

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Studium fotokatalytické degradace organického znečištění UV zářením

Bc. Jarmila Češková

Diplomová práce

2017

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology  
Department of Environmental and Chemical Engineering

Study of photocatalytic degradation of organic pollution by UV radiation

Bc. Jarmila Češková

Master's Thesis

2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jarmila Češková**  
Osobní číslo: **C14550**  
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Chemické inženýrství**  
Název tématu: **Studium fotokatalytické degradace organického znečištění UV záření**  
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši v oblasti využití fotokatalytické degradace UV záření při odstraňování polutantů (barviv, léčiv) ze znečištěných vod. Porovnejte různé typy zařízení a způsoby provádění procesu fotodegradace. Specifikujte hlavní faktory ovlivňující účinnost procesu, jako jsou: uspořádání a geometrie zařízení, včetně umístění zdroje UV záření, druh a koncentrace katalyzátoru, míchání, provzdušňování apod.
2. Na základě literární rešerše vyberte vhodný polutant s ohledem na možnost analytického stanovení jeho koncentrace. Navrhněte laboratorní zařízení a proměřte kinetiku odbourávání zvoleného polutantu.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a pokuste se o vytvoření matematického modelu kinetiky fotodegradace. Zhodnoťte vliv jednotlivých parametrů ovlivňujících účinnost procesu.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Petr Doleček, CSc.**

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

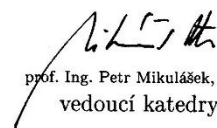
Datum zadání diplomové práce: **25. ledna 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. ledna 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Bc. Jarmila Češková

## **PODĚKOVÁNÍ:**

Zde bych chtěla poděkovat panu doc. Ing. Petru Dolečkovi, CSc., za odborné vedení, pomoc a vstřícnost, které mi umožnily zpracování diplomové práce. Také bych chtěla poděkovat své rodině za podporu a pomoc při psaní mé diplomové práce

## **ANOTACE**

Práce se zabývá studiem fotokatalytické degradace organických polutantů v odpadních vodách pomocí UV záření. Je zde shrnuto využití fotokatalytické degradace za přítomnosti oxidu titaničitého jako katalyzátoru pro odstraňování organického znečištění. Je popsán princip fotokatalytické degradace a vlivy různých parametrů na průběh reakce, dále jsou zde uvedeny některé návrhy na konstrukci fotoreaktorů. Experimentálně byla zkoumána a vzájemně porovnána fotokatalytická účinnost různých katalyzátorů na bázi oxidu titaničitého.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

fotokatalýza, oxid titaničitý, organické znečištění

## **ANNOTATION**

The thesis deals with photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater by using UV radiation. The paper summarizes the use of photocatalytic degradation in the presence of titanium dioxide as a catalyst for the removal of organic pollutants. There is described the principle of photocatalytic degradation and influences of various parameters on the reaction process, and some designs for the construction of photoreactors. The experiments examined the photocatalytic efficiency of the various titanium dioxide catalysts and compared to each other.

## **KEYWORDS**

photocatalysis, titanium dioxide, organic pollution

# OBSAH

0. Úvod.....	14
1. Teoretická a rešeršní část.....	15
1.1 Fotokatalytická degradace UV zářením.....	15
1.1.1 Fotokatalytická degradace za přítomnosti TiO <sub>2</sub> .....	16
1.1.2 Oxid titaničitý.....	17
1.2 Organické znečištění odpadních vod.....	18
1.2.1 Barviva.....	18
1.2.2 Léčiva.....	18
1.2.3 Olejové a ropné látky.....	18
1.3 Fotokatalytické reaktory.....	18
1.3.1 Rozdělení fotokatalytických reaktorů.....	18
1.3.2 Katalyzátor.....	18
1.3.3 Zdroj záření.....	19
1.3.4 Typy reaktorů.....	21
1.4 Kinetika fotokatalytické reakce.....	28
1.4.1 Kinetika 0. řádu.....	28
1.4.2 Kinetika 1. řádu.....	28
1.4.3 Langmuir-Hinshelwoodův kinetický mechanismus.....	29
1.5 Podmínky ovlivňující průběh reakce.....	30
1.5.1 Počáteční koncentrace polutantu.....	30
1.5.2 Koncentrace katalyzátoru.....	30
1.5.3 Provzdušňování.....	30
1.5.4 Teplota.....	30
1.5.5 Vliv pH.....	30
1.5.6 UV záření.....	31
1.6 Následná úprava čištěných vod.....	31



1.6.1	Mikrofiltrace, Ultrafiltrace.....	31
1.6.2	Nanofiltrace .....	31
1.7	Souhrn řešeršní části a stanovení cílů .....	32
2.	Experimentální část.....	34
2.1	Modelové znečištění.....	34
2.2	Katalyzátory .....	35
2.2.1	Aeroxide TiO <sub>2</sub> P25.....	35
2.2.2	Aeroxide TiO <sub>2</sub> P90.....	36
2.2.3	Hombikat UV 100.....	36
2.2.4	Peritox AV-01.....	36
2.3	Experimentální zařízení .....	37
2.4	Další přístrojové vybavení .....	38
2.4.1	Měřič intenzity UV záření – YK-35UV .....	38
2.4.2	Ultrazvuková lázeň – DT-100.....	38
2.4.3	Váhy – SARTORIUS-CPA623S .....	38
2.4.4	Spektrofotometr – HACH-LANGE DR 6000 .....	38
2.4.5	Mikrofiltrační zařízení .....	38
2.5	Výběr vhodné separace katalyzátoru .....	38
2.6	Distribuce záření UV-LED lampy .....	39
2.7	Pracovní postup při fotodegradaci .....	39
2.7.1	Stanovení absorpčního maxima modelového znečištění .....	40
2.7.2	Stanovení adsorpční izotermy.....	41
2.7.3	Fotokatalytické odbourávání modelového znečištění.....	41
3.	Výsledky a jejich diskuze .....	42
3.1	Stanovení adsorpčních izoterm .....	42
3.2	Fotokatalytické odbourávání modelového znečištění .....	43
4.	Závěr .....	48

5. Použitá literatura .....	49
-----------------------------	----

## SEZNAM ILUSTRACÍ

Obr 1.	Mechanismus fotokatalýzy .....	16
Obr 2.	Krystalová struktura TiO <sub>2</sub> – rutil, anatas, brookit .....	17
Obr 3.	Porovnání rtuťové výbojky a LED diody .....	20
Obr 4.	Schematické znázornění fotokatalytické jednotky s recirkulací suspenze .....	21
Obr 5.	Schématické znázornění upflow reaktoru .....	22
Obr 6.	Schématické znázornění fotokatalytické jednotky s ultrafiltrací jako separačním krokem .....	23
Obr 7.	Schématické znázornění simulace solárního fotokatalytického reaktoru .....	23
Obr 8.	Schématické znázornění vírového reaktoru .....	24
Obr 9.	Schematické znázornění fotokatalytického reaktoru Photo-CREC Water-I .....	25
Obr 15.	Strukturní vzorec methyloranže .....	34
Obr 16.	Závislost absorpance na koncentraci methyloranže při 464nm.....	35
Obr 17.	Velikost a struktura katalyzátoru (AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P25, Evonik Industries, D)	35
Obr 18.	Velikost a struktura katalyzátoru (HOMBIKAT UV-100, Sachtleben Chemie GmbH, D) .....	36
Obr 19.	Velikost a struktura katalyzátoru (PERITOX AV-01, Precheza, ČR) .....	36
Obr 20.	Experimentální zařízení pro fotokatalytický rozklad modelové látky .....	37
Obr 21.	Graf distribuce záření UV-LED lampy .....	39
Obr 22.	Graf závislosti absorpance roztoku metyloranže na vlnové délce .....	40
Obr 23.	Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci katalyzátoru 0,5 g/l .....	42
Obr 24.	Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci katalyzátoru 5 g/l .....	43
Obr 25.	Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci modelového znečištění 40 mg/l .....	44
Obr 26.	Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci modelového znečištění 80 mg/l .....	44

Obr 27. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci modelového znečištění 160 mg/l .....	45
Obr 28. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci modelového znečištění 320 mg/l .....	45
Obr 29. Závislost relativní koncentrace modelového znečištění na čase, pro různé počáteční koncentrace modelového znečištění a katalyzátor AEROXIDE P25 .....	46
Obr 30. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, pro počáteční koncentraci modelového znečištění 160 mg/l a katalyzátor AEROXIDE P25 .....	47

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

LED	dioda emitující světlo
MO	methylovaná látka
UV	ultrafialové záření
VIS	viditelné záření
$E_{ph}$	energie fotonu [eV]
$E_{vb}$	energie valenčního pásu [eV]
$E_{cb}$	energie vodivostního pásu [eV]
$E_{bg}$	energie zakázaného pásu [eV]
$\tau$	čas [s]
$c$	koncentrace složky [g/l]
$c_0$	počáteční koncentrace složky [g/l]
$k$	rychlostní konstanta [ $s^{-1}$ ]
$a$	adsorbované množství složky [g/g]
$a_{max}$	parametr Langmuirovy izotermy [g/g]
$\Theta$	adsorbované množství složky na povrchu
$b$	parametr Langmuirovy izotermy [l/g]
$K$	adsorpční konstanta
$A$	absorbance [-]
$\epsilon$	molární absorpční koeficient [l/mol-cm]

## 0. ÚVOD

Je kladen čím dál větší důraz na čištění odpadních vod, v souvislosti se zpřísnujícími se předpisy a zvyšujícími se náklady na kvalitnější čištění odpadních vod a jejich regeneraci. Znečištění odpadních vod se tak stává předmětem studií, zvláště pak organické znečištění, které nelze odbourat biologickým čištěním, a proto se biologické čištění odpadních vod musí nahradit anebo doplnit chemickými či fyzikálními procesy např. srážením, adsorpcí, flotací apod. V posledních letech také se zvyšuje výzkum a použití tzv. pokročilých oxidačních procesů.

Těmito procesy lze biologicky neodbouratelné znečištění rozložit na biologicky odbouratelné látky, nebo celkově odstranit rozkladem až na oxid uhličitý, vodu a minerální soli. Mezi tyto procesy se řadí právě fotokatalytická degradace za přítomnosti UV záření.

# 1. TEORETICKÁ A REŠERŠNÍ ČÁST

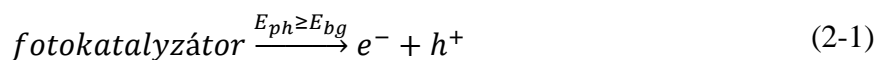
V této části je shrnuto využití fotokatalytické degradace organických polutantů ze znečištěných vod při jejich odstraňování pomocí UV záření. Dále se zde porovnávají různé typy zařízení a jejich provozní podmínky. Na základě těchto údajů je následně navrženo zaměření experimentální části diplomové práce.

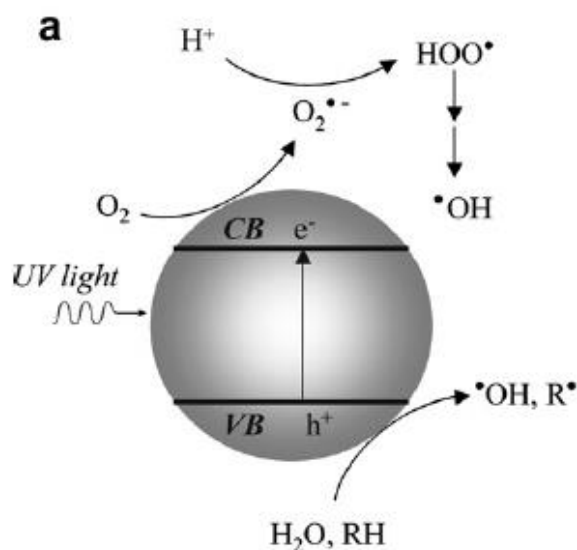
## 1.1 FOTOKATALYTICKÁ DEGRADACE UV ZÁŘENÍM

Fotochemická reakce je reakce, která je iniciována absorpcí záření a zahrnuje alespoň v jednom reakčním kroku excitovaný stav reaktantu. V nejjednodušším případě je reaktant převeden do excitovaného stavu. Přičemž chemické vlastnosti reaktantu se v excitovaném stavu zcela liší od základního stavu a lze jej považovat za zcela jinou sloučeninu. Takto pozměněná sloučenina pak dále může podstupovat monomolekulární dekompozici, přeskupení nebo bimolekulární reakci. Základním principem fotokatalýzy je oddělení absorpčního kroku od reakce, která vytváří produkt [1].

Pro průběh heterogenní fotokatalytické reakce musí být splněny tři podmínky: emitovaný foton (v příslušné vlnové délce), katalyzátor (obvykle polovodičový materiál), a silné oxidační činidlo (ve většině případů kyslík). Absorbované fotony by měly být považovány za nehmotný reaktant, které stejně jako ostatní reagující složky, musí být přítomny, aby došlo k reakci.

Reakce začíná, když foton s energií, která je rovna, nebo větší, než tzv. energie zakázaného pásu ( $E_{bg}$ ) fotokatalyzátoru dosáhne na jeho povrch, což vede k molekulární excitaci. Energie  $E_{bg}$  je definována jako rozdíl energií mezi naplněným valenčním pásem ( $E_{vb}$ ) a prázdným vodivostním pásem ( $E_{cb}$ ) fotokatalyzátoru, v řádech několika elektronvoltů. Díky excitaci se generují pohyblivé elektrony v energeticky vyšším vodivostním pásmu a elektronové díry v nižším energetickém valenčním pásmu katalyzátoru, dle rovnice 2-1 a reakce znázorněné na obrázku 1 [2].





Obr 1. Mechanismus fotokatalýzy [3]

### 1.1.1 FOTOKATALYTICKÁ DEGRADACE ZA PŘÍTOMNOSTI TiO<sub>2</sub>

Heterogenní fotokatalytická reakce může být popsána jako stupňovitý proces, při kterém excitovaný TiO<sub>2</sub> vygeneruje elektron a elektronovou díru.



Druhým krokem je elektronový přenos z adsorbovaného substrátu (RX<sub>ad</sub>), adsorbované vody nebo OH<sup>-</sup><sub>ad</sub> iontu, na elektronovou díru.



Třetím krokem je velmi důležitá, zejména v důsledku vysokých koncentrací OH<sup>-</sup>, disociace vody na ionty.



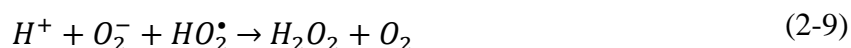
Molekulární kyslík se chová jako akceptor při přenosu elektronu.



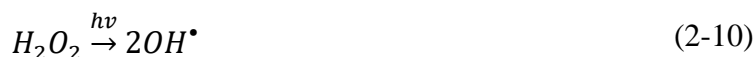
Superoxidové anionty mohou být následně zapojeny do následujících reakce.



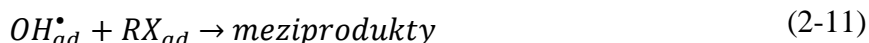




Fotokatalytická přeměna peroxidu vodíku pak poskytuje více volných  $OH^\bullet$  radikálů.



