

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko – technologická

Fotokatalytická degradace organických látek
Martin Chejn

Bakalářská práce
2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Chejn**
Osobní číslo: **C15042**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Fotokatalytická degradace organických látek**
Zadávající 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 (od roku 2010 včetně) na oblast využití fotokatalytického odbou-
rávání organického znečištění. Zaměřte se především na fyzikálně-chemické principy procesu,
používané katalyzátory, zdroje záření a typy fotoreaktorů pro laboratorní výzkum.
2. Získané poznatky vyhodnoťte s ohledem na použití fotokatalytické degradace pro odstraňo-
vání různých druhů organického znečištění, výhody a nevýhody jednotlivých typů fotoreaktorů
a provozní parametry ovlivňující účinnost procesu.
3. Bakalářskou 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 bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Petr Doleček, CSc.

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

6. února 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 6. února 2018

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen 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 25. 6. 2018

Martin Chejn

PODĚKOVÁNÍ

Zde bych chtěl poděkovat panu doc. Ing. Petru Dolečkovi, CSc., za odborné vedení, pomoc a vstřícnost, které mi umožnili zpracovat tuto bakalářskou práci. Dále bych chtěl poděkovat rodině a přítelkyni za věcné nápady a názory při psaní této bakalářské práce.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je literární rešerší na téma fotokatalytické degradace organických látek. Je kladen důraz na teoretickou znalost mechanismu fotokatalytických reakcí za přítomnosti katalýzy oxidem titaničitým a jeho využití jako nejznámějšího a nejpoužívanějšího katalyzátor. Práce se zabývá i popisem jeho jednotlivých forem a využitím. Dále jsou zde obecně shrnuty další komerčně dostupné druhy katalyzátoru. Stěžejní část práce je věnována reaktorům, přesněji obecnému rozdělení reaktorů a příklady využití nových moderních fotokatalytických reaktorů.

KLÍČOVÁ SLOVA

fotokatalýza, fotokatalytické reaktory, oxid titaničitý, fotokatalytická degradace

TITLE

Photocatalytic degradation of organic substances

ANNOTATION

This bachelor thesis is a literary research on photocatalytic degradation of organic substances. Firstly, the emphasis is put on the theoretical knowledge of the mechanism of photocatalytic reactions in the presence of titanium dioxide catalysis and its use as the most well-known and most used catalyst. The work deals with the description of its individual forms and uses. In addition, other commercially available types of catalyst are generally summarized. The main part of the thesis is dedicated to the reactors, more precisely the general classification of the reactors and examples of the use of new modern photocatalytic reactors.

KEYWORDS

photocatalysis, photocatalytic reactors, titanium dioxide, photocatalytic degradation

OBSAH

ÚVOD	11
1 FOTOKATALYTICKÉ REAKCE	12
1.1 Mechanismy heterogenní fotokatalytické reakce	13
1.2 Kinetika.....	14
1.3 Modely rozpadu látek během fotokatalýzy.....	15
1.4 Dynamika fotokatalytických reakcí pro práškový TiO ₂	17
2 OXID TITANIČITÝ	19
2.1 Rutil a anatas jako krystalické formy oxidu titaničitého	19
2.2 Výhody oxidu titaničitého oproti ostatním materiálům ve fotokatalýze	20
2.3 Výrobci a druhy katalyzátorů	21
3 REAKTORY VYUŽÍVANÉ VE FOTOKATALÝZE	24
3.1 Obecné dělení fotokatalytických reaktorů	25
3.2 Zdroje záření využívané ve fotokatalýze	26
4 KONFIGURACE FOTOREAKTORŮ	28
4.1 Parabolický žlabový reaktor (Parabolic Trough Reactor; PTR).....	28
4.2 Reaktor s padajícím filmem (Concentrating Falling Film Reactor)	29
4.3 Složený parabolický koncentrátor (Compound Parabolic Concentrator; CPC) ...	30
4.4 Trubkový reaktor (Tubular Reactor).....	31
4.5 Mělký nádržový reaktor (Shallow Pond Reactor)	32
4.6 Reaktor s dvojitým povlakem (Double-Skin Sheet Reactor; DSSR)	33
4.7 Plochý reaktor (Flat Plate Reactor).....	34
4.8 Fotoreaktor s padajícím filmem (Falling Film Photoreactor).....	34
4.9 Kaskádový fotoreaktor s tenkým filmem (Thin Film Cascade Photoreactor)	35
4.10 Stupňovitý fotoreaktor (Step Photoreactor)	36
4.11 Fotokatalytický reaktor s fontánou (Fountain Photocatalytic Reactor)	37
4.12 Plochý kolonový reaktor (Flat Plate Column Reactor).....	37
4.13 Náplňový reaktor (Flat Packed Bed Reactor)	38

ZÁVĚR	40
POUŽITÁ LITERATURA.....	41

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Princip fotochemických reakcí [1]	12
Obrázek 2 – Struktura rutilu, anatasu a brookitu [33].....	20
Obrázek 3 – Energie zakázaných pásů konkrétních polovodičových materiálů [32]	21
Obrázek 4 – Parabolický žlabový reaktor [31]	29
Obrázek 5 – Složený parabolický reaktor [31]	31
Obrázek 6 – Mělký nádržový reaktor [31] a) reaktor se suspenzí TiO ₂ a b) reaktor, kde je oxid titaničitý imobilizovaný na nosiči.....	33
Obrázek 7 – Fotoreaktor s padajícím filmem [31].....	35
Obrázek 8 – Stupňovitý fotoreaktor [31]	36
Obrázek 9 – Fotokatalytický reaktor s fontánou [31]	37
Obrázek 10 – Plochý kolonový reaktor [31]	38
Obrázek 11 – Náplňový reaktor [31]	39

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Porovnání obloukových výbojek [1]	26
---	----

SEZNAM ZKRATEK

CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
BSK	Biologická spotřeba kyslíku
TOC	Celkový organický uhlík
CPC	Složený parabolický reaktor
PTR	Parabolický žlabový reaktor
DSSR	Reaktor s dvojitým povlakem
BTEX	benzen, toluen, ethylbenzen, xylen

ÚVOD

Heterogenní fotokatalýza je slibná moderní metoda používaná k čištění odpadních vod, ovzduší a dále k sanaci životního prostředí. Metoda se dostala do popředí díky jednoduchému mechanismu fotokatalytických reakcí, které jsou založeny na tvorbě páru elektron – díra. Jejich mechanismus je podrobně popsán v úvodu bakalářské práce včetně kinetických a dynamických rovnic.

Obecně fotokatalytické reakce musí být katalyzovány, jak vyplývá z názvu. Nejpoužívanějším katalyzátorem se v dnešní době stává levný oxid titaničitý a jeho příbuzné krystalické formy. Oxid titaničitý se vyskytuje ve třech základních formách, avšak pouze jen formu anatasu lze využít k vysoko účinné degradaci organických materiálů. Toto tvrzení je odvozeno od polohy pásu zakázaných energií.

Každým dnem dochází k vývoji fotokatalytických reakcí a jejich katalýzy, v dnešní době lze sehnat už velmi účinné katalyzátory. Obecně nejúčinnější jsou katalyzátory odvozené od oxidu titaničitého, méně účinné jsou potom katalyzátory na bázi oxidu zinečnatého popřípadě peroxidu titanu. Využití těchto katalyzátorů je velmi specifické. Existuje několik firem po celém světě, které se touto problematikou zaujímají. Specifikace jejich katalyzátorů je v této práci uvedena.

Hlavním cílem je podrobný popis novodobých a moderních reaktorů používaných ve světě. V této práci je popsáno a schematicky znázorněno několik reaktorů využívaných jak v průmyslu, tak v laboratorním měřítku. Je zde uvedeno třináct reaktorů, které byly využity většinou k čištění vod od organických látek.

