

## Bezodpadové dekontaminační technologie budoucnosti?

Ing. Jaroslav Přidal, CSc., Ing. Jiří Přidal, CSc., Mikropur, s.r.o., Hradec Králové  
email : jara.pridal@mikropur.cz

V Barceloně se konala od 30.6. do 2.7. 2004 konference SPEA 3 – Solární chemie a fotokatalýza : environmentální aplikace, která se zabývala mimo jiné likvidací obtížných polutantů ze vzduchu a z vody účinkem moderních oxidačních procesů. Jedním z těchto postupů je fotokatalýza, kterou se za přítomnosti katalyzátoru, citlivého na světlo, mohou pouhým účinkem UV nebo i solárního světla rozložit nebezpečné organické nečistoty na neškodné sloučeniny jako CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a anorganické soli. Proces, při němž nevznikají odpady, je vhodný pro biologické i chemické znečištění. Vzniká tak naděje na nové postupy, které mohou nahradit stávající stav, jež trpí následujícími nedostatky:

Některé nečistoty ze současných čistírenských procesů vod i vzduchu nás totiž neopouštějí, jsou pouze zkoncentrovány a převedeny do jiné fáze (např. do plynné ve spalovnách, nebo do tuhé v kalovém hospodářství čističek) a různými cestami se potom vrací k lidem. Chemické přeměny nečistot vedou přitom často k dalším nebezpečným produktům. Pitná voda zůstává znečištěna produkty chemické dezinfekce, rezidua polychlorovaných látek ze spalovacích procesů se přenášejí ovzduším do potravinového řetězce. Čistírenské procesy jsou energeticky náročné a při získávání energie spalováním fosilních paliv se prostředí rovněž znečišťuje.

Mikropur, s.r.o. se účastní výzkumu bezodpadových dekontaminací v oblasti membráno-fotokatalytické destrukce (projekt Ministerstva zemědělství QF-3044) a v oblasti senzibilizace fotokatalyzátorů na denní světlo (projekt Solarcat Ministerstva průmyslu a obchodu FT-TA/023) . Výzkum této problematiky probíhá v rovinách chemie, chemického inženýrství a v rovině praktických aplikací. V další části je vybráno několik zajímavých nových informací.

Chemický výzkum se zabývá zejména vyhledáváním nových účinných fotokatalyzátorů, které by překonaly použití nejrozšířenějšího katalyzátoru – TiO<sub>2</sub>, vývojem optimálních metod přípravy katalyzátorů a jejich velmi tenkých vrstev a zvyšováním citlivosti fotokatalyzátorů na denní světlo. Tato kapitola není v tomto referátu pro obec chemického inženýrství dále podrobně diskutována.

Chemicko-inženýrský výzkum řeší aktuálně tato témata:

### *Aplikace katalyzátoru v procesu*

Klasický způsob použití dispergovaného práškového fotokatalyzátoru má omezení v nutnosti separace prášku po procesu. Katalyzátor immobilizovaný na různých površích není nutno po procesu separovat, avšak má výkon úměrný velikosti pokrytého povrchu. Povrch lze zvýšit použitím tkaniny (například skleněné) pokryté katalyzátorem . Další podstatné zvýšení povrchu bylo zveřejněno v referátu francouzských pracovníků University Louise Pasteura ze Štrasburku (5.C.8), kde skleněná vlákna základní tkaniny o průměru cca 10 μm byla pokryta zakroucenými uhlíkovými nanovláknými o průměru cca 50 nm. Vznikl tak kompozitní suport s vysokým povrchem vhodný pro fotokatalytické účely.

## ***Zajištění technologických podmínek procesu***

Řeší se souběh dokonalého osvětlení a styku molekul kontaminantu s katalyzátorem, výzkum účinných reaktorů, nejnověji např. na bázi separačních nanofiltračních membrán (1.P.56- viz další odstavec), nebo na bázi optických vláken .

Reaktory, do nichž je světlo přiváděno optickými vlákny, na jejichž povrchu je immobilizován fotokatalyzátor byly navrženy již dříve, avšak jejich procesní uplatnění je stále ve stavu výzkumu.. Tento systém má zásadní výhodu v tom, že světlo ze světlonosiče v plné intenzitě zasahuje přímo vrstvu katalyzátoru a molekul kontaminantu na povrchu vláken, zatímco světlo v reaktoru s katalyzátorem v disperzi prochází zpracovávanou kapalinou a rozptyluje se před dosažením reakčního místa.

Na druhé straně je ve vláknovém reaktoru nutno řešit řadu otázek spojených s axiálním šířením světla vlákny za současného prostupu části tohoto světla stěnami vláken do reakčního prostoru, s průchodem světla vrstvou immobilizovaného katalyzátoru, jakož i problémy mechanické týkající se manipulovatelnosti s optickými vlákny zbavenými svých ochranných vrstev. Pracovníci z Laboratoře inženýrství funkčních vrstev z Lyonu (5.C.6) referovali o výzkumu vlastností jednovláknového reaktoru a přenosu výsledků na reaktor s 57 vlákny. Použitá vlákna měla vnější průměr 0,6 nebo 1 mm a optimální délka z hlediska axiální propagace UV světla byla stanovena na 13,5 nebo 12,5 cm. Studuje se praktické použití systému pro degradaci fungicidů.