A konečně,  $OH^\bullet$  radikály oxidují adsorbované organické sloučeniny ze znečištění ( $RX_{ad}$ ) na povrchu částic oxidu titaničitého.

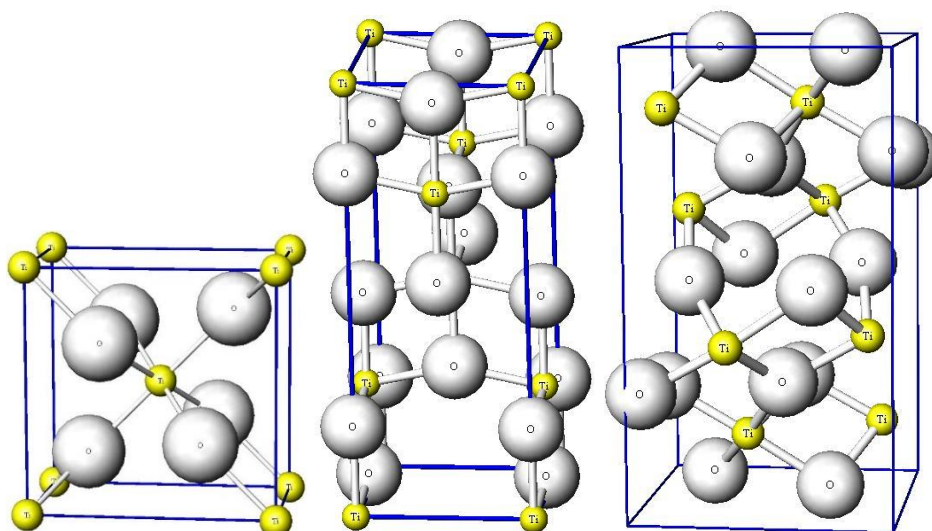


$OH^\bullet$  radikály, jak je popsáno v rovnici (2-11), jsou velmi reaktivní a napadají molekuly sloučenin tvořící znečištění a rozkládají je do minerálních kyselin, oxidu uhličitého a vody [2].

### 1.1.2 OXID TITANIČITÝ

Oxid titaničitý je přirozeně se vyskytující minerál, který se vyskytuje v řadě krystalických forem, z nichž nejdůležitější jsou rutil a anatas. Je to tuhá, netoxická, chemicky odolná látka nepodléhající degradaci. V práškové formě je nejčastěji používán jako pigment a díky jeho fotokatalytické aktivitě i jako katalyzátor fotochemických reakcí. Díky svým jedinečným vlastnostem je oxid titaničitý široce používán v oblasti nanotechnologie. Byl jedním z prvních materiálů používaných v nanotechnologických výrobcích. Nicméně potenciální toxicita nanočástic oxidu titaničitého je kontroverzním tématem.

$TiO_2$  může být přítomen ve třech základních krystalových modifikacích: rutil, anatas a brookit, které se od sebe liší šířkou tzv. zakázaného pásu. Hodnota energie zakázaného pásu u rutilu je 3,0 eV, anatasu 3,2 eV a brookitu 3,3 eV [4].



Obr 2. Krystalová struktura  $TiO_2$  – rutil, anatas, brookit [5]

## **1.2 ORGANICKÉ ZNEČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD**

### **1.2.1 BARVIVA**

V různých odvětvích průmyslu (textilní, papírenský, barvírenský apod.) se používají různé typy často toxických barviv. Odpadní vody, které obsahují barviva, jsou vysoce zbarvené a způsobují viditelné znečištění vody recipientu [6].

### **1.2.2 LÉČIVA**

Léčiva jsou látky sloužící k předcházení, zmírnění projevů a léčení nemocí. Odpad z průmyslově vyráběných léčiv, i z jejich užívání, se tak musí projevit v životním prostředí jako špatně odbouratelné organické znečištění v odpadních vodách [7].

### **1.2.3 OLEJOVÉ A ROPNÉ LÁTKY**

Odpadní vody s obsahem olejů a ropných látek představují především průmyslové odpadní vody z různých odvětví. Mezi hlavní producenty těchto odpadních vod patří petrochemický průmysl (rafinerie), potravinářský průmysl (jatká), strojírenství a automobilový průmysl [8].

## **1.3 FOTOKATALYTICKÉ REAKTORY**

### **1.3.1 ROZDĚLENÍ FOTOKATALYTICKÝCH REAKTORŮ**

Design fotokatalytických reaktorů pro úpravu vody lze klasifikovat podle těchto následujících charakteristik.

A) Forma katalyzátoru: katalyzátor může být buď v suspenzi, nebo imobilizovaný na povrchu:

- fotokatalytické suspenzní reaktory
- fotokatalytické reaktory s imobilizovaným katalyzátorem

B) Typ osvětlení: Typ ozařování je hlavním problémem pro fotokatalytické reaktory. Reaktory mohou být ozařovány použitím:

- UV polychromatické výbojky
- LED diody schopné emitovat UV záření
- slunečního světla

C) Poloha zdroje ozařování: Poloha lampy nebo zdroje ozařování je charakteristickým znakem fotokatalytického reaktoru. Polohu lampy určují různé konfigurace:

- reaktory s ponořeným světelným zdrojem
- reaktory s externím světelným zdrojem
- reaktory s distribuovanými zdroji světla [2]

### **1.3.2 KATALYZÁTOR**

Katalyzátor může být použit ve dvou formách, buď jako suspenze, nebo jako imobilizovaný film. U reaktorů pracujících s částicemi katalyzátoru v suspenzní formě je reakční rychlost určena převážně intenzitou světla na povrchu, účinností katalyzátoru a adsorpčními vlastnostmi reakčních a nereagujících složek v systému. Použití suspenzí však vyžaduje následnou separaci a recyklaci velmi jemného katalyzátoru z čištěné kapaliny a může být složitým, časově náročným a nákladným procesem. Hloubka pronikání UV záření je navíc omezena díky silné absorpci jak katalyzátoru, tak rozpuštěných organických látek. Výše uvedené problémy by se mohly eliminovat v reaktorech s imobilizovaným katalyzátorem. Imobilizace polovodičů však vytváří jedinečný problém. Tím že reakce probíhá na rozhraní kapalina-pevná látka, bude v celkové rychlosti hrát důležitou roli přenos hmoty z kapaliny na povrch katalyzátoru [9].

#### **1.3.2.1 Imobilizovaný na povrchu**

Návrh reaktoru s imobilizovaným katalyzátorem obsahuje katalyzátor ukotvený na pevný nosič, nebo dispergovaný na stacionární fázi. Při použití imobilizovaného katalyzátoru se snižuje velikost povrchu katalyzátoru dostupného pro reakci. Kromě toho musí katalyzátor přilnout k nosiči v reaktoru, a pokud není nosič UV transparentní, je opticky omezena konstrukce reaktoru. Pro imobilizaci katalyzátoru na nosič existují různé metody (sol-gel metody, vytahováním z roztoků, práškové aerosolové povlaky, oxidace zdrojového kovu a další) pro různé nosiče (skleněné trubice, kuličky, deky, vlákna; titan a jeho slitiny, nerezová ocel, křemen a další) [10].

#### **1.3.2.2 Dispergovaný v roztoku**

V suspenzních reaktorech jsou částice katalyzátoru volně dispergovány v kapalině a fotokatalýza je plně integrována do mobilní fáze.

### **1.3.3 ZDROJ ZÁŘENÍ**

Pro aktivaci katalyzátoru se nejvíce využívá blízká UV oblast spektra. Zdroje záření lze rozdělit na tepelné, luminiscenční a LED.

Typickými zdroji záření tedy jsou:

- sluneční světlo,
- obloukové výbojky,
- fluorescenční výbojky,
- žárovky,
- LED diody.

#### **1.3.3.1 Obloukové výbojky**

Mezi nejčastěji používané zdroje záření pro fotokatalytické reakce patří rtuťové výbojky. Rtuťové výbojky se dělí podle tlaku Hg par na nízkotlaké, střednětlaké a vysokotlaké.

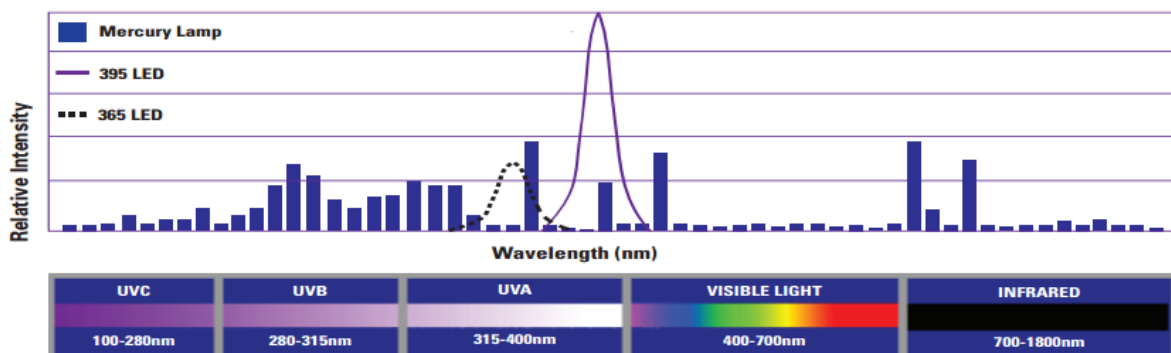
Střednětlaké výbojky emitují záření o vlnových délkách v rozsahu od 310 do 1000 nm, přičemž nejintenzivnější čáry jsou při 313, 366, 436, 576 a 578 nm. Výbojka má relativně vysokou intenzitu záření, ale kvůli krátké životnosti a vysokému tepelnému výkonu (potřeba chlazení), se hodí spíše pro experimentální použití než pro průmyslové použití [11, 12].

### 1.3.3.2 Fluorescenční výbojky

Zdrojem záření ve fluorescenční výbojce je speciální luminofor, kterým je zevnitř potažená skleněná trubice. Uvnitř trubice se nachází malé množství rtuti a elektrody na obou koncích. Rtuťový výboj vzniklý mezi elektrodami vydává záření, které je absorbováno luminoforem a v důsledku toho vyzařuje záření spojitého spektra ve viditelné oblasti. Na chemickém složení luminoforu pak závisí spektrální charakteristika záření. Zdroje dosahují obecně nižších intenzit záření [11, 12].

### 1.3.3.3 LED diody

V posledních letech se vývoj zabýval použitím diod jako zdrojů UV záření. Dioda je tvořena polovodičovým čipem, typu N-P. Při dostatečně vysokém napětí začne přes N-P rozhraní procházet proud, který je spojen s přechodem elektronů z oblasti N do oblasti P. V oblasti P se elektrony rekombinují s pozitivním nábojem a dojde k uvolnění kvanta elektromagnetické energie – fotonu. Vlnová délka uvolněného záření závisí na použitém materiálu polovodiče. Obrovskou výhodou tohoto zdroje je, že emituje záření v úzkém pásmu vlnových délek (obr 2.3) [11].



Obr 3. Porovnání rtuťové výbojky a LED diody [13]

Reaktory lze z hlediska použití rozdělit na dva hlavní typy. První využívající sluneční záření se dělí na nekoncentrační a koncentrační reaktory. Nekoncentrační využívají intenzity záření stejné (nebo menší) než přirozené sluneční záření, zatímco koncentrační reaktory využívají intenzity záření větší, než odpovídá ekvivalentu přirozeného slunečního záření. Druhé jsou

reaktory, které jako zdroj záření využívají výbojky, lampy nebo diody. Tyto reaktory lze rozdělit pak podle umístění zdroje na:

- Reaktory s ponořeným světelným zdrojem, kde je lampa umístěna uvnitř jednotky.
- Fotokatalytické reaktory s vnějším zdrojem, které mají lampy umístěné mimo reaktorovou nádobu.
- Distribuované reaktory, kde se záření dopravuje ze zdroje do reaktoru optickými prostředky, jako jsou reflektory nebo světlovody [2].

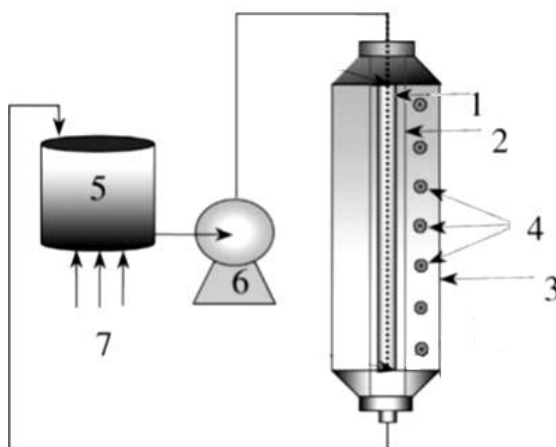
### 1.3.4 TYPY REAKTORŮ

S ohledem na výše uvedené parametry reaktorů, bylo navrženo několik konfigurací pro fotokatalytické reaktory. Reaktory můžeme rozdělit do dvou hlavních kategorií s ohledem na formu použitého katalyzátoru a to na suspenzní reaktory a reaktory s imobilizovaným katalyzátorem. Konkrétní příklady navržených reaktorů jsou uvedeny níže.

#### 1.3.4.1 Suspenzní reaktory

##### 1.3.4.1.1 Kruhový suspenzní reaktor

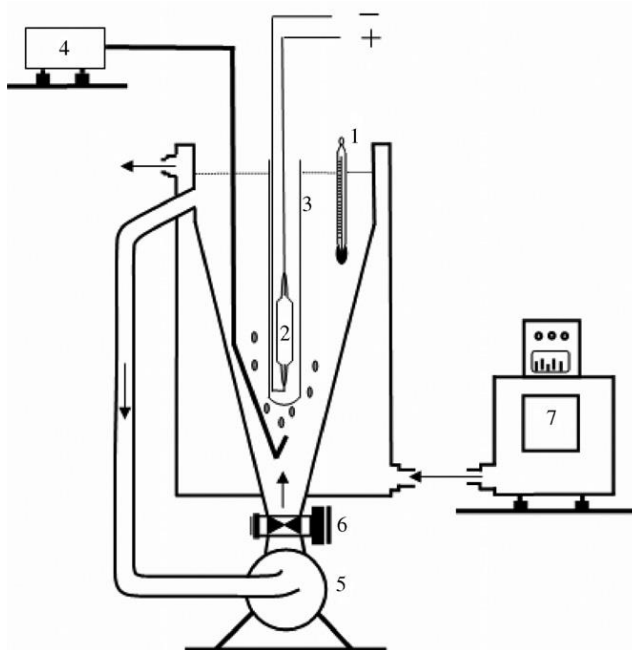
Fotokatalytickou jednotku tvoří dva soustředné válce, kde vnitřní válec je transparentní vůči UV záření (sklo Pyrex). Suspenze  $\text{TiO}_2$  protéká prstencovým kanálem vytvořeným dvěma trubicemi. Lampa je umístěna uvnitř vnitřní průhledné trubice. Tato geometrie poskytuje symetrické ozařovací pole. Tento typ se v rozsáhlých experimentech používá i ve velkém měřítku, reaktory jsou snadno ovladatelné a vhodné i pro průmyslové aplikace. Typickým příkladem tohoto reaktoru je reaktor Photo-CREC Water-II [2].