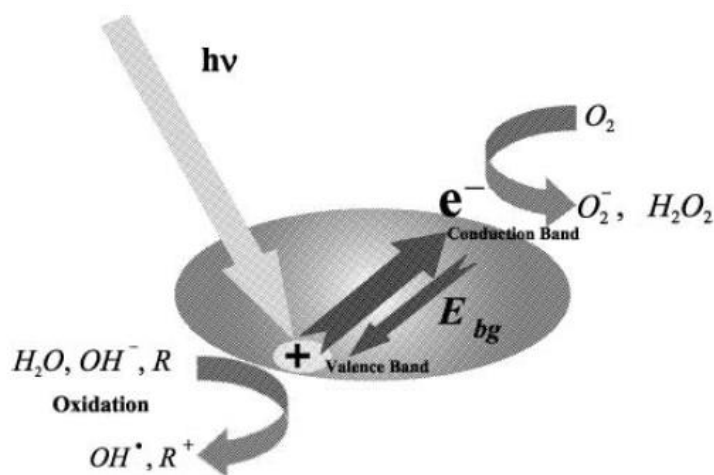
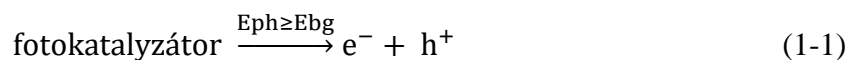
1 FOTOKATALYTICKÉ REAKCE

Fotokatalytické reakce jsou založeny na tvorbě páru elektron – díra. Tento pár vzniká světelnou excitací na povrchu fotoaktivního katalyzátoru, například na bázi TiO_2 . Je schopen generovat volné radikály, které poté interagují oxidačně – redukčními procesy s odstraňovanou látkou a dochází k degradaci organického materiálu [1, 2, 3].

Aby mohla probíhat fotokatalytická reakce, musí být přítomné tři základní složky, a to emitovaný foton při vhodné vlnové délce, aktivovaný povrch katalyzátoru a silné oxidační činidlo.

Heterogenní katalytický děj je iniciován tehdy, pokud energie fotonu je rovna nebo je větší než energie zakázaného pásu fotokatalyzátoru. Tuto energii můžeme označit E_{bg} z anglického spojení „band gap“. E_{bg} je energie definovaná jako rozdíl mezi zaplněným valenčním pásem a prázdným vodivostním pásem fotokatalyzátoru v řádu jednotek elektronvoltů. Aby došlo k molekulární excitaci, foton musí dosáhnout povrchu katalyzátoru [1].

Tato molekulární excitace vede ve výsledku ke generování mobilních elektronů ve vyšších vrstvách vodivostního pásu (E_{cb}) a tvorbě kladně nabitých děr, vznikajících v nižších energetických hladinách valenčního pásu (E_{vb}). Samotný děj je zjednodušeně popsán následující rovnicí



Obrázek 1 – Princip fotochemických reakcí [1]

Obrázek 1 zobrazuje proces tvorby páru elektronů a děr uvnitř fotokatalytické částice a grafické zobrazení některých procesů probíhajících během fotokatalýzy: a) paprsek o energii rovné $h \cdot \nu$ podporuje tvorbu páru elektronu a díry, b) páry elektron – díra se podílejí na vzniku

ku hydroxylových radikálů, které se účastní redox procesů, c) elektron je využit k redukčnímu procesu, d) elektrony a díry se mohou rekombinovat, což vede ke snížení účinnosti procesu.

Fotokatalytické reakce jsou tvořeny mnoha chemickými kroky, kde první iniciační krok je tvorba páru elektron – díra. Následovat mohou následovat dva procesy. Buď může dojít k zachycení elektronu nebo díry pro případné redukční nebo oxidační procesy nebo může docházet k tvorbě superoxidových aniontů a peroxidu vodíku z kyslíku.

Díky existenci kompetitivního kroku může dojít k rekombinaci páru elektron – díra, což vede ke ztrátě energie dodané fotonem. Tento děj je hlavním faktorem omezující účinnost fotokatalýzy [1].

1.1 Mechanismy heterogenní fotokatalytické reakce

Obecně lze říci, že heterogenní fotokatalytické reakce se skládají z několika mechanismů a pro pochopení je potřeba uvést celý proces.

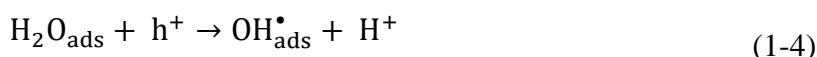
V prvním řadě dochází k excitaci oxidu titaničitého pomocí světla dle následující rovnice a dojde ke vzniku páru elektron – díra (h^+ „hole“).



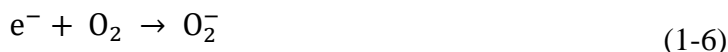
V dalším kroku dochází k přenosu elektronu z adsorbovaného substrátu RX_{ad} , adsorbované vody nebo adsorbovaného OH_{ad} iontu do elektronové díry.



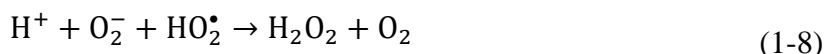
V dalším mezikroku interaguje elektronová díra s adsorbovanou vodou nebo adsorbovaným OH^- dle rovnic



Molekulární kyslík působí jako akceptor při přenosu elektronu



Superoxidový anion může dále interagovat s protonem



Jelikož je peroxid vodíku pod vlivem UV nestabilní, dochází ke zvýšení koncentrace hydroxylového radikálu, což vede k vyšším hodnotám účinnosti fotokatalytických reakcí.



Konečným krokem je interakce radikálu s organickou látkou adsorbovanou na povrchu částice oxidu titaničitého.



Hydroxylové radikály vznikající tímto procesem jsou velmi reaktivní a napadají organickou látku a degradují ji na minerální kyseliny, oxid uhličitý a vodu [1].

1.2 Kinetika

Chemická kinetika se zabývá zkoumáním kvantitativních změn sloučenin účastnících se dané reakce (změny koncentrace v případě roztoků) s časem. Prvořadým úkolem chemické kinetiky je:

- Stanovení reakční rychlosti a její závislosti na individuálních faktorech (koncentraci, teplotě, struktuře reaktantů a média)
- formulace rychlostní rovnice v obecné formě

Cíle chemické kinetiky jsou převážně praktické a to získání informací potřebných pro optimalizaci podmínek syntézy daného produktu nebo údajů potřebných pro plánování výstavby reaktoru. Výhodně vybrané kinetické experimenty mohou značně ušetřit čas i materiály při syntéze látek v laboratorním měřítku a umožňují rychlý odhad optimálních reakčních podmínek pro odpovídající syntézu. Další cíle jsou pak teoretické, jmenovitě stanovení reakčního mechanismu z rychlostní rovnice (nebo pomocí jiných metod) a stanovení vlivu reakčních podmínek na velikost reakční rychlosti [35]. Pro stanovení rychlostní konstanty z rychlostní rovnice uvažujme fotokatalytickou přeměnu molekuly A



Množství zreagované látky A může být dáno diferenciální rovnicí rychlosti ve tvaru:

$$r = \frac{-d[A]}{dt} = k [\text{reaktant}]^n \quad (1-12)$$

kde k je rychlostní konstanta a n je řád reakce. Reakce může být nultého, prvního, druhého nebo třetího řádu v závislosti na hodnotě n (0, 1, 2 nebo 3), parametr k je rychlostní konstanta. Rychlostní konstanta může být použita pro porovnání rychlosti různých reakcí.

