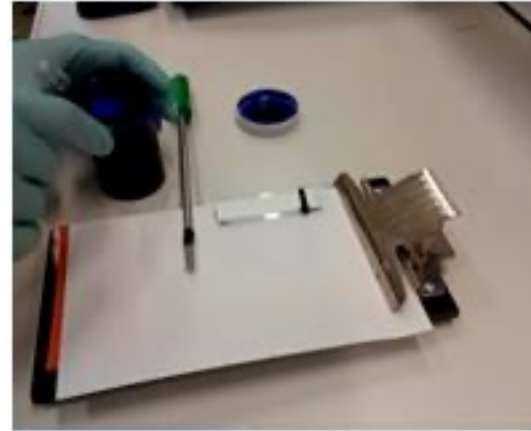


Samočistění povrchu – redukce Resazurinového inkoustu

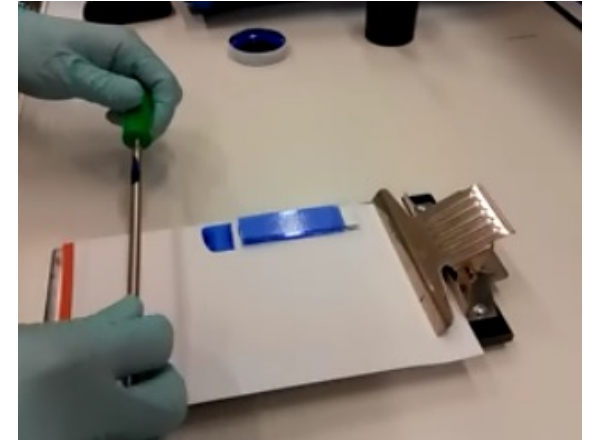
- metoda založena na redukci barviva Resazurin na fotokatalyticky aktivním povrchu