Obr 4. Schematické znázornění fotokatalytické jednotky s recirkulací suspenze. (1) Zdroj UV záření, (2) vnitřní válec, (3) vnější válec, (4) okna z taveného křemene, (5) míchaná nádrž, (6) odstředivé čerpadlo, (7) vstup vzduchu. (upraveno) [14]

#### 1.3.4.1.2 Upflow reaktor

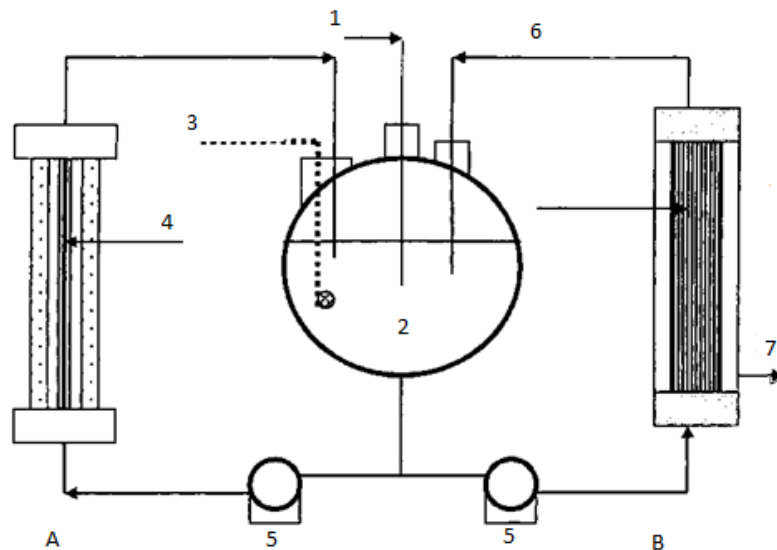
Symetrický prstencový reaktor s kuželovitým tvarem s centrálně umístěnou UV lampou. Čerpadlo zajišťuje oběhový a odtokový systém, který přečerpává suspenzi z horní části reaktoru a přivádí zpět dolů, těsně pod lampu. Tímto způsobem se promíchává suspenze a kolem zdroje dochází k fluidizaci částic katalyzátoru. Vzhledem k tomu, že fotokatalýza je podpořena přívodem kyslíku, je do reakčního systému přiváděn vzduch za použití kompresoru [15].



Obr 5. Schématické znázornění upflow reaktoru: (1) teploměr; (2) UV lampa; (3) křemenná trubice; (4) vzduchový kompresor; (5) čerpadlo; (6) ventil; (7) termostat [15]

#### 1.3.4.1.3 Integrovaný fotokatalytický reaktor s membránovou jednotkou

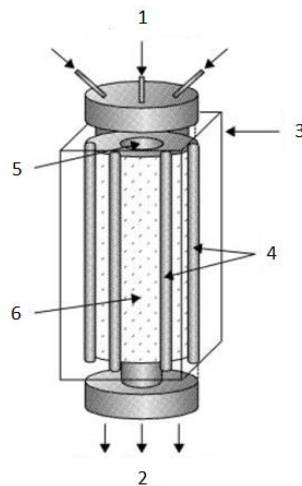
Tento druh reaktoru spojuje průtočný fotokatalytický reaktor a membránovou jednotku. Membránový modul pak umožňuje separaci katalyzátoru z čisté procesní vody a zároveň recyklaci katalyzátoru zpět do reaktoru [2].



Obr 6. Schématické znázornění fotokatalytické jednotky s ultrafiltrací jako separačním krokem: (A) prstencový fotokatalytický reaktor, (B) ultrafiltrační jednotka; (1) přívod reakční vody, (2) zásobník, (3) přívod vzduchu, (4) UV zdroj záření, (5) čerpadla, (6) retentát, (7) permeát (upraveno) [16]

#### 1.3.4.1.4 Photo-CREC Water-III

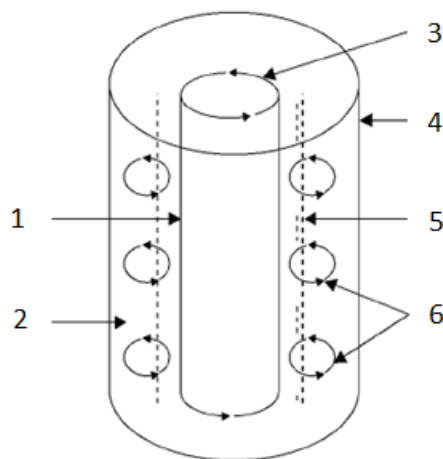
Tento reaktor se skládá z válcovité nádoby s vnějším osvětlením. Tento reaktor je navržen tak, aby simuloval reaktor využívající sluneční záření. Tato jednotka sdílí řadu vlastností s technologií Photo-CREC-Water II. Schématické znázornění tohoto reaktoru je na obr 2.7 [2].



Obr 7. Schématické znázornění simulace solárního fotokatalytického reaktoru: (1) vstup; (2) výstup; (3) vnější plášť s reflexní vrstvou; (4) UV lampy; (5) vnitřní trubice; (6) vnější trubice (upraveno) [2]

#### 1.3.4.1.5 Taylorův vířivý reaktor

Reaktor se skládá ze dvou koaxiálních válců a volně tekoucí suspenze částic, které cirkulují v prstencovitém kanálu. Lampa je uložena ve vnitřním válci. Vířivý tok tekutiny je zajištěn prostřednictvím otáčení vnitřního válce. Katalyzátor se ozařuje periodicky, protože částice katalyzátoru se pohybují k ozařované části reaktoru ve vírech [2].



Obr 8. Schématické znázornění vířivého reaktoru: (1) oblast osvětlení, (2) oblast bez osvětlení, (3) vnitřní rotující válec, (4) vnější statický válec, (5) hloubka průniku světla, (6) rotující víry (upraveno) [2]

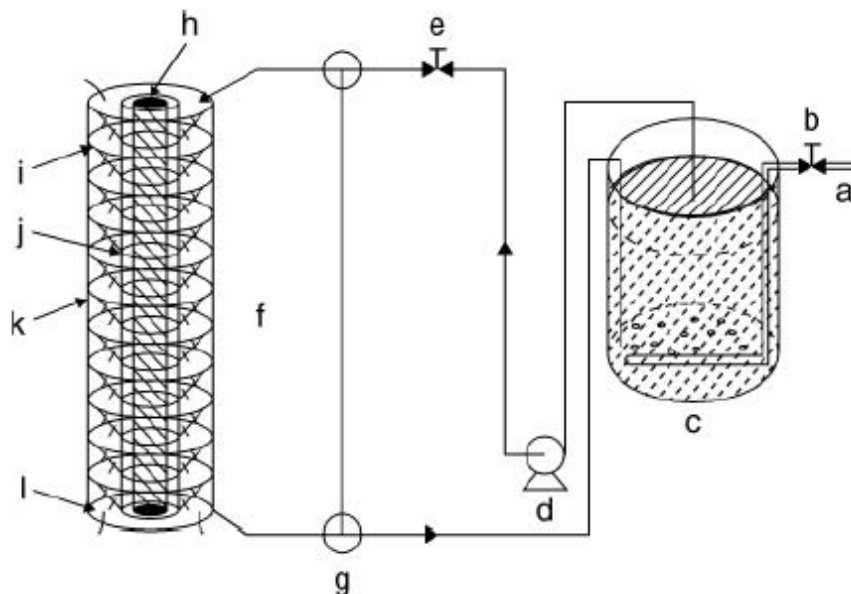
#### 1.3.4.2 Reaktory s imobilizovaným katalyzátorem

Reaktory s imobilizovaným katalyzátorem mají většinou podobné uspořádání jako reaktory suspenzní pouze s tím rozdílem, že katalyzátor je umístěn na nosiči, který je obtékán reakční kapalinou.

##### 1.3.4.2.1 Photo-CREC Water I

Kruhový kanál s koši (nosiče pro katalyzátor) umístěnými v úhlu 45 ° charakterizuje tento reaktor. Reaktor je nakonfigurován s nerezovými rozestupy umístěnými mezi koši. Tyto rozpěry zajišťují koš v dané poloze a zajišťují minimální ztrátu záření. V centrálním kanálu je umístěna UV lampa. Reakční voda stéká dolů. Voda opouštějící reaktor je přečerpána do zásobníku, kde probíhá okysličování. Čerpadlo slouží k vrácení vody do horní části jednotky reaktoru, čímž se uzavírá cyklus okysličené a recirkulace vody [2].

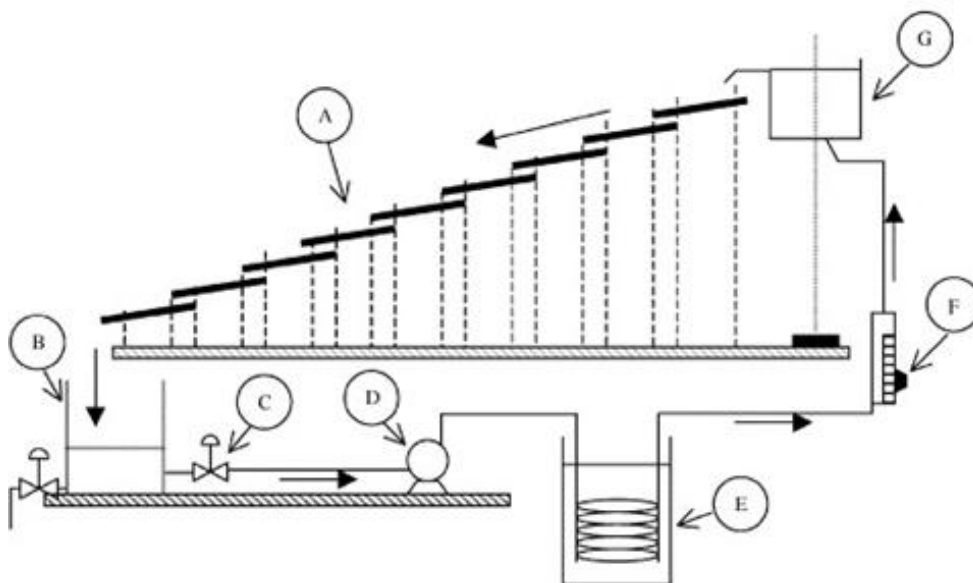




Obr 9. Schematické znázornění fotokatalytického reaktoru Photo-CREC Water-I: (a) stlačený vzduch, (b) regulátor přívodu vzduchu, (c) okysličování trubkovým rozdělovačem, (d) čerpadlo, (e) regulátor průtoku, (g) třicestný ventil, (h) lampa, (i) koš, (j) trubice z Pyrexového skla, (k) vnější trubice z plexiskla, (l) kruhový kanál [2]

#### 1.3.4.2.2 Reaktor se stékajícím filmem kapaliny

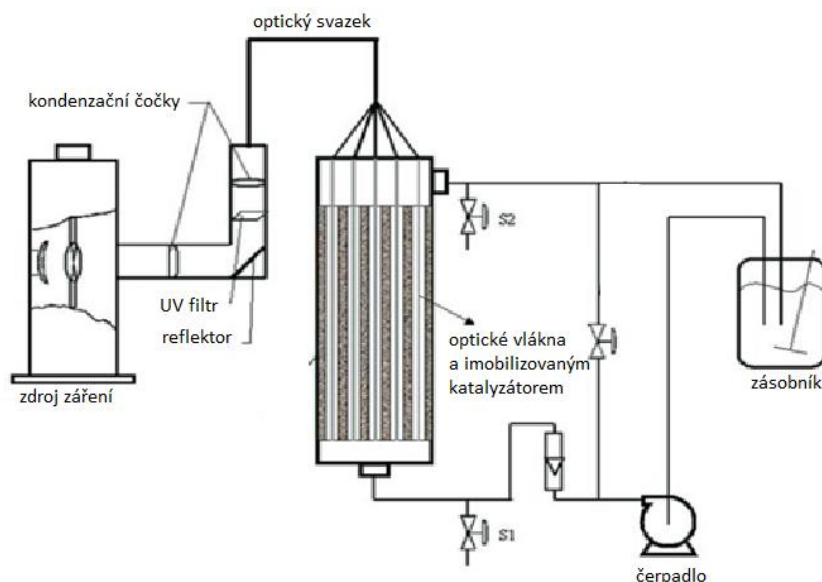
V reaktoru jsou kaskádovitě seřazené desky s imobilizovaným katalyzátorem, po kterých stéká např. odpadní voda. Tento druh reaktoru je vhodný při použití slunečního záření jako zdroje UV záření.



Obr 10. Schematický znázornění kaskádového reaktoru: (A) desky s imobilizovaným katalyzátorem, (B) zásobník s vypouštěcím ventilem, (C) ventil; (D) odstředivé čerpadlo, (E) chlazení, (F) průtokoměr; (G) zásobník [17]

### 1.3.4.2.3 Reaktor s optickými vlákny

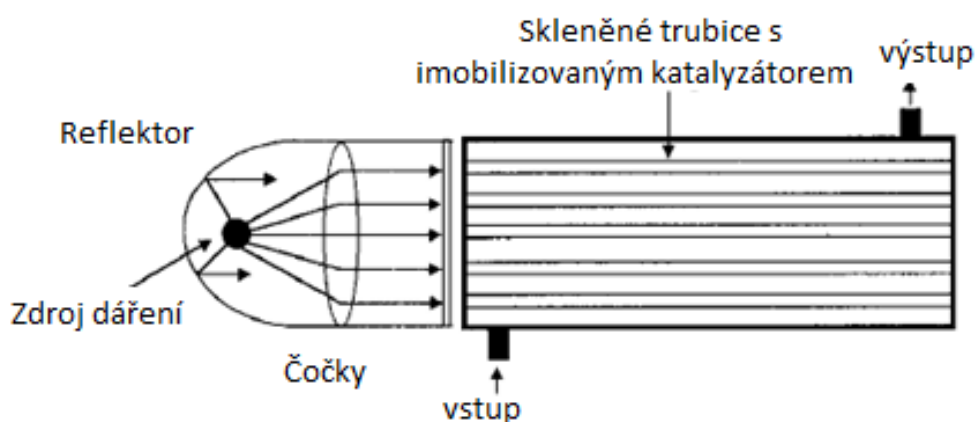
Reaktor je navržen se svazkem z optických vláken, které přenášejí záření k imobilizovanému  $\text{TiO}_2$ . Tento systém umožňuje ozařování ze vzdáleně umístěného zdroje záření od katalyzátoru s minimálním rozptylem a jednotným ozářením. Nevýhodami jsou náklady na optická vlákna a ztráty energie při zaostřování paprsku a přenosu fotonů.