Pokud je čas měřen v sekundách, poté jednotkou reakční rychlosti bude $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Jednotka rychlostní konstanty se samozřejmě mění dle řádu reakce. Poté platí pro reakci nultého řádu

$$r (\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}) = k[A]^0 \text{ neboli } r = k \quad (1-13)$$

Takže pro reakci nultého řádu je rychlostní konstanta k vyjádřena v $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Podobně je rychlostní konstanta prvního řádu dána rovnicí

$$k = \frac{r(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})}{[A](\text{mol dm}^{-3})} \quad (1-14)$$

Jednotka rychlosti konstanty prvního řádu je tedy s^{-1} .

Pro reakci druhého řádu platí

$$k = \frac{r(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})}{[A]^2(\text{mol dm}^{-3})^2} \quad (1-15)$$

Proto rychlostní konstanta druhého řádu je vyjádřena v $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. V tomto případě, zdvojnásobení koncentrace látky A vede ke čtyřnásobnému zvýšení rychlosti reakce.

Pro reakci třetího řádu platí

$$k = \frac{r(\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})}{[A]^3(\text{mol dm}^{-3})^3} \quad (1-16)$$

Takže rychlostní konstanta třetího řádu je vyjádřena v $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$.

1.3 Modely rozpadu látek během fotokatalýzy

Různé fotokatalytické procesy byly popsány odlišnými kinetickými modely, jako jsou nultý, první a modely druhého řádu. Jelikož většina studovaných procesů je sledována na základě zmizení počátečních složek, mluvíme zde o kinetických modelech rozpadu. Nejběžnější modely rozpadu, které jsou pozorovány ve studiích fotokatalýzy, jsou reakce nultého a prvního řádu. Obvykle se při nasycení povrchu katalyzátoru pozoruje nultý řád reakce, to znamená,

že změna koncentrace nevede ke změně reakční rychlosti. V tomto případě platí rychlostní rovnice pro rozpad látky A ve tvaru

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \quad (1-17)$$

Převedením dt dostaneme

$$d[A] = -kdt \quad (1-18)$$

Integrací (1-18) dostaneme

$$\int_{[A]^o}^{[A]^t} d[A] = k \int_{t=0}^{t=t} dt \quad (1-19)$$

$$[A]^t - [A]^o = -kt \quad (1-20)$$

neboli

$$[A]^t = [A]^o - kt \quad (1-21)$$

Grafem závislosti $[A]^t$ na t je přímka se směrnicí $-k$.

Pro reakci prvního řádu lze psát

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (1-22)$$

Integrací (1-22) dostaneme

$$\int_{[A]^o}^{[A]^t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_{t=0}^{t=t} dt \quad (1-23)$$

$$\ln[A]^t - \ln[A]^o = -kt \quad (1-24)$$

neboli

$$\ln[A]^t = \ln[A]^0 - kt \quad (1-25)$$

Grafem závislosti $\ln[A]^t$ na t je přímka, jejíž směrnice je $-k$ [30].

1.4 Dynamika fotokatalytických reakcí pro práškový TiO_2

Rychlost fotokatalytických reakcí je možné vyjádřit systémem matematických diferenciálních rovnic. Pro dokonale míchaný vsádkový reaktor se stálým odvodem znečištěného roztoku se suspendovaným katalyzátorem platí [4]:

$$\frac{dn}{dt} = -r_v m_{\text{katalyzátor}} - \dot{V}_s C \quad (1-26)$$

Kde dále platí že:

$$V = V_0 - \dot{V}_s t \quad (1-27)$$

$$m_{\text{katalyzátoru}} = m_{\text{katalyzátoru},0} \frac{V_0 - \dot{V}_s t}{V_0} \quad (1-28)$$

$$n = CV \quad (1-29)$$

V rovnicích (1-26) až (1-29) je n látkové množství znečišťující látky (mol) v celém reaktoru, r_v je specifická reakční rychlost ($\text{kmol h}^{-1} \text{kg}_{\text{katalyzátoru}}^{-1}$), V je objem roztoku v (m^3), t je čas (h), $m_{\text{katalyzátoru}}$ je hmotnost katalyzátoru homogenně dispergovaného v prostředí roztoku (kg), $m_{\text{katalyzátoru},0}$ je počáteční hmotnost katalyzátoru homogenně dispergovaného v roztoku (kg), C je koncentrace znečišťující látky (kmol m^{-3}) a \dot{V}_s je objemový průtok znečištěného roztoku ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

Tudíž z rovnice (1-26) dostaneme

$$\frac{d(C(V_0 - \dot{V}_s t))}{dt} = -r_v m_{\text{katalyzátoru},0} \frac{V_0 - \dot{V}_s t}{V_0} - \dot{V}_s C \quad (1-30)$$

Po derivaci obdržíme výraz

$$\frac{dC}{dt} = -r_v \frac{m_{katalyzátoru,0}}{V_0} \quad (1-31)$$

Rovnice (1-31) je obecná rovnice popisující vývoj koncentrace znečišťující látky pro fotokatalytický děj a tato rovnice je nezávislá na vyjádření reakční rychlosti r_v .

Například, pro kinetiku reakce prvního řádu vzhledem k látce A,

$$r_v = kC \quad (1-32)$$

kde k je rychlostní konstanta ($\text{m}^3 \text{h}^{-1} \text{kg}_{katalyzátoru}^{-1}$), platí, že

$$\frac{dC}{dt} = -kC \frac{m_{katalyzátoru,0}}{V_0} \quad (1-33)$$

Po integraci obdržíme následující výraz

$$C = C_0 e^{\left(-k \frac{m_{katalyzátoru,0}}{V_0}\right)t} \quad (1-34)$$

Vzhledem k tomu, že \dot{V}_g se v rovnici (1-34) neobjevuje, můžeme dospět k závěru, že odběr vzorku při měření neovlivňuje koncentraci látky A. Pokud při experimentální části obdržíme zkreslené výsledky nebo nepřesné, je potřeba uvést v potaz, že se nemusí vždy jednat o kinetickou rovnici prvního řádu [5].

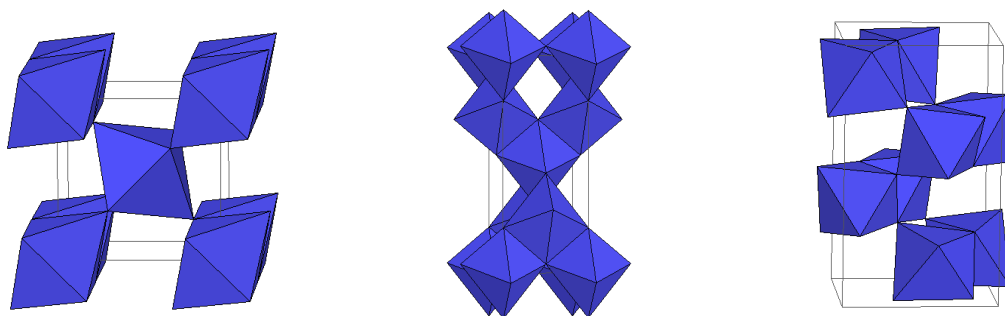
2 OXID TITANIČITÝ

Oxid titaničitý (v angličtině často používaný název titania) se vyskytuje ve třech základních krystalických formách: rutil, anatas a brookit. Nachází se ve strukturách tetragonálních a orthorhombických. V literatuře se setkáváme s dalšími pěti krystalickými formami, které lze připravit za teplot od 700 – 1600 °C a tlacích od 19 – 38 GPa. Jedná se o hollandite [6], ramsdellite [7], baddeleyite [8], (akaogiite), cotunnite [10] a krychlovou formu [9]. Všechny základní formy oxidu titaničitého obsahují šestinásobně koordinovaný titan. Nejběžnější formou je rutil. Obecně platí, že polykrystalický oxid titaničitý je bílý prášek, který má vynikající odolnost vůči korozi a fotokorozi ve vodách. Oxid titaničitý nachází uplatnění zejména v pigmentovém průmyslu, malířství, papírenství, medicíně atd. Díky silné absorpci UV záření se oxid titaničitý využívá jako přídatek do opalovacích krémů [11].