nanášení inkoustů



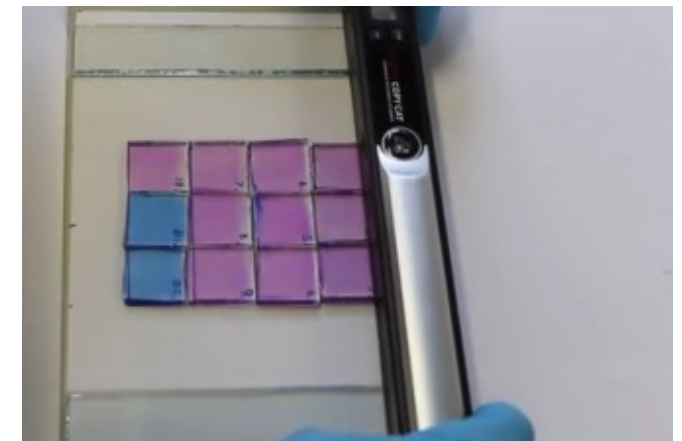
24 μm natahovací pravítko



ozářování UV

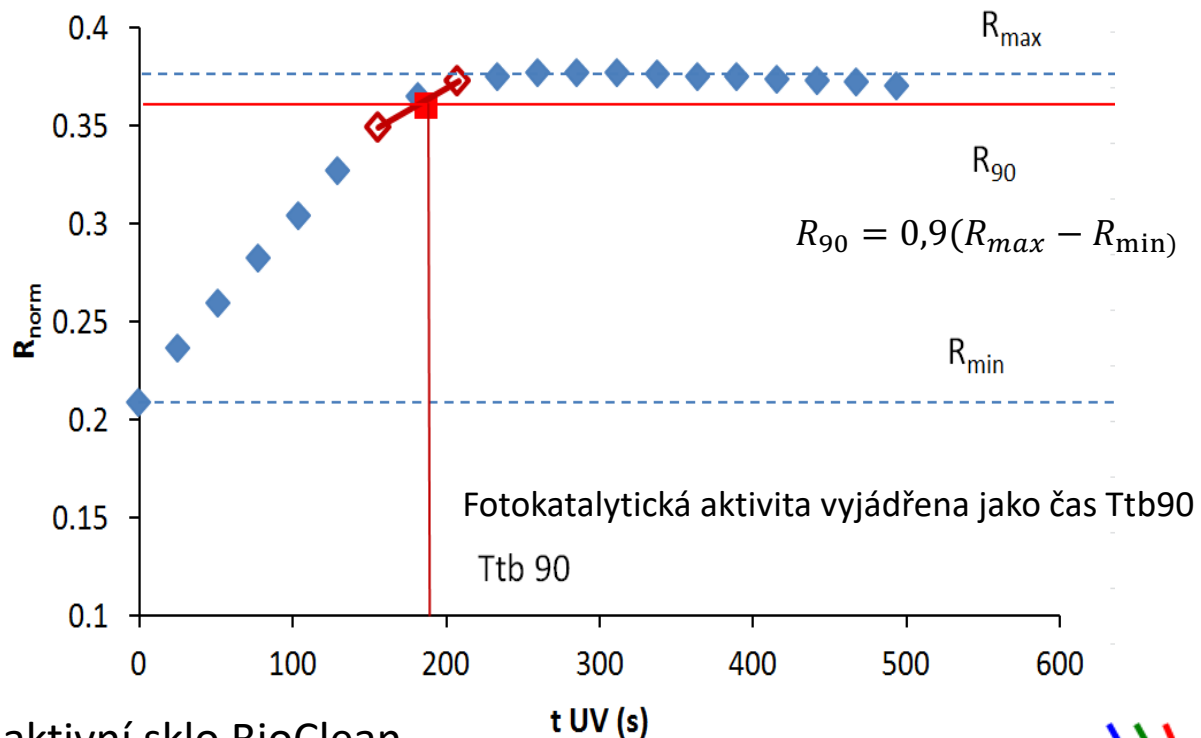


obrazová analýza

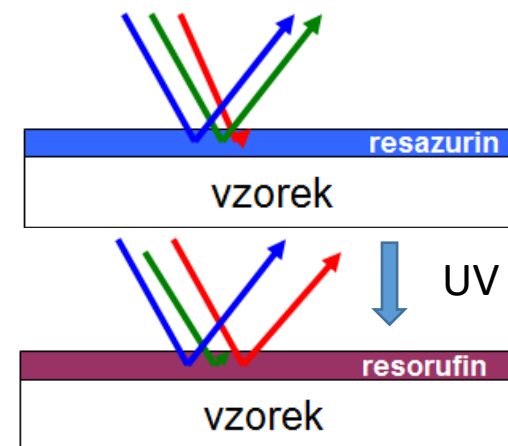
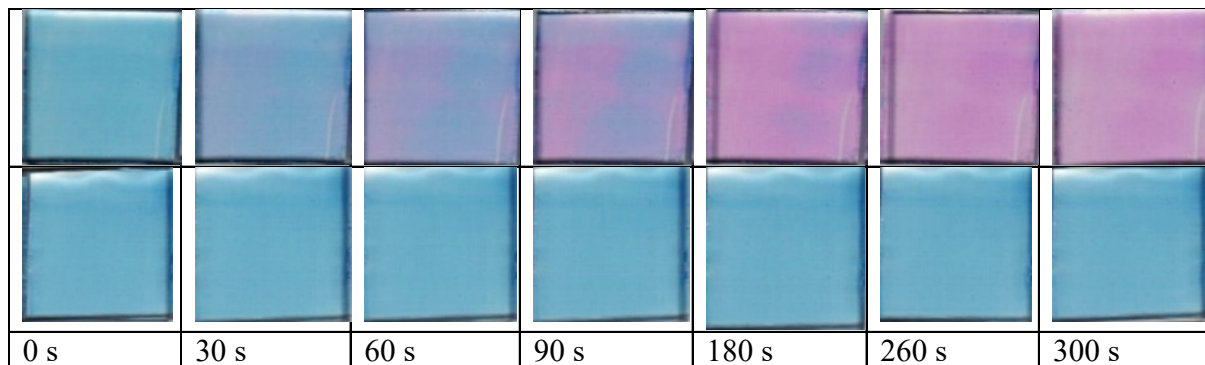


Resazurin (Rz)

$$R_{\text{norm}} = \frac{R}{R+G+B}$$



Fotokatalyticky aktivní sklo BioClean



Shrnutí

- **Čištění vzduchu metody ČSN ISO 22197 (1-4):**
- umožňují ověřit zda studovaný povrch (vzorek) vykazuje fotokatalytické aktivitu v plynné fázi a je možno kvantifikovat množství odstraněného polutantu
- z důvodu snadného stanovení jsou užity vyšší koncentrace často vzdálené od reálných koncentrací
- Možné modifikace – obtížně odbouratelné látky, směsi látek

Čištění vzduchu dle ČSN EN -16846-1:

- 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)

samočistící schopnost

- metody založené na odbarvování Rhodamine B či Resazurinu umožňují rychlé stanovení fotokatalytické aktivity i mimo laboratoř – vhodné pro demonstrativní účely
- nevýhoda – není možno určit odbourané množství v molech