Obr 11. Schematický diagram reaktoru s optickými vlákny (upraveno) [18]

### 1.3.4.2.4 Trubkový reaktor

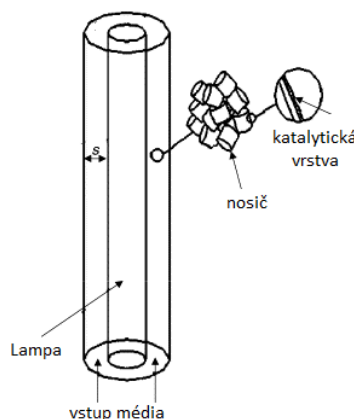
Trubkový reaktor je navržen jako válcová nádoba, která obsahuje duté trubice z křemenného skla, vně pokryté katalyzátorem. Reaktor připomíná svazkový trubkový výměník tepla, přičemž kontaminovaná voda proudí v jeho plášti. Ozařování je distribuováno v dutých trubicích přes reflektor. Reaktor poskytuje velký aktivní povrch katalyzátoru na jednotku objemu [19].



Obr 12. Schématické znázornění trubkového reaktoru (upraveno) [19]

#### 1.3.4.2.5 Reaktor s náplní

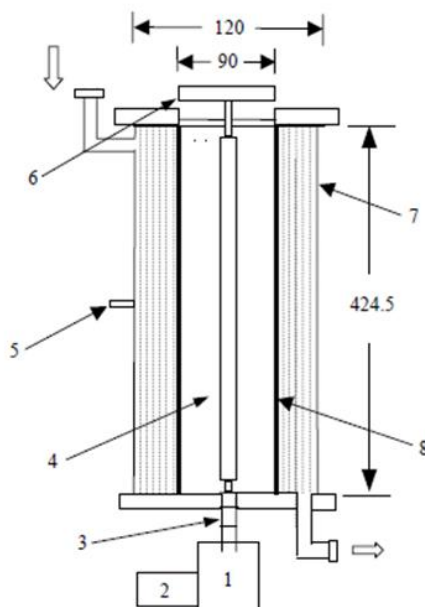
Náplňový reaktor je kruhová jednotka ozařovaná centrální lampou. V prostoru mezi vnitřním a vnějším válcem je pak umístěna výplň, na které je imobilizován katalyzátor. Náplň může mít různé geometrické charakteristiky (např. Raschigovy kroužky, skleněná síťovina, kuličky apod.) Nevýhodou tohoto typu reaktoru může být nerovnoměrné, nebo částečné ozáření katalyzátoru. Nerovnoměrné rozložení průtoku také může omezit množství procesní vody, která je v kontaktu s ozařovaným  $\text{TiO}_2$ , a tím negativně ovlivňovat celkovou výkonnost jednotky.



Obr 13. Schématické znázornění reaktoru s náplní (upraveno) [20]

#### 1.3.4.2.6 Vírový reaktor

Reaktor má podobné charakteristiky jako vírový reaktor s katalyzátorem ve formě suspenze. Zde je katalyzátor imobilizován na vnější straně vnitřní trubice.



Obr 14. Schématické znázornění vírového reaktoru: (1) motor, (2) regulátor rychlosti, (3) převodovka, (4) UV lampa, (5) odběr vzorků, (6) upevnění lampy, (7) vnější válec (8) vnitřní válec s imobilizovaným katalyzátorem (upraveno) [21]

## 1.4 KINETIKA FOTOKATALYTICKÉ REAKCE

Heterogenní fotokatalytické reakce v systému kapalina/pevná látka probíhají na rozhraní těchto fází. Heterogenní fotokatalýza probíhá několika dílčími ději. Reakce se skládá z pěti charakteristických kroků:

- transport reaktantů v kapalině na povrchu katalyzátoru,
- difúze reaktantů z vnějšího k vnitřnímu povrchu katalyzátoru,
- adsorpce reaktantů na povrchu katalyzátoru,
- chemická reakce na povrchu katalyzátoru,
- desorpce produktů zpět do kapaliny.

Výsledná rychlost celé reakce závisí na rychlosti jednotlivých kroků. Rychlost transportu výchozích látek a produktů mezi reakčním prostředím a povrchem katalyzátoru závisí na hydrodynamických a difuzních vlastnostech [22].

### 1.4.1 KINETIKA 0. ŘÁDU

Reakce nultého řádu jsou speciálním případem kinetických dějů, se složitým systémem souběžně probíhajících reakcí. Může nastat situace, kdy se na pravé straně rovnice nevyskytuje žádná koncentrace reagující složky, resp. vyskytují se na nultou mocninu. Kinetický součinn se zredukuje pouze na rychlostní konstantu [23].

Kinetická rovnice má tvar:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^0 = k \quad (2-12)$$

Po celou dobu reakce je rychlost konstantní. Dále můžeme kinetickou rovnici integrovat s výsledkem:

$$c_A = c_{A0} - k\tau \quad (2-13)$$

Poločas reakce je

$$\tau_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2k} \quad (2-14)$$

### 1.4.2 KINETIKA 1. ŘÁDU

Kinetika prvního řádu popisuje reakce s jednou výchozí látkou.



Kinetická rovnice má tvar:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A \quad (2-16)$$

z rovnice vyplývá, že rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci výchozí látky. Poločasreakce je dán vztahem:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2-16)$$

### 1.4.3 LANGMUIR-HINSHELWOODŮV KINETICKÝ MECHANISMUS

Pro vysvětlení kinetiky heterogenních fotokatalytických procesů lze použít také Langmuir-Hinshelwoodův kinetický mechanismus. Tento kinetický mechanismus se používá pro popis reakcí probíhajících na rozhraní plynné a pevné fáze, ale lze ho použít i pro popis dějů na rozhraní kapalně a pevné fáze nahrazením parciálních tlaků látky za jejich koncentraci v roztoku.

Mechanismus povrchových reakcí je založen na reakci atomů adsorbovaných na povrchu katalyzátoru a molekulových fragmentů.

Pro reakci popsanou rovnicí:



Je rychlost reakce dána vztahem

$$-\frac{dc}{d\tau} = k\theta_A\theta_B \quad (2-18)$$

kde  $\theta_A$  a  $\theta_B$  je stupeň pokrytí povrchu katalyzátoru látkou A a B,  $k$  je rychlostní konstanta. Vyjádřením  $\theta_A$  a  $\theta_B$  pomocí Langmuirovy rovnice (2-19) a (2-20) vyjádříme reakční rychlost:

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (2-19)$$

$$\theta_B = \frac{K_B c_B}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (2-20)$$

$$-\frac{dc}{d\tau} = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A K_B c_A c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2} \quad (2-21)$$

kde  $K_A$  a  $K_B$  jsou Langmuirovi adsorpční konstanty,  $c_A$  a  $c_B$  jsou koncentrace látek A, B a  $k$  je rychlostní konstanta.

Pro popis kinetiky heterogenních fotokatalytických reakcí u vedené v rovnici (2-15) lze použít následující zjednodušený vztah reakční rychlosti:

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{kK_A c_A}{1 + K_A c_A} \quad (2-22)$$

Při nízkých koncentracích lze ve jmenovateli zanedbat výraz  $K_A c_A$  získáme vztah:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kK_A c_A \quad (2-23)$$

Tímto zjednodušením se dostáváme zpět na kinetiku 1. řádu [24].

## **1.5 PODMÍNKY OVLIVŇUJÍCÍ PRŮBĚH REAKCE**

### **1.5.1 POČÁTEČNÍ KONCENTRACE POLUTANTU**

Rychlost reakce závisí na počáteční koncentraci rozpuštěné látky. Ačkoli při vysoké koncentraci je pozorovaná rychlost reakce nezávislá na koncentraci rozpuštěné látky, při nízkých koncentracích vykazuje závislost prvního řádu [25].

### **1.5.2 KONCENTRACE KATALYZÁTORU**

Obecně se zvýšením koncentrace katalyzátoru, vzrůstá povrchová plocha katalyzátoru, který je k dispozici pro adsorpci a degradaci. Na druhé straně zvýšením koncentrace katalyzátoru se zvyšuje opacita systému, což vede k poklesu penetrace fotonového toku v reaktoru a vzniká tzv. „stínící efekt“. Kromě toho je při vysoké koncentraci katalyzátoru pozorována také ztráta povrchové plochy částic v důsledku jejich aglomerace. Z tohoto důvodu je výchozí rychlost reakce přímo úměrná hmotnosti katalyzátoru v roztoku. Nicméně nad určitým zatížením se reakční rychlost stává nezávislá na množství katalyzátoru a zůstává konstantní, nebo se s rostoucí koncentrací katalyzátoru snižuje. Aby se zabránilo zbytečnému přebytku katalyzátoru a aby se zajistila celková absorpce účinných fotonů, je velmi důležité zvolit optimální hmotnost katalyzátoru pro dané použití [25, 26].

### **1.5.3 PROVZDUŠŇOVÁNÍ**

Kyslík hraje pro rychlost reakce zásadní roli, působí totiž jako zachytávač elektronů, čímž se snižuje rychlost rekombinace elektron-díry. Bylo zjištěno, že přítomnost kyslíku může snížit, nebo zvýšit rychlost degradace v závislosti na mechanismu degradace polutantu [25, 26].

### **1.5.4 TEPLOTA**

Fotokatalytické systémy nevyžadují ohřev a ve většině případů pracují při pokojové teplotě. Obecně se doporučuje udržovat systém při teplotách mezi 20-80°C. Při velmi nízkých teplotách se aktivita snižuje a rychlost reakce je omezena desorpcí konečného produktu z povrchu katalyzátoru. Naopak, když teplota stoupne nad 80°C a přibližuje se k bodu varu vody, exotermická adsorpce polutantu se stává se limitním krokem pro rychlost reakce. Výsledkem je pokles aktivity. Při teplotním rozmezí 20-60°C bylo pozorováno zvýšení rychlosti degradace při vyšších reakčních teplotách [26].

### **1.5.5 VLIV PH**

Účinek pH na fotokatalytickou degradaci organických sloučenin ve vodě je spojen zejména s ionizačním stavem povrchu TiO<sub>2</sub>, pozicí valenčních a vodivých pásem katalyzátoru, aglomerací částic TiO<sub>2</sub> a tvorbou hydroxylových radikálů. Vzhledem k tomu, že účinek pH je velmi

komplikovaný a složitý, optimální hodnota pH pro konkrétní aplikaci by měla být vybrána na základě předběžných výzkumů [26].

### **1.5.6 UV ZÁŘENÍ**

Vliv intenzity světla na kinetiku fotokatalytické reakce lze charakterizovat následovně:

- při nízké intenzitě světla ( $0-20 \text{ mW/cm}^2$ ) se reakční rychlost zvyšuje lineárně se zvyšující se intenzitou světla, protože reakce zahrnující tvorbu elektronových děr převládají a rekombinace elektronových děr je zanedbatelná;
- při střední intenzitě světla (přibližně  $25 \text{ mW/cm}^2$ ), závisí rychlost reakce na druhé odmocnině intenzity světla, protože vzniku páru elektron-díra konkuruje rekombinace, což vede k nižší rychlosti reakce;
- při vysokých intenzitách světla je rychlost reakce nezávislá na intenzitě.

Zvýšení intenzity světla tedy vede k nárůstu reakční rychlosti, dokud nedojde k omezení limitu přenosu hmoty. Při vyšších intenzitách ozáření je tedy přenos elektronu z katalyzátoru na kyslík přítomný v systému, který vede k tvorbě  $O_2^{\bullet-}$ , krokem omezujícím rychlost reakce, zejména v případě větších částic  $TiO_2$  a jeho aglomerátů [26].

## **1.6 NÁSLEDNÁ ÚPRAVA ČIŠTĚNÝCH VOD**

Při použití katalyzátoru ve formě suspenze je potřeba ho následně odseparovat z přečištěných vod. Velikost katalyzátoru je řádově v desítkách nanometrů. Pro účinnou separaci se jeví vhodné použití tlakových membránových procesů. Společným znakem je použití polopropustné membrány jako separačního elementu a tlakového rozdílu jako hnací síly transportu přes membránu. Odlišnost spočívá ve velikostech použitého tlakového rozdílu, vlastností membrán a převažujícím transportním mechanismu. Tlakové membránové procesy se využívají ke koncentrování nebo čištění zředěných roztoků a disperzí. Velikost separovaných částic nebo molekul a chemické vlastnosti rozpouštědla jsou určujícími faktory pro výběr vhodného typu membrány [27].

### **1.6.1 MIKROFILTRACE, ULTRAFILTRACE**

Řadí se mezi nízkotlaké membránové separace (do 10 barů). Principem separace je síťový mechanismus. Velikosti póru pro mikrofiltraci jsou  $0,1 \mu\text{m}$  až  $10 \mu\text{m}$ , pro ultrafiltraci pak 1 nm až 100 nm [27]. Účinné použití těchto procesů spočívá v oddělení katalyzátoru z vodné suspenze. Filtrát ale bude dále obsahovat zbytkové organické znečištění, které se i nadále musí odstranit např. biologickým čištěním.

### **1.6.2 NANOFILTRACE**

Pracuje při tlacích až 25 barů, s kompozitní membránou. Principem separace je rozpouštění-difúze a je účinná při separování organických, anorganických a mikrobiálních látek [27]. Použití této metody separace poskytuje již velmi čistý retentát, z důvodu separace i organických látek. Využití je tedy vhodné při celkové oxidaci organického znečištění [27].

## **1.7 SOUHRN REŠERŠNÍ ČÁSTI A STANOVENÍ CÍLŮ**

Při čištění odpadních vod s organickým znečištěním se dnes běžně kombinuje chemické, fyzikální a biologické zpracování. Podle typu organického znečištění se používají různé typy čištění. Pro ve vodě nerozpustné látky (olejovité látky, ropa apod.) je příkladem čištění gravitační usazování, flokulace, apod. Pro ve vodě rozpustné látky je to například absorpce, srážení, apod. I po těchto úpravách v odpadní vodě zůstává vysoká koncentrace organického znečištění a následné biologické čištění nedokáže všechny tyto tzv. biologicky neodbouratelné látky odstranit. Předmětem výzkumu je tedy hlavně snížení obsahu organického znečištění a degradace biologicky neodbouratelných látek. Mezi průmyslově využitelné procesy se řadí i tzv. pokročilé oxidační procesy, do kterých spadá fotokatalytická degradace.

Fotokatalytická degradace pomocí UV záření v posledních několika desetiletích nabývá na důležitosti při hledání nových účinnějších a ekonomicky výhodnějších způsobů pro odstraňování organického znečištění z odpadních vod. Při hledání materiálů pro fotokatalytickou degradaci se nejlépe osvědčili polovodiče, které díky své vhodné elektronové struktuře jsou schopné absorbovat elektromagnetické záření, tak že se vytvoří elektronový pár elektron-díra s dostatečně dlouhou životností, aby mohli reagovat s okolními molekulami.

S vývojem nových zdrojů UV záření (LED diody) je fotokatalytické odbourávání s využitím oxidu titaničitýho jako katalyzátoru zajímavým tématem ke studiu. Proces odbourávání může vést jak k úplnému rozkladu organických látek na oxid uhličitý vodu a anorganické soli, nebo jako částečná oxidace biologicky neodbouratelných látek za vzniku organických látek biologicky odbouratelných. S využitím LED diod jako zdroje záření se výrazně snižuje energetická náročnost procesu a intenzita emitovaného záření je vysoká.