Mnohé výzkumy ukázaly, že oxid titaničitý má mnohonásobně lepší fotokatalytické účinky, pokud se jedná o nanočástice. Jestliže velikost částice krystalu klesne pod kritickou hodnotu asi 10 nm, zdá se, že každý nosič náboje se začne chovat kvantově mechanicky jako jednoduchá částice v prostoru [12].

2.1 Rutil a anatas jako krystalické formy oxidu titaničitého

Pokud krystal oxidu titaničitého absorbuje světlo o vyšší energii, než je energie zakázaného pásu dojde k tomu, že elektrony přeskočí do vodivého pásu, aby vytvořily díry ve valenčním pásu. Navzdory skutečnosti, že hodnota zakázaného pásma je 3,0 eV u rutilu a 3,2 eV u anatasu, oba absorbují pouze v ultrafialové oblasti. Rutil však může absorbovat paprsky, které jsou mírně blíž paprskům viditelného světla než u typu krystalické formy anatasu. Protože rutilový typ může absorbovat světlo širšího rozsahu, je logické předpokládat, že rutilový typ je vhodnější pro použití jako fotokatalyzátor. Skutečnost je avšak jiná, neboť anatas vykazuje vyšší fotokatalytickou aktivitu. Jedním z důvodů je rozdíl v energetické struktuře mezi oběma typy. U obou forem krystalické struktury je valenční pás hluboko a tedy výsledné pozitivní díry vykazují silné oxidační účinky. Vodivý pás je však umístěn v blízkosti oxidačně-redukčního potenciálu vodíku, což naznačuje, že oba dva typy jsou relativně slabé s ohledem na sílu redukce. Je známo, že vodivostní pás je v anatasové krystalické formě blíže k záporné hladině. Tudíž redukční efekt anatasu je silnější než u rutilového typu. Závěrem se tedy dá říci, že díky rozdílu v poloze vodivostního pásu, typ krystalické formy anatasu vykazuje vyšší celkovou fotokatalytickou aktivitu než krystalická forma rutilu [12].

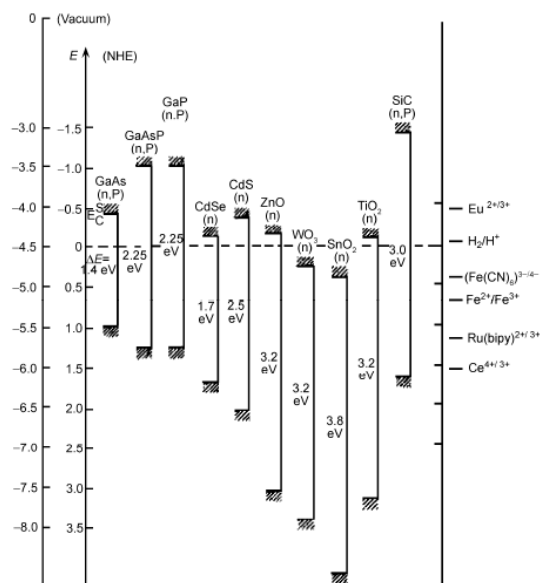


Obrázek 2 – Struktura rutilu, anatasu a brookitu [33]

2.2 Výhody oxidu titaničitého oproti ostatním materiálům ve fotokatalýze

Primárním kritériem pro účinný polovodičový fotokatalyzátor je to, že redoxní potenciál nábojového páru, tj. elektron – díra, leží uvnitř zakázaného páru fotokatalyzátoru. Úroveň energie ve spodní části vodivostního pásu určuje redukční schopnost fotoelektronů, zatímco energetická hladina v horní části valenčního pásu určuje oxidační schopnost fotogenerovaných děr [14].

Ideální polovodič pro fotokatalýzu by měl splňovat určité podmínky, aby našel uplatnění v průmyslu. Měl by být snadno vyrobiteľný, fotostabilní, neškodný pro člověka a životní prostředí. Další nezbytnou podmínkou je jeho jednoduchá aktivovatelnost a účinnost katalýzy během procesu. Většina zmíněných fotokatalyzátorů má omezení, například GaAs, PbS, CdS jsou nestabilní pro katalýzu ve vodném prostředí, protože snadno podléhají fotokorozi a jsou toxické. Oxid zinečnatý je nestabilní, protože se ve vodě rozpouští na hydroxid zinečnatý, který pasivuje povrch oxidu, což má za následek inaktivaci katalyzátoru. Fe_2O_3 , SnO_2 , WO_3 mají hranu vodivostního pásu na úrovni energie pod reverzibilním vodíkovým potenciálem, takže systémy používající tyto materiály vyžadují elektrické přepětí pro dokončení reakce dělení vody a dosažení vývoje vodíku na katodě [13, 15].



Obrázek 3 – Energie zakázaných pásů konkrétních polovodičových materiálů [32]

Oxid titaničitý se blíží k ideálnímu fotokatalyzátoru, neboť splňuje základní podmínky jako jsou fotostabilita, nízká cena a netoxičita. Pokud se zaměříme na pár elektron – díra, tak vlastnosti jsou velice slibné, neboť díry mají silné oxidační vlastnosti a jsou redoxně selektivní. Jedinou vlastní nevýhodou je absorpce pouze v ultrafialové oblasti spektra. Naštěstí tento problém lze vyřešit vhodným dopováním, senzibilizací apod. [7].

2.3 Výrobci a druhy katalyzátorů

Oxid titaničitý je velmi žádaná surovina se spotřebou stovek milionů tun po celém světě za rok. Jedná se o jednu z nejžádanějších chemikálií ve světě, neboť má využití prakticky kdekoliv. Naším nejbližším výrobcem je firma Precheza a.s. se sídlem v Přerově, kde oxid titaničitý tvoří až 86% celkového obratu společnosti [16].

Hlavní charakteristikou produktu PRETIOX Titanium Dioxide CG 300 firmy Precheza a.s. je vysoká specifická plocha, nízký obsah sodných a draselných solí a nižší množství vázaného síranu a iontů hydrogensíranu. Tento druh katalyzátoru je vysoce odolný vůči síranům a ve srovnání s oxidem hlinitým přináší vyšší tepelnou odolnost. Je využíván jako katalyzátor při Clausově procesu, keramický pigment a pro fotokatalytické reakce.

Jedná se o anatasovou krystalickou strukturu s obsahem minimálně 87,5 hm. % oxidu titaničitého po spálení. Měrný povrch se pohybuje od 250 – 350 m²/g. Obsah nežádoucích látek, jako je síra, je maximálně 0,75 hm. % a obsah sodíku a draslíku do 250 mg/kg [17].

CristalACTiV™ PC500 [18], CristalACTiV™ PC105 [19], CristalACTiV™ S5-300A [20], CristalACTiV™ S5-300B [21] jsou fotokatalytické produkty firmy Cristal složené

s dílčích firem The National Industrialization Company of Saudi Arabia a Gulf Cooperation Council.

CristalACTiV™ PC500 a CristalACTiV™ PC105 jsou produkty práškové formy s obsahem krystalické struktury anatasu s měrnou plochou okolo 90 m²/g. Obsah oxidu titaničitého se pohybuje okolo 95 hm. %.

Dalším produktem je CristalACTiV™ S5-300A. Jedná se o stabilní vodnou disperzi (sol) ultrajemných částic TiO₂. Použití produktu se doporučuje při vývoji fotokatalytických aplikací nebo jako anorganické pojivo. Dále se využívá jako katalyzátor a speciální pigment. Obsah oxidu titaničitého se pohybuje okolo 20 hm. % při pH 1. Měrný povrch suchých částic je 330 m²/g. Oxid titaničitý je zde v krystalické formě anatasu.