## ***Zajímavé kombinace různých procesů***

*Fotokatalýza-fotovoltika.* Výzkum ze švýcarského Ústavu pro výzkum životního prostředí v Lausanne (6.C.3) se představil kombinovanou hybridní jednotkou, kde je rovinný transparentní fotokatalytický reaktor podložen fotovoltickým (PV) panelem. Ve fotokatalytickém reaktoru se uplatňují a pohlcují části spektra v oblastech UV a IČ, zatímco viditelné světlo použitelné pro PV článek prochází až k němu a vyrábí tak elektrickou energii pro pohon recirkulačního čerpadla fotokatalytického reaktoru. Hybridní model sice vykázal nižší rychlost degradace biologicky neobouratelného polutantu na bázi benzimidazolu, jeho výhody však spočívají v úsporách při konstrukci a ve spotřebě prostoru, v delší životnosti PV panelu a ve vyšší autonomii systému.

*Membráno-fotokatalytická separace.* Moderní čistírenské postupy založené na separačních membránách trpí tím, že zadržované nečistoty způsobují zanášení membrán a pokles jejich výkonu. Vedle toho se vytváří koncentrát s vysokým obsahem nečistot, který je často nutno likvidovat nákladnými způsoby. Z uvedených důvodů je velmi přitažlivá myšlenka likvidace organických nečistot přímo na membráně nebo v její blízkosti některým z moderních oxidačních postupů. Současná aplikace obou procesů dosud není uvedena do průmyslového měřítko ale je předmětem řady výzkumných programů na různých světových pracovištích.

Italští výzkumníci z Univerzity Palermo spolu se španělskými pracovníky z “Plataforma Solar de Almeria” (1.P.56) studovali rozklad antibiotik v odpadních vodách. Je známo, že 60-90% desinfekčních prostředků a různých léčiv prochází běžnou biologickou čistírnou v nerozloženém stavu. Membráno-fotokatalytická separace má v těchto případech obtížně biologicky degradovatelných či toxických nečistot možnost širokého uplatnění.

Ve dvou fotoreaktorech ozařovaných umělým UV světlem a slunečním světlem za přítomnosti nanofiltračních membrán se prokázaly výhody hybridního procesu membráno-fotokatalytické

separace. Membrány zadržely všechny nerozložené molekuly antibiotik, v tomto případě lincomycinu. Zadržely rovněž částice dispergovaného fotokatalyzátoru i produkty částečné degradace antibiotik. Přítomnost fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$  zajistila o řád vyšší rychlost destrukce antibiotik oproti případu bez katalyzátoru.

Zajímavé použití membrán při fotokatalytické destrukci kyseliny dihydroxybenzoové (DHBA) v průmyslových zakalených odpadních vodách popsali pracovníci University P. Sabatiera z Toulouse (1.C.11). Reakční tank byl dialyzační membránou rozdělen na kalnou část (před membránou) a čirou část (za membránou). V čiré části byla umístěna UV lampa. Membrána tak chránila lampu před zněčištěním, selektivně propouštěla do permeátu k fotolýze pouze molekuly DHBA a vodu, zatímco částice tvořící zákal zůstaly v retentátu. Při fotokatalýze sloužila membrána i k separaci  $\text{TiO}_2$ .

### Aplikační výzkum – hlavní směry

#### Kapaliny:

- voda pitná - 1.P.43, 1.P.51, 1.C.8
- dezinfekce vody – 1.P.24, 1.C.6
- podzemní vody s toluenem, 1.P.53
- odpadní vody, 1.P.38 (papírny), 1.C.11 (kaly), 1.P.68 (textilky), 1.P.26 (výrobní olivového oleje)
- kyselina šťavelová 1.C.1., kyselina maleinová 1.P.23, kyselina mravenčí 1.P.27
- metanol 1.P.21, etylglykol 1.P.37 (z protinámrazových prostředků)
- dusíkaté látky včetně triazinů, studie mechanismu 1.C.5
- chlorfenoly 1.C.8., 1.C.12, 1.P.14, 1.P.66, nonylfenol, bisfenol-A (endokrinní jedy) 1.P.28, dihydroxybenzeny 1.P.34
- huminové kyseliny 1.C.9
- barviva 1.P.42 (azová), 1.P.25 (přírodní azová, Amarant), 1.C.5, 1.P.55, 1.P.31 (reaktivní), 1.P.67 (obecně textilní), 1.P.68 (metylenová modř), 1.P.30 (Rhodamin 6G)
- zbytky léčiv 1.C.7 (diclofenac), 1.P.33, 1.P.56, 1.P.62, 1.P.19 (penicilin), 1.P.36 (paracetamol)
- herbicidy 1.P.40, 1.C.10, 1.C.12, 1.C.54, porovnání aktivit katalyzátorů 1.P.15 (příklad imazapyr), pesticidy v poloprovozním měřítku 1.P.39
- ostatní látky biologicky obtížně odbouratelné 1.P.18 (halogenované pyridiny),
- povrchově aktivní látky 1.C.3, 1.P.13, 1.P.28
- EU prioritní polutanty dle směrnice 2000/60/EC, zejména 7 pesticidů se střední a vysokou rozpustností – Alachlor, Atrazin, Chlorfenvinfos, Diuron, Isoproturon, Lindan, Pentachlorfenol 1.C.2, 1.P.22, 1.P.29
- těžké kovy 1.P.16, 1.P.17 (stříbro),

#### Vzduch:

- trichloretylén 2.C.1., 2.P.3., perchloretylén 2.P.3.
- acetonitril 2.C.7.
- toluen 2.P.4.
- alkoholy 2.P.5.
- vzduch v místnostech 2.C.2. (baktericidní účinek), 2.P.6., 2.P.8.

Účast autorů na konferenci byla spolufinancována z grantů MŠMT 1P04LA218 a Ministerstva průmyslu a obchodu FT-TA/023. Literární odkazy jsou ve formátu označení přednášek ve sborníku abstraktů „SPEA 3 - 3rd European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – Book of Abstracts“ Universitat de Barcelona. Abstrakty jsou dostupné u autorů článku.