Jako průmyslově využitelný katalyzátor pro fotokatalytické odbourávání organického znečištění se v dnešní době jeví oxid titaničitý, díky svým chemickým a fyzikálním vlastnostem. Spousta studií se zabývá právě návrhem reakčních jednotek obsahujících oxid titaničitý jako katalyzátoru. Konstrukce reaktorů se nejčastěji rozlišuje podle umístění katalyzátoru na suspenzní reaktory a reaktory s imobilizovaným katalyzátorem. Většina konstrukcí pro suspenzní reaktory a reaktory s imobilizovaným katalyzátorem jsou zaměnitelné. Dalším bodem konstrukce použití zdroj UV záření, tento parametr se projevuje na ekonomické



a energetické náročnosti reaktoru. Zařazení fotoreaktorů v průmyslovém měřítku zatím ještě není velmi rozšířené a pro odbourávání organického znečištění se stále používá primárně biologické čištění a následné dočišťování biologicky neodbouratelných látek.

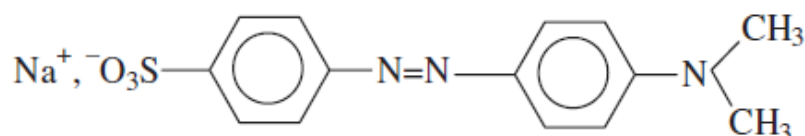
Při fotokatalytické degradaci se musí věnovat pozornost parametrům ovlivňující rychlost reakce. Mezi hlavní parametry patří počáteční koncentrace organického znečištění, koncentrace katalyzátoru a intenzita UV záření.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Předmětem experimentální části bylo ověření funkčnosti laboratorního experimentálního zařízení navrženého pro fotokatalytické odbourávání organických polutantů a zároveň porovnání účinnosti různých druhů katalyzátorů na bázi  $\text{TiO}_2$ .

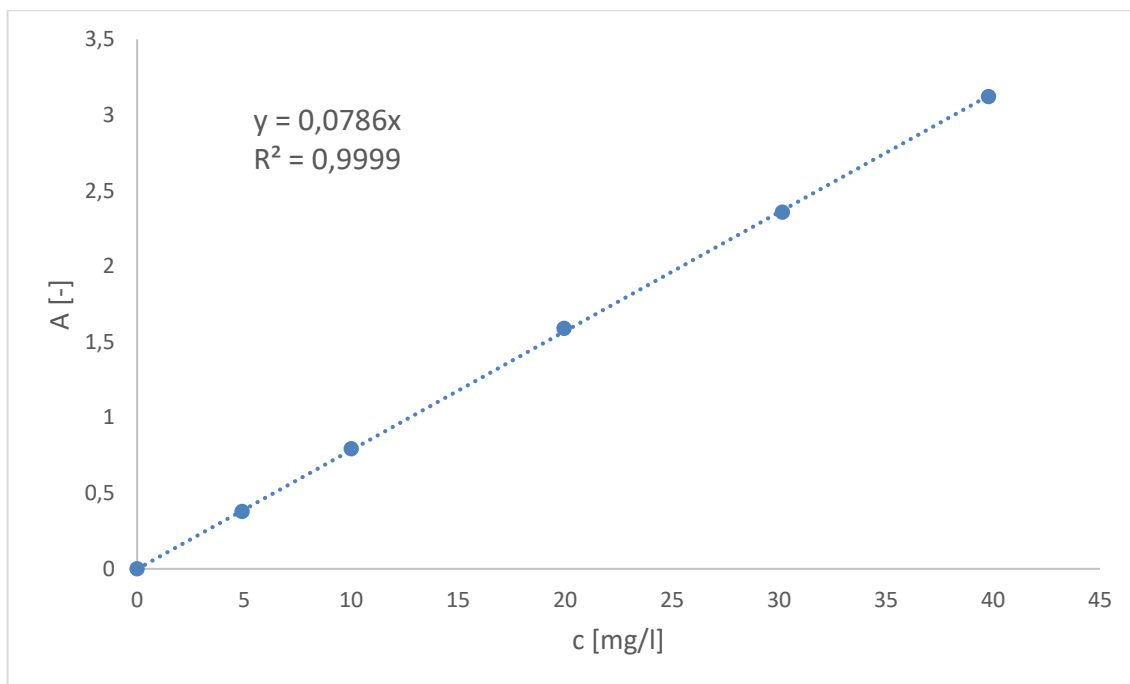
### 2.1 MODELOVÉ ZNEČIŠTĚNÍ

Jako modelové znečištění pro fotokatalytickou degradaci byla vybrána methylořaň (MO), pro svou jednoduchou strukturu a snadné stanovení koncentrace pomocí spektrofotometrie.



Obr 15. Strukturní vzorec methylořaňe

Koncentrace MO v roztoku byla stanovována spektrofotometricky. Nejprve byl připraven zásobní roztok MO o přesné koncentraci 3,2726 g/l. Zásobní roztok byl používán pro všechny experimenty a pro vytvoření kalibrační řady absorbance MO v závislosti na koncentraci MO v roztoku. Tato řada se sestávala z pěti bodů. Bylo odváženo 0,75; 0,53; 0,305; 0,462; 0,608 a 0,769 g zásobního roztoku a zředěno demineralizovanou vodou na 50 g roztoku. Výsledné koncentrace roztoků byly 4,909; 10,014; 19,963; 30,165; 39,795 mg/l. U těchto roztoků byla změřena absorbance při vlnové délce 464 nm. Výsledná kalibrační závislost je znázorněna na obrázku 16.



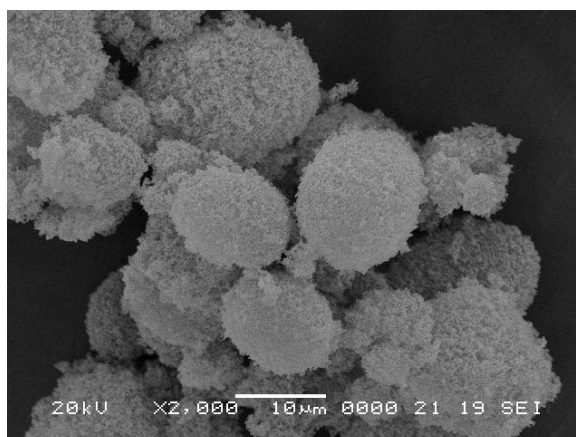
Obr 16. Závislost absorbance na koncentraci methylované při 464nm

## 2.2 KATALYZÁTORY

Pro fotokatalytické odbourávání modelové látky byly použity katalyzátory na bázi  $\text{TiO}_2$  s anatasovou strukturou. Základní charakteristiky jsou převzaty z volně dostupných informací od výrobce.

### 2.2.1 AEROXIDE $\text{TiO}_2$ P25

Produkt od firmy Evonik Industries, D. S doporučenou aplikací jako fotokatalyzátor tvořený jemnými částicemi  $\text{TiO}_2$  (99,5 %) kombinující anatasovou a rutilovou strukturu. Specifický povrch je v rozmezí  $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$  a má znatelnou aglomerační strukturu.[28]



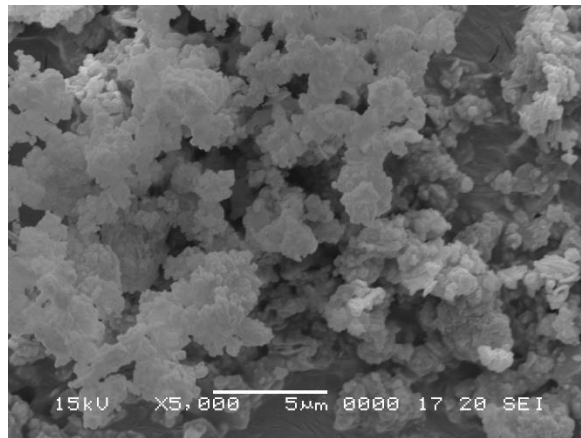
Obr 17. Velikost a struktura katalyzátoru (AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25, Evonik Industries, D)[29]

### 2.2.2 AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P90

Katalyzátor od firmy Evonik Industries, D, na bázi TiO<sub>2</sub> (99,5 %) se specifickým povrchem v rozmezí  $90 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$  [28].

### 2.2.3 HOMBIKAT UV 100

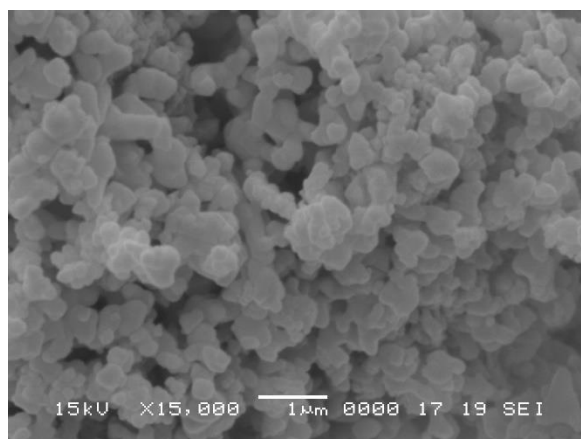
Katalyzátor od firmy Sachtleben Chemie GmbH, D, s uvedeným specifickým povrchem  $>250 \text{ m}^2/\text{g}$  [30].



Obr 18. Velikost a struktura katalyzátoru (HOMBIKAT UV-100, Sachtleben Chemie GmbH, D)[29]

### 2.2.4 PERITOX AV-01

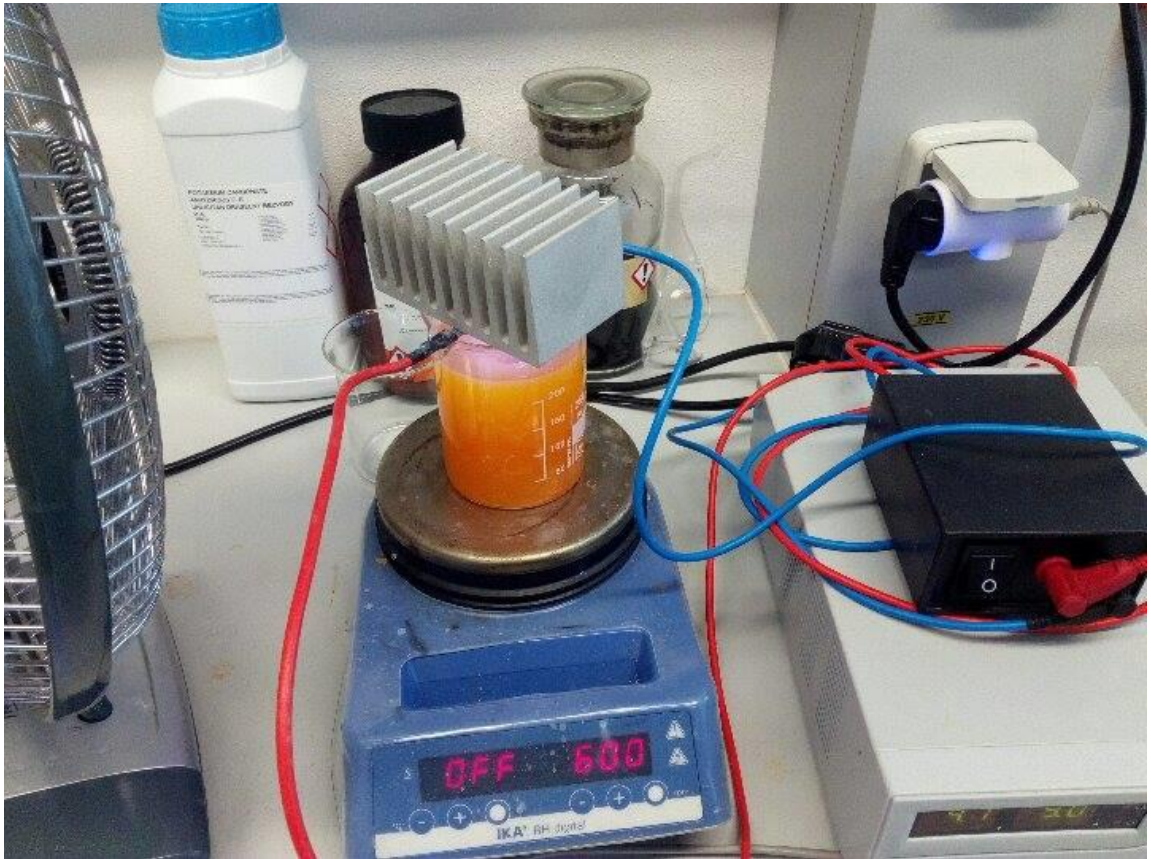
Produkt od firmy Precheza a.s., ČR, je primárně vyráběn jako anatasový pigment (obsah TiO<sub>2</sub> 99,3%) a díky jeho krystalové modifikaci má též fotokatalytické vlastnosti [31].



Obr 19. Velikost a struktura katalyzátoru (PERITOX AV-01, Precheza, ČR)[29]

## 2.3 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ

Experimentální zařízení pro ověření účinnosti fotokatalytické degradace organických polutantů se sestávalo ze skleněné kádinky s maximálním pracovním objemem 250 ml, magnetického míchadla, a zdroje záření – UV-LED lampy. Zařízení je zobrazeno na obrázku 20.



Obr 20. Experimentální zařízení pro fotokatalytický rozklad modelové látky

Zdrojem záření byla UV-LED lampa CBM-120-UV-C14-FB365-21 od firmy Luminus Devices, USA. Základní charakteristiky dodané výrobcem:

vložené napětí: 3,6 V

provozní proud: 9 A

vlnová délka záření: 365 nm

tok záření: 6,8 W

UV zdroj: 12 x UV LED s životností cca 8 000 hodin

## **2.4 DALŠÍ PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ**

### **2.4.1 MĚŘIČ INTENZITY UV ZÁŘENÍ – YK-35UV**

Dodavatel zařízení je firma Lutron, ČR. Měřicí přístroj má výrobcem deklarovaný rozsah vlnových délek 290 – 390 nm a umožňuje měřit intenzitu světla ve dvou rozsazích 0-2 mW/cm<sup>2</sup> a 0-20 mW/cm<sup>2</sup>.

### **2.4.2 ULTRAZVUKOVÁ LÁZEŇ – DT-100**

Dodavatelem je firma Bandelin Electronic, D. Ultrazvuková lázeň byla používána pro dokonalé dispergování katalyzátoru v systému při pracovní frekvenci 35 kHz.

### **2.4.3 VÁHY – SARTORIUS-CPA623S**

Dodavatelem je firma Sartorius, D. Váhy byly použity pro navažování katalyzátoru, zásobního roztoku a při ředění. Vážicí rozsah je do 620 g, s rozlišením 0,001 g.

### **2.4.4 SPEKTROFOTOMETR – HACH-LANGE DR 6000**

Výrobcem je firma Hach-Lange, D. Plně automatizovaný přístroj vybavený wolframovou lampou (VIS) a deuteriovou lampou (UV). Byl používán pro stanovení absorbance vzorků a absorpční křivku roztoku methyloranže.