CristalACTiV™ S5-300B je podobný produkt jako 300A, s tím rozdílem, že pH roztoku je okolo 11 a obsah anatasové krystalické formy je okolo 18 hm. %.

KRONOClean 7000 a KRONOClean 7050 jsou produkty KRONOS Worldwide, Inc. Jedná se o společnost, která se zaměřuje na výrobu oxidu titaničitého.

Produkt KRONOClean 7000 je fotokatalyzátor interagující ve viditelné a ultrafialové oblasti, díky čemuž je vhodný jak pro vnitřní, tak i pro vnější použití. Účinně odstraňuje nežádoucí pachy a degraduje organické látky na povrchu. Jako katalyzátor může přispět k degradaci NO_x a tudíž ke zlepšení kvality ovzduší ve městech [22]. Obsahuje více jak 87,5 hm. % anatasové krystalické struktury. Hustota se pohybuje okolo 3,9 g/cm³. Průměrná velikost krystalu je 15 nm a měrná plocha je větší než 225 m²/g. Produkt lze použít až do teploty 200 °C a rozsahu pH od 4-9 [23].

Výrobek KRONOClean 7050 je fotokatalyzátor určený pro použití ve spojení s UV zářením. Je vhodný pro odstranění nežádoucích pachů. Dále se využívá k čištění vzduchu od organických látek, oxidů dusíku, sulfoxidů a chlorovaných uhlovodíků [24]. Obsah oxidu titaničitého v krystalické formě anatasu je vyšší jak 85 hm. %. Hustota, velikost a plocha částic je stejná jako u KRONOClean 7000. Lze využít až do teploty 500 °C a rozsahu pH od 3 – 11 [25].

AEROXIDE® TiO₂ P 25 je oxid titaničitý (TiO₂) s vysokým měrným povrchem (35-65 m²/g). Vzhledem k vysoké čistotě, vysokému měrnému objemu a jedinečné kombinaci anatasové a rutilové krystalové struktury je produkt vhodný pro mnoho katalytických a fotokatalytických aplikací. Struktura je také vhodná pro použití jako účinný UV filtr. Produkt má vynikající vlastnosti, jako obsah oxidu titaničitého větší než 99,5 hm. %. po žihání, využitelnost při pH 3,5 – 4,5 [26]. Dalším produktem je AEROXIDE® TiO₂ P 90 vhodný pro aplika-

ci v katalytických a pomocných katalytických procesech. Dále nachází největší uplatnění ve fotokatalýze a v neposlední řadě také jako tepelný stabilizátor pro kaučukovité hmoty [27].

Pro fotokatalytické procesy lze použít i jiné katalyzátory než oxid titaničitý. Využívá se například oxidů kovů, jako oxid zinečnatý, oxid železitý, oxid zirkoničitý, oxid niobu a oxid wolframu.

Méně častým, avšak využívaným katalyzátorem, může být i „Peroxotitanium Acid Solution“ alias TO – 85 a TO - 240. Jedná se o překrytalizovanou formu anatasu a vykazuje silné fotokatalytické vlastnosti. Jedná se o vodný roztok oxidu titaničitého s obsahem 0,85 nebo 2,4 hm. %. Produkt neobsahuje žádné nečistoty, tudíž po odpaření rozpouštědla dojde k vytvoření tenkého filmu oxidu cca 0,1 – 1 μm . Tepelná odolnost je do teplot až 600 °C [28, 29].

3 REAKTORY VYUŽÍVANÉ VE FOTOKATALÝZE

Vývoj systémů na úpravu vody a vzduchu založených na heterogenní fotokatalýze je oblastí s velkým technickým významem. Existuje obecná shoda v tom, že důležitou podmínkou ve vývoji účinných fotokatalytických reaktorů je vytvoření účinných konstrukcí reaktorů pro použití, které vyžadují komerční a průmyslové aplikace. K dosažení úspěšné komerční implementace je třeba optimalizovat několik parametrů návrhu reaktoru, jako je geometrie reaktoru, typ fotokatalyzátoru a využití vyzařované energie. Základním problémem úspěšné implementace fotokatalytických reaktorů je přenos záření ve vysoce rozptylujícím a absorpčním mediu složeném z vody a jemných částic oxidu titaničitého.

Vyhodnocení ozařování a jeho rozložení uvnitř fotokatalytických reaktorů je nezbytné pro extrapolaci výsledků laboratorních měření do většího měřítka a porovnání účinnosti různých záření. Úspěšné zvětšení fotokatalytických reaktorů zahrnuje zvýšení počtu fotonů absorbovaných za jednotku času a na jednotku objemu, stejně jako efektivní využití elektronových děr vytvořených během fotokatalytických transformací.

Zatímco některé fyzikálně-chemické principy fotokatalýzy jsou poměrně dobře známy, konstrukce reaktorů a reaktorové inženýrství fotokatalytických jednotek stále vyžadují určité zvážení, zvláště pak při návrhu průmyslových reaktorů, které zpracovávají velké objemy vody a používají vysoké úrovně ozařování. Zde je potřeba vzít v úvahu několik aspektů optimalizace konstrukce a provozu fotochemických reaktorů.

- Výběr zdrojů záření včetně výstupního výkonu, efektivity zdroje, spektrálního rozdělení, tvaru, rozměrů, požadavků na údržbu a provoz (období zahřívání a chlazení)
- Návrh geometrie reaktoru s ohledem na zdroj ozařování
- Návrh zařízení pro ozařování reaktoru včetně zrcadel, reflektorů a oken, jejich konstrukční materiály, tvar, rozměry a postupy čištění

Výběr fotokatalyzátoru nabízí další zvláštní výzvy. Kromě konvenčního oxidu titaničitého existují další dostupné možnosti fotokatalyzátorů zmiňovaných v oddílu 2.3 – Výrobci a druhy katalyzátorů.

Kromě strategií navrhování reaktorů a výběru katalyzátoru existuje řada důležitých provozních proměnných, které ovlivňují jak rychlost, tak rozsah transformace chemických druhů. Jsou to koncentrace polovodičů, reaktivní povrch, velikost agregátu částic, koncentrace donorů a akceptorů elektronů, intenzita dopadajícího světla, pH, přítomnost konkurenčních sorbatů a teplota.

Zdrojem záření fotokatalytických reaktorů může být i sluneční záření, protože 4 až 5% vlnových délek slunečního spektra může vyvolat excitaci TiO_2 . Klesající účinnost s rostoucím stupněm ozáření je výrazně omezujícím faktorem v aplikacích slunečních fotoreaktorů.

S nutností vyvinout nové fotokatalytické reaktory existuje také otázka stanovení ukazatelů výkonu, které by umožnily srovnání výkonu fotoreaktorů na základě fotochemických a termodynamických principů.

V případě úpravy vody lze konstatovat, že současné technologie týkající se fotokatalyzovaných procesů oxidační degradace mohou být považovány za praktické alternativy ke stávajícím způsobům zpracování odpadních vod. Fotokatalýza již našla aplikace v malých až středně velkých jednotkách při ošetřování kontaminovaných podzemních vod a při výrobě ultra čisté vody pro farmaceutický a mikroelektronický průmysl [1].

3.1 Obecné dělení fotokatalytických reaktorů

Fotokatalytické reaktory pro úpravu vody lze klasifikovat podle jejich konstrukčních charakteristik.

- Fotokatalytické suspenzní reaktory
- Fotokatalytické reaktory s imobilizovaným fotokatalyzátorem.

V suspenzních reaktorech jsou částice katalyzátoru volně dispergovány v tekuté fázi (voda) a následně je fotokatalyzátor plně integrován do kapalně mobilní fáze. Návrh imobilizovaného katalyzátoru obsahuje katalyzátor ukotvený na pevném nosiči, dispergovaný na stacionární fázi.

Typ ozařování je hlavní problém pro fotokatalytické reaktory. Reaktory mohou být ozařovány za použití

- UV polychromatické žárovky
- slunečního světla

Dvě podskupiny se odvíjejí od solárních reaktorů: nekoncentrační reaktory a koncentrační reaktory. Nekoncentrační solární reaktory využívají intenzity stejné nebo menší než přirozené sluneční záření, zatímco koncentrační solární reaktory využívají intenzity ozáření, které překračují ozáření ekvivalentní jednomu slunci.

Poloha lampy nebo zdroje ozařování je charakteristickým znakem fotokatalytického reaktoru. Poloha lampy určuje různé konfigurace:

- Reaktory s ponořeným světelným zdrojem
- Reaktory s externím světelným zdrojem

- Reaktory s distribuovanými zdroji světla

U reaktorů s ponořeným zdrojem je lampa umístěna uvnitř jednotky. Fotokatalytické reaktory s vnějším zdrojem mají lampy umístěné mimo reaktorovou nádobu. V distribuovaných reaktorech se záření přenáší ze zdroje do reaktoru optickými prostředky, jako jsou reflektory nebo světlovody [1].

3.2 Zdroje záření využívané ve fotokatalýze

Zdroj záření UV je velmi důležitou složkou fotokatalytického procesu. Ultrafialové záření znamená elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 200 nm – 400 nm. Lze ho rozdělit podle vlnových délek na UV – A (315 nm – 400 nm); UV – B (280 nm – 315 nm); UV – C (200 nm – 280 nm).

Toto záření lze vytvořit pomocí UV lamp, které jsou schopné napájet fotokatalytické procesy. Energie zakázaného pásu krystalické struktury anatasu oxidu titaničitého je okolo 3,2 eV, avšak fotokatalytické reakce se účastní jen elektromagnetické záření s vlnovou délkou pod 388 nm.

Dále lze záření získat z:

- slunečního světla
- obloukové výbojky
- fluorescenční výbojky
- LED diody

Umělé UV zdroje jsou vyrobeny z různých kovů včetně rtuti, sodíku, zinku, kadmia a vzácných plynů (neon, argon). Běžně se využívají rtuťové lampy (obloukové výbojky), které lze rozdělit a specifikovat podle Tabulky 1. Nevýhodou této lampy je nízká životnost a tudíž se spíše hodí pro práci v laboratoři než v průmyslu.

Tabulka 1 - Porovnání obloukových výbojek [1]

Parametr	Nízkotlaká rtuťová lampa	Střednětlaká rtuťová lampa	Vysokotlaká rtuťová lampa
Životnost	>5000 h	>2000 h	>3000 h
Výstupní rozsah	úzký rozsah okolo 254 nm	široký, nepřesahující 250 nm	hluboko pod 250 nm
Intenzita ozáření	nízká (~ 1 W/cm ²)	mírná (~125 W/cm ²)	vysoká (~250 W/cm ²)

Sluneční záření může také aktivovat oxid titaničitý vzhledem k tomu, že aktivační spektrum oxidu titaničitého se překrývá se solárním spektrem. Zhruba 4 – 5% slunečního světla dosahující zemského povrchu je v oblasti ultrafialového záření o 300 nm a tato část slunečního spektra může být použita k napájení fotokatalytických reaktorů.

Nevýhodou sluneční energie je však její proměnlivost a střídání denní a noční doby, přičemž oba faktory jsou geograficky závislé. Sluneční energie nemůže být účinně použita pro homogenní fotochemické procesy, protože typická činidla jako peroxid vodíku a ozón významně neabsorbují záření nad 300 nm a žádné záření přijaté na povrchu země není pod 300 nm. Aplikace slunečního záření je proto jasně zvýhodněna v heterogenních fotokatalytických procesech oproti aplikaci v homogenních fotoreaktorech [1].

Fluorescenční výbojky existují ve třech možných konfiguracích (studená katoda, teplá katoda a elektroluminiscent). Všechny typy využívají fosfor, který je excitován pomocí elektronu a vzniká světlo. Zářivky pracují s ionizujícími rtuťovými parami ve skleněné trubici. To způsobuje, že elektrony v plynu vysílají fotony při UV frekvencích [34].

4 KONFIGURACE FOTOREAKTORŮ

Tato kapitola pojednává o možných konfiguracích fotokatalytických reaktorů, které jsou využívány jak v průmyslu, tak v laboratorním měřítku.

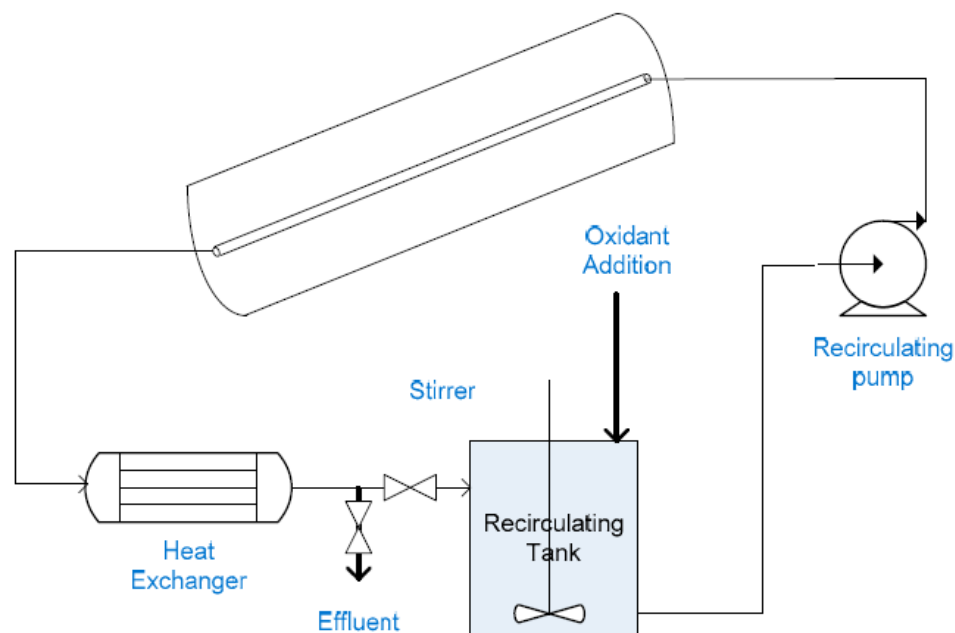
4.1 Parabolický žlabový reaktor (Parabolic Trough Reactor; PTR)

Parabolický žlabový reaktor se skládá z transparentního potrubí, kterým proudí kontaminovaná voda. Trubka je umístěna v ohniskové linii sběrače (kolektoru), kterým je povrch parabolického zrcadla. Sběrač je namontován na pohyblivé plošině vybavené systémem sledování Slunce. Tento typ reaktoru koncentruje sluneční záření v poměru 1:10 až 1:50. Poměr koncentrace záření se vypočítává na základě šířky sběrače a poloviny obvodu skleněné trubky, přičemž se berou v úvahu ztráty při odrazu a průchodu záření. Reaktor pracuje při vysokých průtokových rychlostech; turbulentní průtok zajišťuje vysokou míru přenosu hmoty mezi znečištěným roztokem a povrchem katalyzátoru.