### **2.4.5 MIKROFILTRAČNÍ ZAŘÍZENÍ**

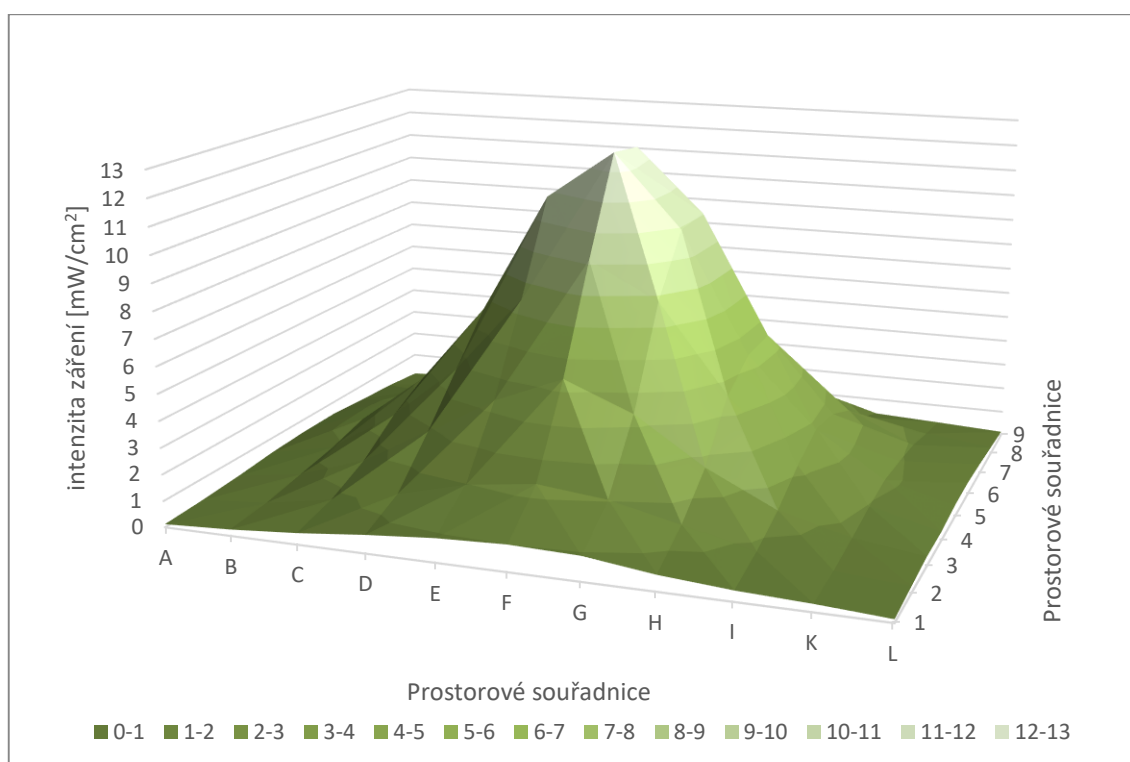
Pro separaci katalyzátoru z reakční směsi při odběru vzorku byly použity jednorázové nástavce na injekční stříkačky značky Minisart (Sartorius, D) osazené mikrofiltrační membránou o velikosti pórů 0,45 µm.

## **2.5 VÝBĚR VHODNÉ SEPARACE KATALYZÁTORU**

Pro separaci katalyzátoru byly porovnávány dva způsoby separace. Prvním byla separace přes mikrofiltrační membránu s velikostí pórů 0,45 µm. Druhým způsobem bylo odstředování v centrifuze po dobu deseti minut při otáčkách 10 000 rpm. Účinnost separace katalyzátoru byl stanovovaná turbidimetricky. Turbidimetr (výrobce Lovibond Water Testing, D, označení TB 210 IR) měl rozpětí 0,01-1100 NTU jednotek a je vhodný pro měření zbarvených roztoků. Výsledný zákal po separaci pro mikrofiltrační membránu byl 0,3 NTU a pro odstředování 35,7 NTU. Z výsledků je patrné, že mikrofiltrační membrána má větší separační účinek než odstředování. Další výhodou mikrofiltrační membrány je okamžitá separace katalyzátoru ihned po odebrání vzorku.

## 2.6 DISTRIBUCE ZÁŘENÍ UV-LED LAMPY

Při studiu distribuce záření použité UV-LED lampy se nad pomocný grafický rastr (čtvercová síť) umístila lampa tak aby záření dopadalo kolmo na tento povrch. Lampa se umístila do výšky 13 cm nad povrchem. Výška hlavice senzoru byla 3 cm, intenzita záření byla tedy měřena ze vzdálenosti 10 cm, které odpovídají výšce reakční nádoby použité k experimentům. Intenzita záření se měřila tak, že na průsečíky vodících čar buněk o rozměru 3x3 cm se přikládala hlavice senzoru. Takto se vytvořila síť, ve které je možné podle souřadnic určit polohu každého průsečíku.



Obr 21. Graf distribuce záření UV-LED lampy

## 2.7 PRACOVNÍ POSTUP PŘI FOTODEGRADACI

Při přípravě všech experimentů byl dodržen následující postup: do reakční kádinky byl navážen zásobní roztok modelového znečištění a zředěn demineralizovanou vodou na příslušný obsah znečištění a následně do ní bylo přidáno vypočtené množství katalyzátoru. Tato směs pak byla dispergovaná v ultrazvukové lázni po dobu třiceti minut. Množství jednotlivých složek reakčního systému byla stanovena tak, aby výsledná koncentrace katalyzátoru byla 0,5 g/l. Poté byl odebrán první vzorek, vloženo míchadlo a byla spuštěna UV LED lampa. V určených časových intervalech (obvykle 20 min) byly odebírány další vzorky k analýze. Ze vzorků byl nejdříve odstraněn katalyzátor, filtrací přes injekční filtr s velikostí pórů 0,45  $\mu\text{m}$ . Takto

připravený vzorek byl předložen do jednorázové plastové kyvety a byla změřena absorbance při vlnové délce 464 nm.

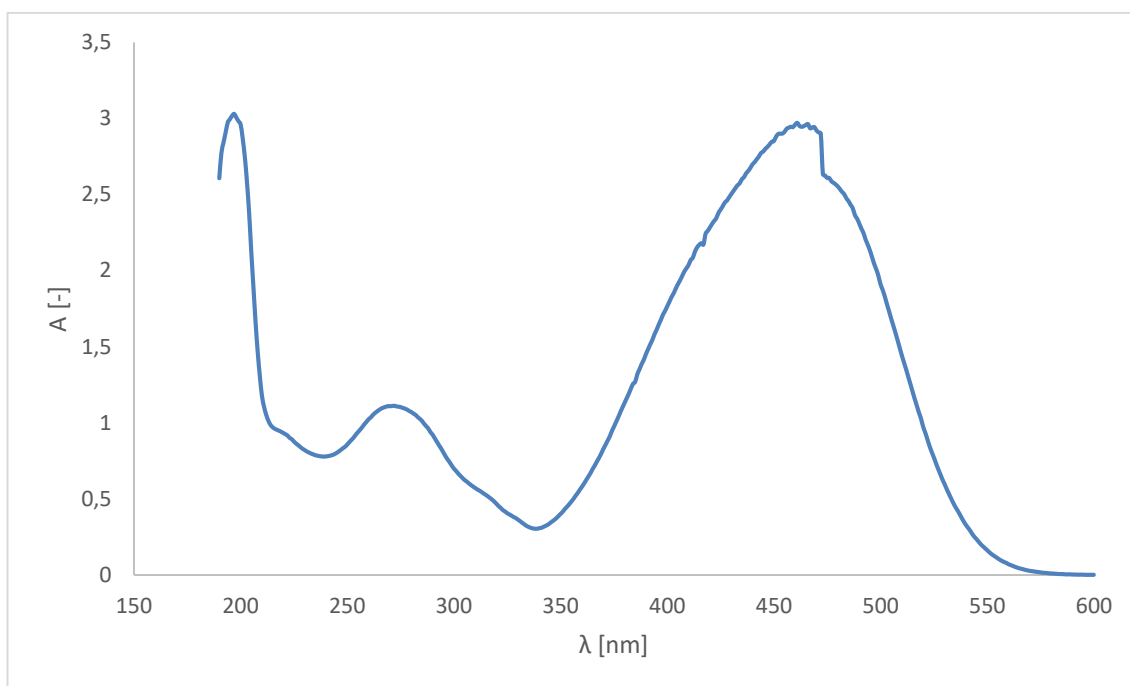
### 2.7.1 STANOVENÍ ABSORPČNÍHO MAXIMA MODELOVÉHO ZNEČIŠTĚNÍ

Bylo připraveno 50 g roztoku o koncentraci 40 mg/l modelového znečištění a bylo proměřeno celé absorpční UV-VIS spektrum vzorku v křemenné kyvetě (obrázek 22). Maximum bylo stanoveno při vlnové délce 464nm.

Spektrofotometrie pracuje na principu měření energie pohlcené vzorkem při průchodu záření. Výsledkem měření jsou absorpční spektra, která jsou vyjádřena jako závislost absorbance na vlnové délce nebo hodnota absorbance při určité vlnové délce. Absorpcí elektromagnetického záření molekulou dojde ke změně elektronového stavu dané molekuly. Závislost absorbance závisí na koncentraci látky a tloušťce kyvety a je popsána rovnicí plynoucí z Lambert–Beerova zákona. Platnost zákona je omezena na zředěné roztoky, protože molární absorpční koeficient je nezávislý na koncentraci stanovované látky při dané vlnové délce, u zředěných roztoků do koncentrace cca  $10^{-2}$  mol/l. Molární absorpční koeficient je charakteristickým znakem každé látky.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4-24)$$

kde je  $A$  absorbance,  $\varepsilon$  molární absorpční koeficient,  $c$  látková koncentrace a  $d$  tloušťka kyvety.



Obr 22. Graf závislosti absorbance roztoku metyloranže na vlnové délce



## 2.7.2 STANOVENÍ ADSORPČNÍ IZOTERMY

Na povrchu pevných látek, které jsou ve styku s roztokem, dochází jak k adsorpci rozpouštědla, tak i rozpuštěné látky. O adsorpci rozpuštěné látky v užším slova smyslu mluvíme tehdy, pokud je rozpuštěná látka mnohem více adsorbována než rozpouštědlo.

Ke kvantitativnímu popisu se používá v jednoduchých případech Langmuirova izoterma ve tvaru:

$$a = a_{max} \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (4-1)$$

kde,  $a_{max}$  a  $b$  jsou parametry závislé na teplotě a jsou charakteristické pro danou soustavu: rozpouštědlo, rozpuštěnou látku a adsorbát,  $a$  je množství rozpuštěné látky adsorbované jednotkovou hmotností adsorbentu [g/g],  $c$  je koncentrace rozpuštěné látky [g/l].

Do reakční kádinky bylo předloženo 250 g roztoku připraveného podle výše uvedeného postupu pro koncentrace katalyzátoru 0,5 g/l a 5g/l. Systém nebyl vystaven záření UV-LED lampy. Vzorky byly odebírány po 15 minutách a byla u nich stanovena absorbance při vlnové délce 464 nm.

## 2.7.3 FOTOKATALYTICKÉ ODBOURÁVÁNÍ MODELOVÉHO ZNEČIŠTĚNÍ

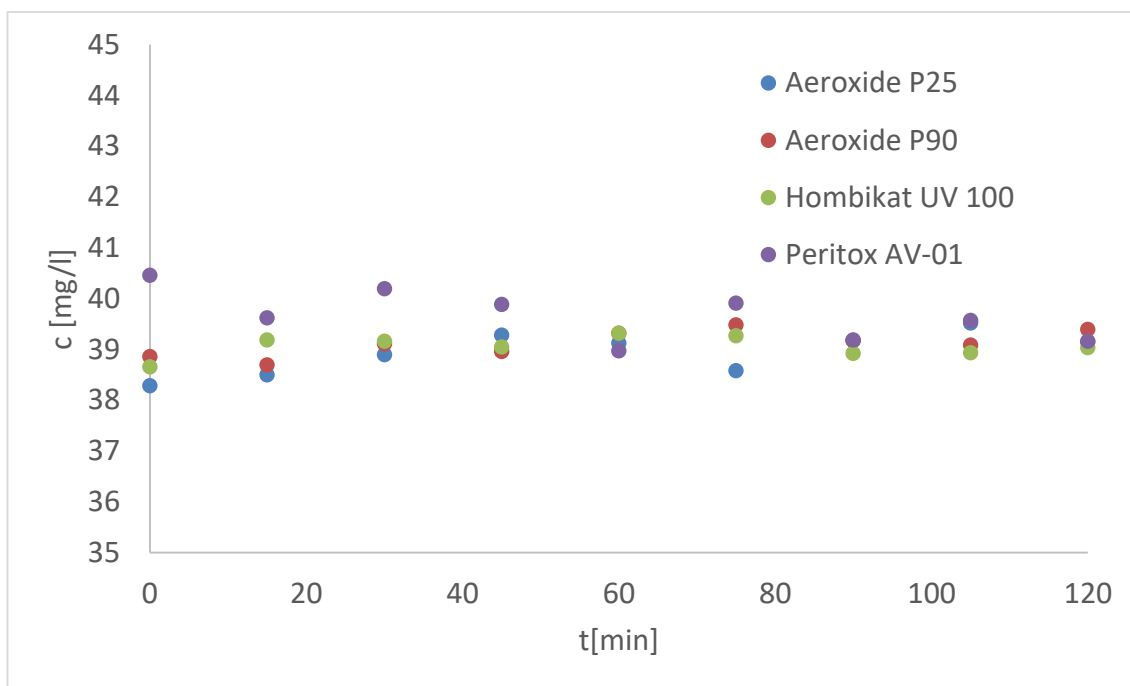
Při fotokatalytické degradaci bylo do reakční kádinky předloženo 250 g roztoku připraveného podle výše uvedeného postupu pro koncentraci katalyzátoru 0,5 g/l a počáteční koncentrací modelového znečištění: 40; 80; 160; 320 mg/l. Po dispergaci byl odebrán vzorek v čase  $t = 0$ , a spuštěn zdroj UV záření. Další vzorky by odebírány po 20 minutách po dobu tří hodin. U vzorků se stanovila absorbance při vlnové délce 464 nm.

Pro katalyzátor AEROXIDE P25 byl proveden experiment pro dvojnásobnou reakční dobu s počáteční koncentrací modelového znečištění 160 mg/l a koncentraci katalyzátoru 0,5 g/l. Vzorky byly odebírány po 30 minutách po dobu šesti hodin.