PTR byl použit v laboratoři Sandia National Laboratory, Nové Mexiko, pro ošetření vody kontaminované kyselinou salicylovou [36]. PTR měl délku 218 m a šířku 2,1 m, s potrubím z borosilikátového skla o průměru 38 mm. Systém měl celkovou plochu sběrače 465 m² a poměr koncentrace záření 50. Reaktor pracoval v recirkulačním dávkovacím režimu s použitím suspenze TiO₂. Pro chlazení vody byl použit vzduchový chladič. 1100 litrů vody kontaminované kyselinou salicylovou bylo ošetřeno za použití suspenze TiO₂. Odstranění 96% organického znečištění bylo dosaženo za 40 minut. Stejný systém byl použit při zpracování trichlorethylenu, tetrachlorethylenu, chloroformu, trichlorethanu, tetrachlormethanu a methylenchloridu. Chlorované ethyleny byly snadno rozloženy.

Systém je nadále používán například pro odstraňování trichlorethylenu v Lawrence Livermore National Laboratories, CA, USA [37].

Hlavním nedostatkem PTR systému je přehřívání reakčního roztoku. Nejen, že přehřátí reakčního roztoku vede k únikům kyslíku a korozi, ale také ovlivňuje efektivitu zpracování vod. Jak teplota stoupá, rozpustnost kyslíku ve vodě klesá, což vede k tvorbě bublin. Vzhledem k tomu, že k dokončení reakce je zapotřebí kyslík, je nezbytný nepřetržitý přívod kyslíku do reakčního roztoku. Aby se zabránilo tvorbě bublinek, používají se látky jako je peroxid vodíku nebo peroxosíran sodný. Přidání více činidel komplikuje proces čištění vody a činí jej méně praktickým. Systém PTR pracující v recirkulačním dávkovacím režimu je znázorněn na obrázku 4 [31].



Obrázek 4 – Parabolický žlabový reaktor [31]

4.2 Reaktor s padajícím filmem (Concentrating Falling Film Reactor)

Reaktor s padajícím filmem se skládá z heliostatů (velkých rotačních zrcadel), které se používají k soustředění slunečního záření na vertikální proud vody. Pacheco a Tyner používali velké sledovací heliostaty ke koncentraci slunečního záření na vertikální hliníkový panel (3,5 m x 1 m). Hliníkový panel byl namontován na věži 37 m nad zemí. Použité heliostaty měly celkovou clonovou plochu 750 m².

Pro vytvoření filmu o tloušťce 3 mm, bylo zpracováno 380 litrů vody obsahující organické znečištění při průtoku 17 L/min. Pokusy byli prováděny ve dvou úrovních faktoru koncentrace světla (30 a 60) a to zvýšením počtu heliostatů zaměřených na reaktor. Bylo využito chlazení vodou k odvodu přebytečné tepelné energie.

Výsledkem pokusu se došlo k závěru, že reaktory vyžadují velkou styčnou plochu kapaliny s katalyzátorem pro vysokou úroveň čištění. Dále je nutné, aby voda byla chlazená, neboť dochází k ohřívání roztoku. To vede k velmi vysokým investičním a provozním nákladům [31].

4.3 Složený parabolický koncentrátor (Compound Parabolic Concentrator; CPC)

Složený parabolický koncentrátor (CPC) je statický reaktor, který se skládá z průhledných trubek namontovaných na reflektorech [38]. Reflektor má tvar půleného parabolického válce, kde půlkruhové stěny jsou nosnou oporou pro skleněné trubky. Tento tvar umožňuje, aby dopadající světlo bylo soustředěno na průhledné potrubí. CPC fungují v režimu přímého i difuzního slunečního záření a vykazují malý koncentrační faktor.

V HIDROCENU v Madridu byla postavena demonstrační budova s CPC reaktory [39]. Zařízení je plně automatizované pro zpracování 1000 litrů vody. Skládá se z dvou řad 21 sběrnic CPC sériově spojených s celkovou clonovou plochou 100 m². Každý kolektor má rozměry 1,5 m x 1,5 m, zahrnující 16 paralelních skleněných trubek o průměru 29,2 mm. Kolektorový reflektor je vyroben z eloxovaného hliníku.

CPC jsou uzavřené reaktory, které vyžadují nepřetržité přivádění kyslíku do reakčního roztoku pomocí probublávání reakčního roztoku kyslíkem, vzduchem nebo použitím oxidantů. Pro akumulaci energie 50 kJ/L, odpovídající šesti hodinám osvětlení, byl rozpuštěný organický uhlík (TOC) snížen o pouhých 18% při použití pouze 0,2 g/L TiO₂. Pro stejnou akumulovanou energii a experimentální podmínky se při přidání 2 g/L H₂O₂ zvýšila degradace na 51%. Při použití 4,3 g/L peroxosíranu sodného se degradace zvýšila na 75%.

Existuje také Packed CPC reaktor, v němž je TiO₂ imobilizován na nosiči [40]. Výhodou tohoto reaktoru je eliminace separace TiO₂. Trubky byly naplněny TiO₂ imobilizovaným na vulkanických porézních kamenech. Kameny s průměrnou velikostí 1 cm byly potaženy katalyzátorem metodou sol-gel a následně slinováním po dobu tří hodin při teplotě 605 °C. Lokálně dostupné porézní kameny slouží jako levná podpora katalyzátoru, avšak velikost kamene by měla být optimalizována, aby se zabránilo vysoké tlakové ztrátě v reaktoru.

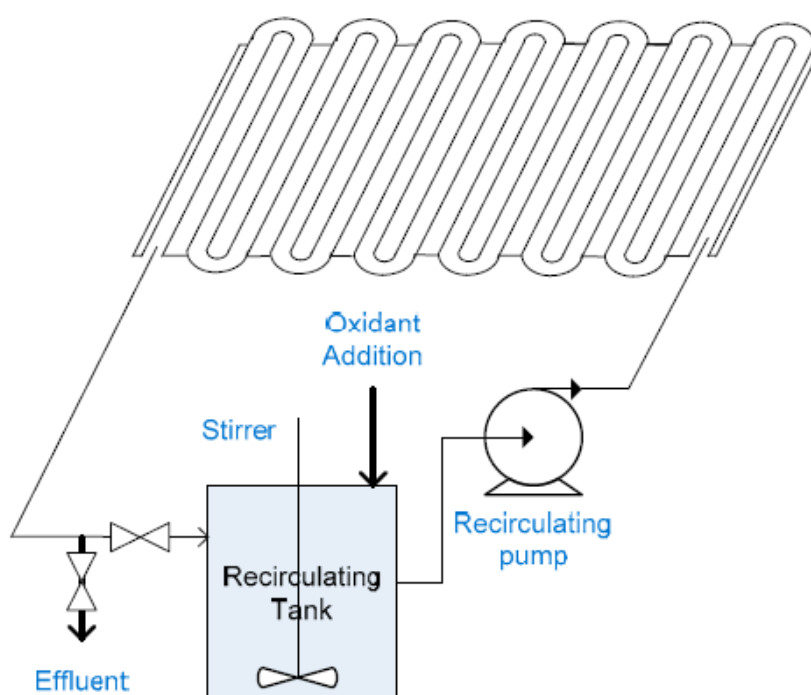
Reaktor SOLWATER je další konfigurací Packed - CPC reaktoru [41]. Reaktor se skládá ze čtyř trubek namontovaných na kolektoru CPC. První dvě trubky obsahují TiO₂ imobilizovaný na Ahlstrom papíru. Další dvě skleněné trubky obsahují fotosenzibilizátor.

Velkou nevýhodou těchto reaktorů je jejich zanášení během procesu, což vede k nižší účinnosti systému. Ztráta účinnosti v důsledku ucpání Packed - CPC a znečištění katalyzátoru je provozní problém. Reaktor byl používán k úpravě podzemní vody s BTEXem v jednom průchodu. Účinnost reaktoru se výrazně snížila po dvou dnech provozu při zpracování vytěžených podzemních vod. Jako předběžná úprava pro studenou vodu byl použit filtr (0,35 μm)

a aniontová / kationtová iontoměničová pryskyřice. Reaktor, do kterého byla čerpána předem upravená voda, pracoval efektivně nepřetržitě po dobu 25 dnů.