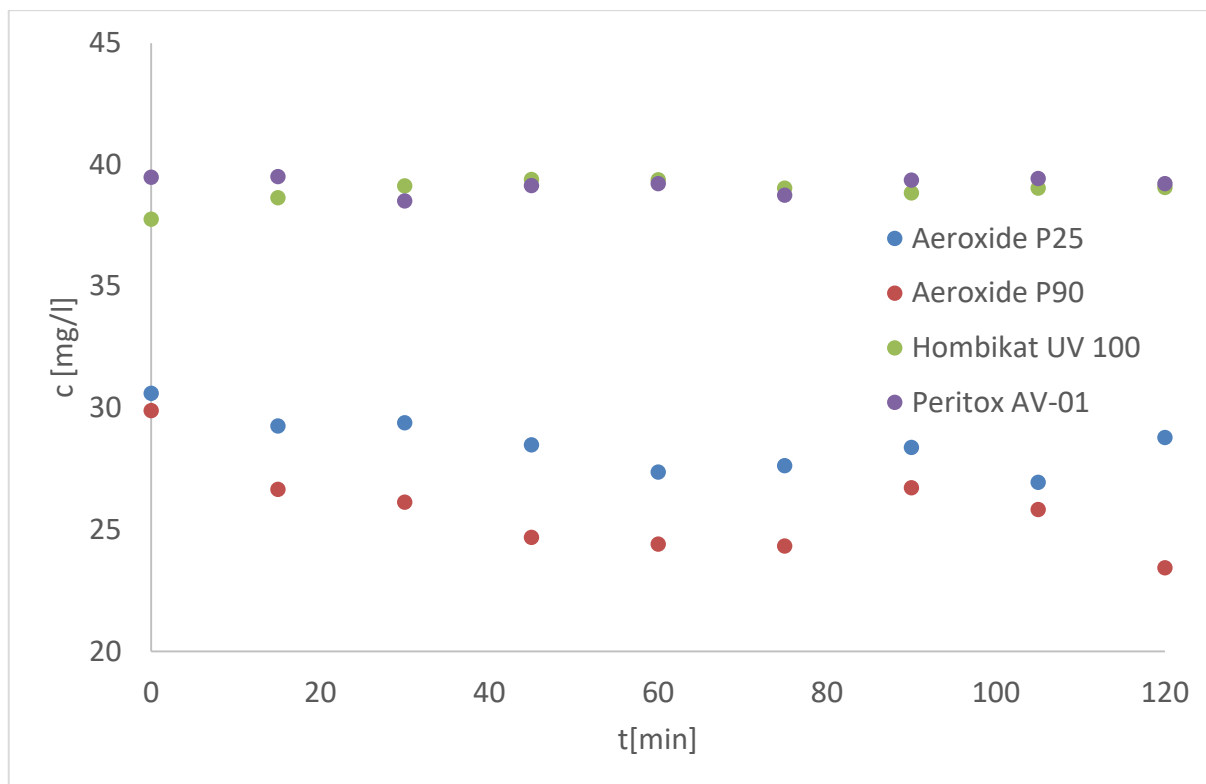
### 3. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE

#### 3.1 STANOVENÍ ADSORPČNÍCH IZOTEREM

Adsorpce modelové látky na katalyzátoru byla zkoumána z důvodu možného ovlivnění výsledné koncentrace modelového znečištění po odebrání vzorku. Pro každý katalyzátor byly provedeny dva experimenty s různou koncentrací katalyzátoru (0,5 g/l, 5 g/l). Poté se zkoumal pokles koncentrace modelového znečištění v čase.



Obr 23. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci katalyzátoru 0,5 g/l



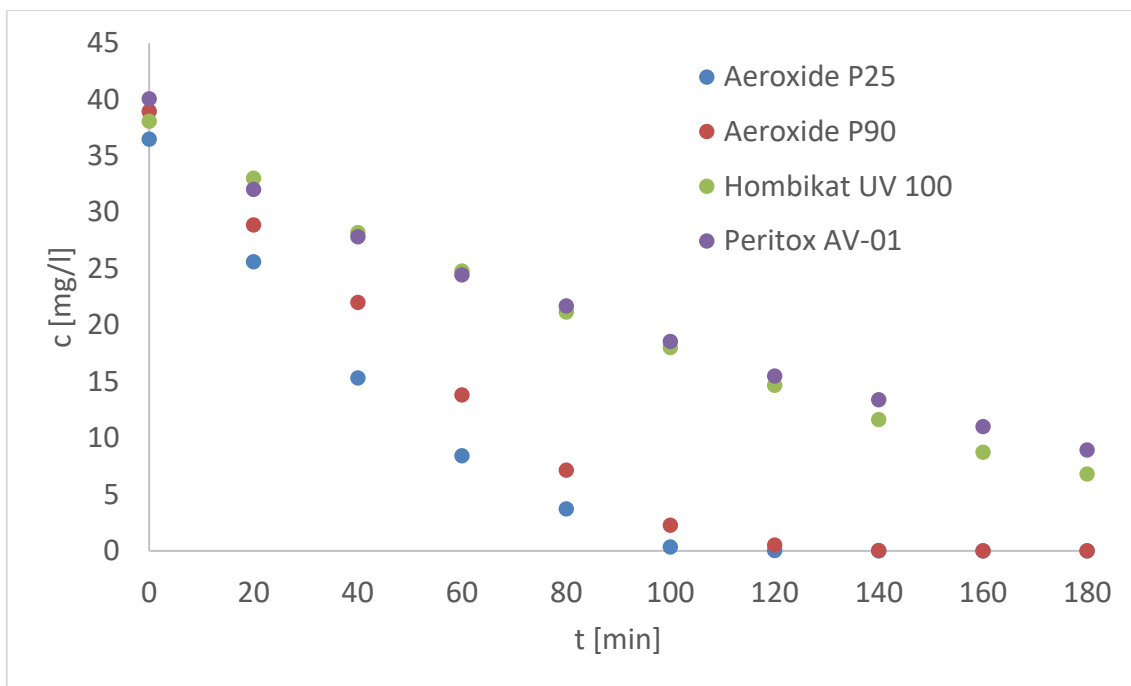
Obr. 24. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci katalyzátoru 5 g/l

Z grafů je patrné že adsorpční rovnováha se ustálí již na začátku experimentu. Při koncentraci 0,5, g/l adsorpce nijak významně neovlivňuje koncentraci modelové látky. Při vyšší koncentraci katalyzátoru je již změna koncentrace adsorpcí patrná pro katalyzátory AEROXIDE P25 a P90. Kolísání hodnot absorbance je pravděpodobně způsobeno chybami při odběru vzorků.

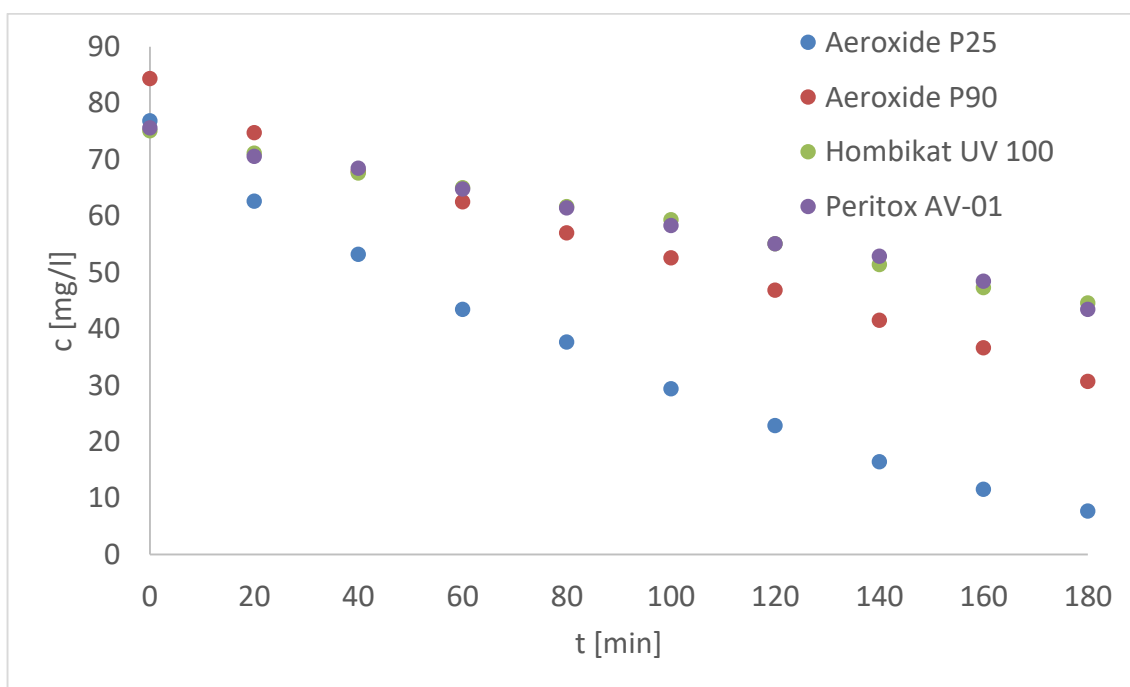
### 3.2 FOTOKATALYTICKÉ ODBOURÁVÁNÍ MODELOVÉHO ZNEČIŠTĚNÍ

Při fotokatalytickém odbourávání modelového znečištění byla sledována závislost poklesu koncentrace modelové látky v čase. Pro měření koncentrace byla zvolena UV/VIS spektrofotometrie.

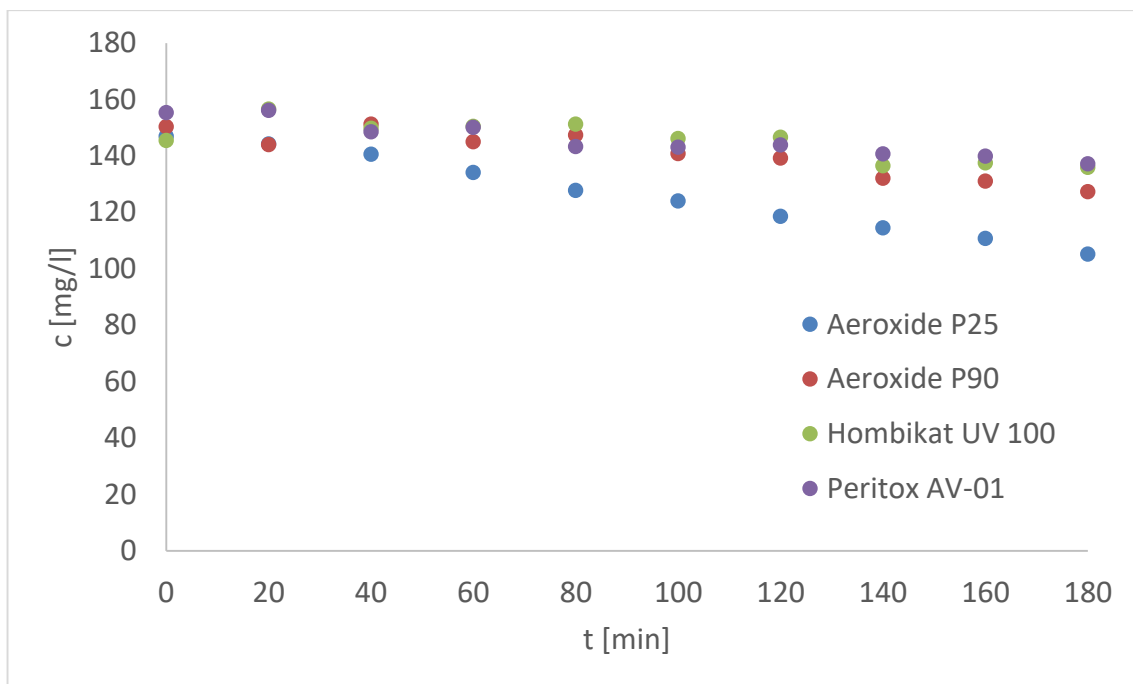
Při experimentech se porovnávaly čtyři druhy katalyzátorů na bázi  $\text{TiO}_2$ , které mají různé charakteristické vlastnosti jako obsah anatasové a rutilové krystalické struktury, specifický povrch a velikost částic. Kromě porovnání účinnosti katalyzátorů, byla také sledována závislost fotokatalytické degradace na počáteční koncentraci modelového znečištění. Experimenty byly prováděny s koncentrací katalyzátoru 0,5 g/l a pro počáteční koncentrace modelového znečištění 40, 80, 160 a 320 mg/l.



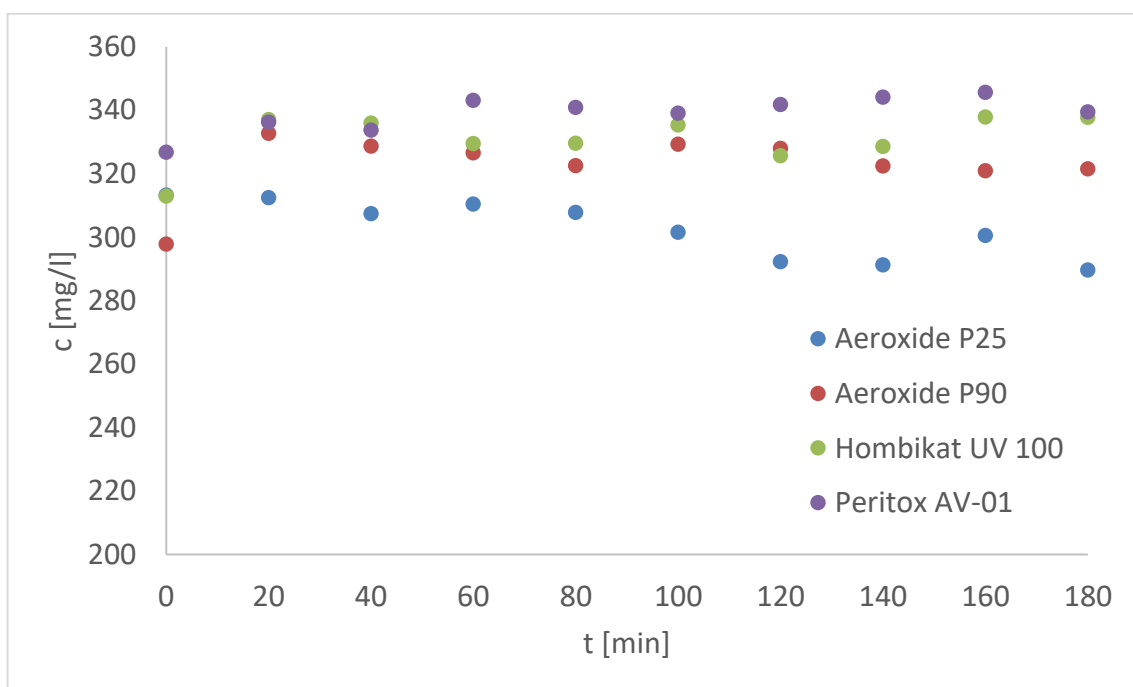
Obr. 25. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci modelového znečištění 40 mg/l



Obr. 26. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci modelového znečištění 80 mg/l

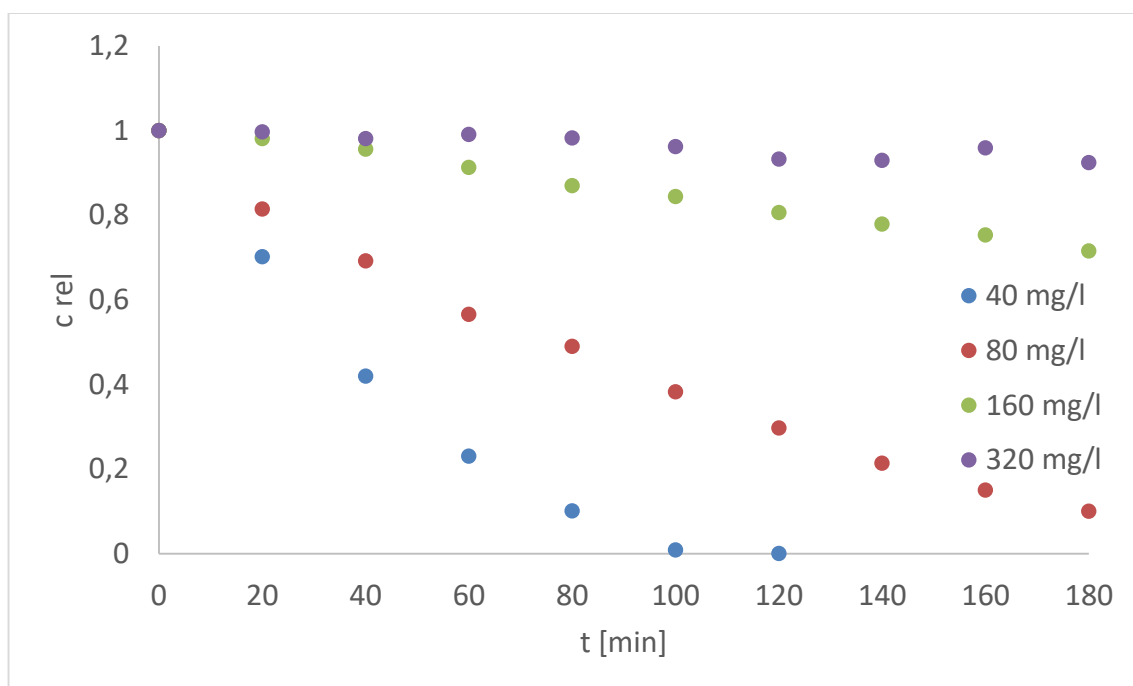


Obr 27. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci modelového znečištění 160 mg/l



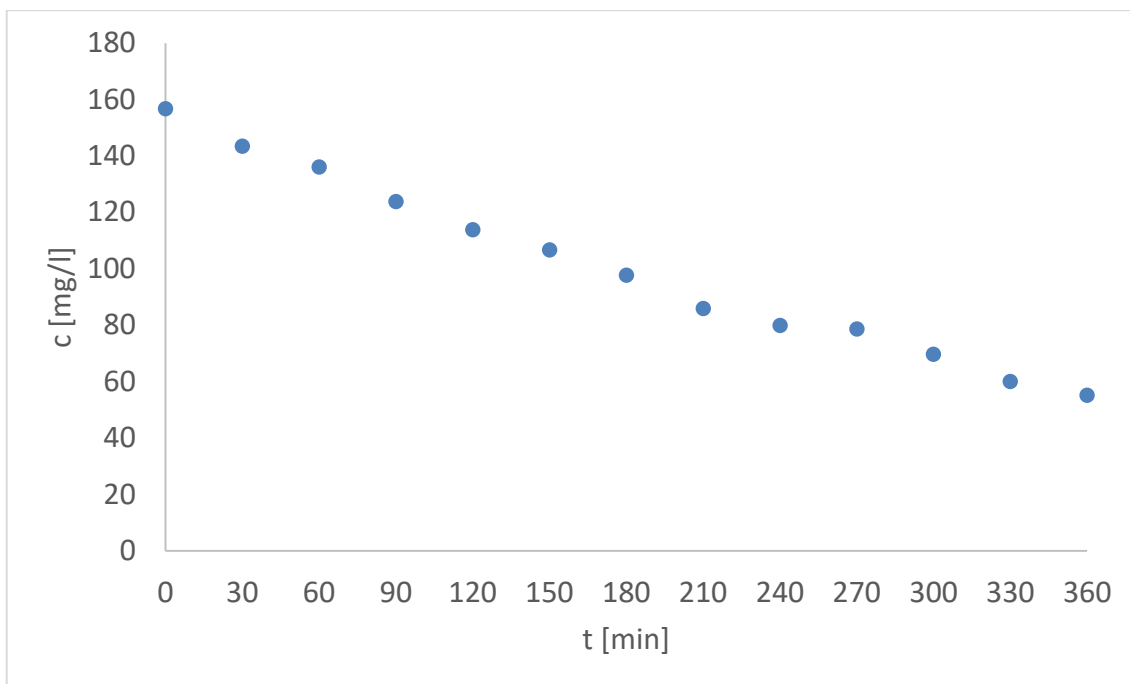
Obr 28. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, při koncentraci modelového znečištění 320 mg/l

Z uvedených výsledků lze seřadit katalyzátory podle účinnosti při odstraňování modelového znečištění následovně AEROXIDE P25, AEROXIDE P90, HOMBIKAT UV 100 a PERITOX AV-01. V literatuře je uváděno, že se zvýšením specifického povrchu by se měla fotokatalytická účinnost zvyšovat. Z tohoto hlediska by podle parametrů uvedených výrobcem katalyzátorů měl být neúčinnějším katalyzátorem HOMBIKAT UV 100. Odpovědí na tuto nesrovnalost by mohla být, že metoda, kterou se specifický povrch zjišťuje (BET analýza) využívá jako adsorbent plyny. Diametrální rozlišnost mezi velikostí molekuly organického znečištění a molekuly plynu způsobí, že tam kam se dokáže adsorbovat molekula plynu, se nedokáže adsorbovat molekula organického znečištění.



Obr. 29. Závislost relativní koncentrace modelového znečištění na čase, pro různé počáteční koncentrace modelového znečištění a katalyzátor AEROXIDE P25

Reakční kinetika fotokatalytické degradace je popisována jako reakce prvního řádu. Vliv počáteční koncentrace katalyzátoru tak ovlivňuje rychlost reakce, kdy se zvyšující se koncentrací rychlost reakce roste. Zároveň se ale se zvyšující koncentrací modelového znečištění zvyšuje i barevnost roztoku a tedy snižuje pronikání UV záření na povrch katalyzátoru. Oba tyto faktory se musí brát v potaz při modelování reakční kinetiky fotokatalytických reakcí. Závislosti na obrázku 29 ukazují, že vliv absorpce záření je výrazný. Pokud by nedocházelo ke snížení intenzity záření vlivem absorpce, měly by být všechny křivky relativní koncentrace  $c_{rel}$  stejné.



Obr 30. Závislost koncentrace modelového znečištění na čase, pro počáteční koncentraci modelového znečištění 160 mg/l a katalyzátor AEROXIDE P25

Při experimentu s dvojnásobnou reakční dobou pozorujeme téměř lineární závislost poklesu koncentrace modelového znečištění, která by odpovídala reakční kinetice nultého řádu. Tato závislost může být způsobena důsledkem snížené absorbance UV záření z důvodu vyšší počáteční koncentrace.

## 4. ZÁVĚR

Z provedených experimentů a jejich výsledků byly odvozeny následující závěry:

Vliv adsorpce modelového znečištění při nízkých koncentracích nemá vliv na experimentální hodnoty koncentrace z odebraných vzorků. Při vyšší koncentraci katalyzátoru je již změna koncentrace adsorpcí patrná pro katalyzátory AEROXIDE P25 a AEROXIDE P90.

Při porovnání účinnosti různých druhů katalyzátorů je lze seřadit následovně AEROXIDE P25, AEROXIDE P90, HOMBIKAT UV 100 a PERITOX AV-01. Z hlediska vyššího specifického povrchu by měl být nejúčinnějším katalyzátorem HOMBIKAT UV 100. Tato nesrovnalost by mohla ukazovat, že metoda, kterou se specifický povrch zjišťuje (BET analýza) není vhodná pro určení specifického povrchu pro katalyzátory využívaných ve vodných roztocích, kdy reagují značně větší molekuly látek. K tomuto přispívá i výsledek testu adsorpce kdy účinnější katalyzátory AEROXIDE P25 a AEROXIDE P90 při vyšších koncentracích zadržely značně větší množství modelového znečištění.

Při ovlivnění rychlosti reakce počáteční koncentrací katalyzátoru se prokázalo, že zvýšená barevnost roztoku, která zabraňuje účinnému pronikání UV záření k povrchu katalyzátoru, má větší vliv na rychlost reakce než zvyšující se počáteční koncentrace modelového znečištění.

Až na experimenty s počáteční koncentrací modelového znečištění 40 mg/l vykazují experimenty spíše lineární závislost poklesu koncentrace modelového znečištění na čase, což by odpovídalo reakcím nultého řádu, než ve většině literatury uváděné reakce prvního řádu. To může být způsobeno již dříve zmíněným vlivem sníženého pronikání UV záření k povrchu katalyzátoru.



## 5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KÖNIG, Burkhard. *Chemical photocatalysis* [online]. 2013 [vid. 2017-04-28]. ISBN 9781680152104.  
Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpCP000001/viewerType:toc/root\\_slug:chemical-photocatalysis/url\\_slug:kt00U4F651?b-q=Photocatalysis&b-facet-selected=item\\_type\\_nospace%3Abook&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpCP000001/viewerType:toc/root_slug:chemical-photocatalysis/url_slug:kt00U4F651?b-q=Photocatalysis&b-facet-selected=item_type_nospace%3Abook&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default)
- [2] LASA, Hugo De, Benito SERRANO a Miguel SALAICES. *Photocatalytic reaction engineering*. 2005. ISBN 0387234500.
- [3] GOMBAC, V., L. DE ROGATIS, A. GASPAROTTO, G. VICARIO, T. MONTINI, D. BARRECA, G. BALDUCCI, P. FORNASIERO, E. TONDELLO a M. GRAZIANI. TiO<sub>2</sub> nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications. *Chemical Physics* [online]. 2007, **339**(1), 111–123 [vid. 2017-05-07]. ISSN 03010104.  
Dostupné z: doi:10.1016/j.chemphys.2007.05.024
- [4] ZHANG, Liwu, Hanan H. MOHAMED, Ralf DILLERT a Detlef BAHNEMANN. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2012, **13**(4), 263–276 [vid. 2017-05-07]. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.002
- [5] *Crystal Structure* [online]. [vid. 2017-05-07]. Dostupné z: [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html)
- [6] PURKAIT, M.K, S. DASGUPTA a S. DE. Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. *Separation and Purification Technology* [online]. 2004, **37**(1), 81–92 [vid. 2017-05-07]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2003.08.005
- [7] KOTYZA, Jan, Petr SOUDEK, Zdeněk KAFKA a Tomáš VANĚK. LÉČIVA-„Nový“ environmentální polutant. *Chemické listy*. 2009, **103**, 540–547.
- [8] BARTOŠOVÁ, Lucie. *Odpadní vody (původ, zpracování a analýza)*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2012.
- [9] RAY, AK a AACM BEENACKERS. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis Today* [online]. 1998, **40**(1), 73–83 [vid. 2017-05-07]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/S0920-5861(97)00123-5
- [10] BYRNE, J.A., B.R. EGGINS, N.M.D. BROWN, B. MCKINNEY a M. ROUSE.

- Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 1998, **17**(1), 25–36 [vid. 2017-05-09]. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/S0926-3373(97)00101-X
- [11] SMOLNÝ, Marek. *Zpracování průsakových vod ze skládek tuhých odpadů*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015.
- [12] ŠUPINOVÁ, LENKA. *FOTOKATALYTICKÁ INAKTIVACE KVASINEK* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2013. ISBN 0824758498. Dostupné z: doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
- [13] CORTELYOU, Bill. UV LED Curing Technology Goes Mainstream [online]. nedatováno [vid. 2017-05-12]. Dostupné z: <http://www.phoseon.com/uploads/pdfs/UV-LED-Curing-Goes-Mainstream.pdf>
- [14] LING, Chin Mei, Abdul Rahman MOHAMED a Subhash BHATIA. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere* [online]. 2004, **57**(7), 547–554. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2004.07.011
- [15] SAIEN, J. a A.R. SOLEYMANI. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO<sub>2</sub> process and employing a new method in kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, **144**(1), 506–512 [vid. 2017-05-12]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2006.10.065
- [16] SOPAJAREE, K, S.A. QASIM, S. BASAK a K. RAJESHWAR. An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part I: Experiments and modelling of a batch-recirculated photoreactor. *Journal of applied electrochemistry* [online]. 1999, **29**(5), 533–539. ISSN 0021-891X. Dostupné z: doi:10.1023/A:1026418208733
- [17] CHAN, Alex H.C., Chak K. CHAN, John P. BARFORD a John F. PORTER. Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater. *Water Research* [online]. 2003, **37**(5), 1125–1135 [vid. 2017-05-15]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(02)00465-7
- [18] LIN, Hongfei a Kalliat T VALSARAJ. Development of an optical fiber monolith reactor for photocatalytic wastewater Treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2005, **35**(7), 699–708. ISSN 1572-8838. Dostupné z: doi:10.1007/s10800-005-1364-x
- [19] MUKHERJEE, Preety S. a Ajay K. RAY. Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. 1999, **22**, 253–260.

- [20] ALEXIADIS, A. a I. MAZZARINO. Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [online]. 2005, **44**(4), 453–459 [vid. 2017-05-15]. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2004.06.009
- [21] DUTTA, Paritam K. a Ajay K. RAY. Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Chemical Engineering Science* [online]. 2004, **59**(22), 5249–5259 [vid. 2017-05-14]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/j.ces.2004.07.091
- [22] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Chemická kinetika*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-670-8.
- [23] ŠOLC, Zdeňek a Vratislav VELICH. *Aplikovaná reakční kinetika*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1989. ISBN 80-85113-04-X.
- [24] ATKINS, P., DE PAULA, J. *Atkins' Physical Chemistry*. Seventh Ed. Oxford: Oxford University Press, 2002. ISBN 0-19-879285-9.
- [25] MEHROTRA, Kanheya, Gregory S. YABLONSKY a Ajay K. RAY. Kinetic Studies of Photocatalytic Degradation in a TiO<sub>2</sub> Slurry System : Distinguishing Working Regimes and Determining Rate Dependences. *Society* [online]. 2003, **42**(11), 2273–2281. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie0209881
- [26] MOZIA, Sylwia. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology* [online]. 2010, **73**(2), 71–91. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2010.03.021
- [27] PALATÝ, Zdeněk, ed. *Membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012.
- [28] INDUSTRIES, Evonik. Technical Information 1243: AEROXIDE® , AERODISP® and AEROPERL® - Titanium Dioxide as Photocatalyst [online]. nedatováno [vid. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>
- [29] DITTRICH, Marcel, Svetlana POPOVIĆ, Jiří CAKL a Szaboles KERTESZ. Fotokatalytická aktivita a membránová filtrace vodných TiO<sub>2</sub> disperzí. In: *Sborník konference KSAPPM, 16. ročník*. B.m.: Univerzita Pardubice, 2014.
- [30] *Technical Information/Sachtleben Chemie GmbH* [online]. [vid. 2017-05-17]. Dostupné z: <http://kuroppe.tagen.tohoku.ac.jp/~dsc/0075e072.pdf>
- [31] *Technické listy PRECHEZA a.s.* [online]. [vid. 2017-05-18]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/technicke-listy/>