Problém znečištění katalyzátoru byl také zjištěn při použití trubicového reaktoru naplněného TiO_2 imobilizovaným na křemičitých kuličkách pro úpravu městské vody. Po jednom měsíci provozu byl katalyzátor degradován červenými sraženinami železa.

CPC trpí optickými ztrátami způsobenými absorpcí UV záření stěnou trubky a reflektorem. Dalším aspektem je stárnutí skleněných trubek. Dlouhodobé vystavení slunečnímu záření vedlo k dalšímu snížení UV transmitance trubek. Kalový systém CPC pracující v recirkulačním dávkovacím režimu je znázorněn na obrázku 5 [31].



Obrázek 5 – Složený parabolický reaktor [31]

4.4 Trubkový reaktor (Tubular Reactor)

Trubkový reaktor je reaktor, kde nedochází ke koncentraci slunečního záření. V potrubním systému reaktoru dochází k cirkulaci znečištěné vody. Trubky mohou být připojeny mezi vstupní a výstupní přírubou anebo přímo složeny do tvaru cívky. Trubkové reaktory jsou variací CPC, rozdíl je v nepřítomnosti reflektoru. Polní testovací zařízení založené na tubulárních fotoreaktorech bylo použito k úpravě podzemní vody s BTEX v Tyndall Air Force Base na Floridě [42]. Pokusy byly prováděny v recirkulačním dávkovacím režimu s použitím pěti fotoreaktorů zapojených do série. Každý fotoreaktor obsahoval 132 trubek (6,4 mm vnitřní

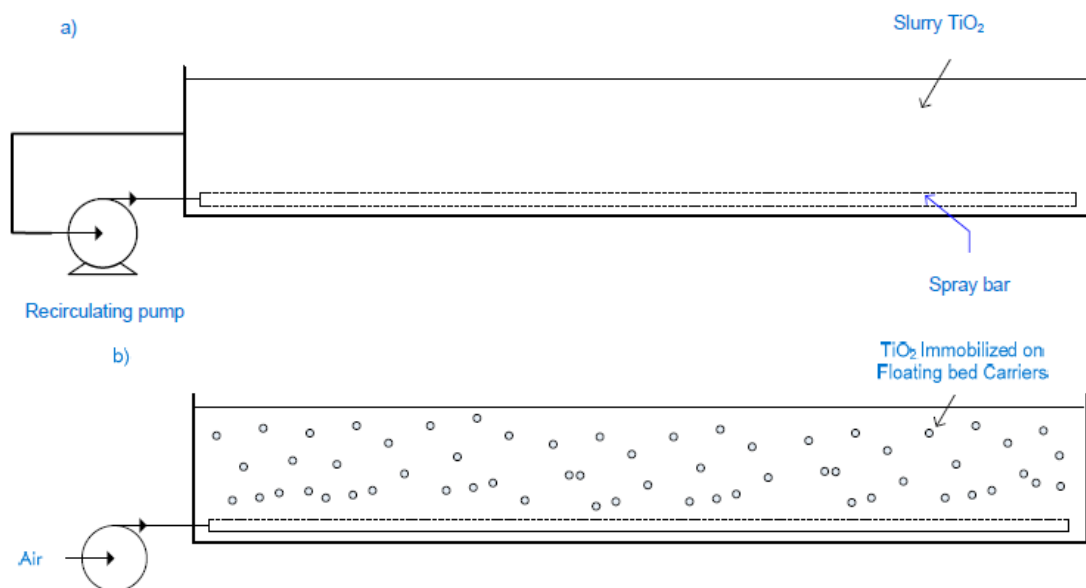
průměr). Trubky byly vyrobeny z materiálu propouštějícího UV záření a měly délku 2,4 m. Reaktory měly plochu otvoru 10 m². Podzemní voda byla filtrována přes 0,5 mikronový filtr. Reaktor se suspenzí TiO₂ s vysokým průtokem udržujícím turbulentní tok zpracoval 530 L filtrované pozemní vody a při přidání 100 mg/L H₂O₂ bylo dosaženo 75% destrukce BTEX za tři hodiny [31].

4.5 Mělký nádržový reaktor (Shallow Pond Reactor)

Mělký nádržový reaktor je reaktor, kde nedochází ke koncentraci slunečního záření. Využívá jak přímé, tak difúzní záření, a proto je schopen pracovat jak při jasné, tak i při zatažené obloze. Solární jezírka vyrobená z překližky a lemovaná polyetylénovými deskami byla použita k odbourání chlorfenolu v odpadní vodě. Solární jezírka (106,5 cm x 53,3 cm) měla plochu povrchu 0,57 m² a hloubku 5 cm. Rybník pracoval v recirkulačním dávkovacím režimu s použitím kalu TiO₂. Silné míšení bylo dosaženo za použití recirkulačního čerpadla a ponořeného rozprašovacího zařízení.

Chlorfenolový roztok byl zpracován za použití suspenze s koncentrací 3 g/L TiO₂. 88% degradace bylo dosaženo za dvě hodiny při průměrné intenzitě UV záření 31,4 W/m². Test byl proveden za použití dvou identických rybníků o hloubce 5 cm; jeden z rybníků byl vybaven zařízením pro rozptylování vzduchu. Koncentrace znečišťujících látek s časem ve dvou rybnících byla téměř identická, což naznačuje, že rozpuštěný kyslík v 5 cm rybnících byl dostatečný. Když byla hloubka rybníka zvýšena na 10 a 15 cm, účinnost degradace klesla na 60 % a 48 %. To lze připsat omezenému průniku slunečního záření a nedostatečné koncentraci kyslíku rozpuštěného ve vodě.

Po skončení zpracování se zastavilo míšení a TiO₂ se usadil na dno rybníka. Ošetřený výtok byl dekantován z povrchu rybníka. Mělký nádržový reaktor je znázorněn na obrázku 6 [31].



Obrázek 6 – Mělký nádržový reaktor [31] a) reaktor se suspenzí TiO₂ a b) reaktor, kde je oxid titaničitý imobilizovaný na nosiči

4.6 Reaktor s dvojitým povlakem (Double-Skin Sheet Reactor; DSSR)

Reaktor s dvojitým povlakem (DSSR) je reaktor vyrobený z komerčně dostupného plexiskla s dvojitým povlakem, který je modifikován frézováním spojovacích pásů na střídavých koncích a utěsněním stran plechů plexisklem. V reaktoru nedochází ke koncentraci slunečního záření. Plexisklo propouští všechno světlo nad 320 nm. DSSR používá suspenzi TiO₂, jejíž vysoký průtok zaručuje turbulentní tok. Vzhledem k tomu, že DSSR je uzavřený reaktor, je nutné provádět probublávání reakčního roztoku vzduchem. V závodě společnosti Volkswagen ve Wolfsburgu byla postavena pilotní zařízení sestávající z 12 DSSR (2,45 m x 0,94 m) o celkové ploše 27,6 m² pro zpracování 500 L/den biologicky předčištěné odpadní vody s použitím 5 g/L TiO₂. Předem zpracovaná odpadní voda byla vedena přes filtr a potom do zásobníku obsahujícího suspenzi TiO₂. Pilotní závod pracoval v recirkulačním dávkovém režimu. Po ukončení se TiO₂ nechal usadit v nádrži a poté se přefiltroval. 40% snížení TOC bylo dosaženo při průměrné intenzitě UV záření 13,3 W/m² za 5,5 h. Výhodou DSSR je využití jak přímého, tak difuzního slunečního záření a využití turbulentního toku. Nevýhodou je fakt, že může pracovat pouze v suspenzním režimu [31].

4.7 Plochý reaktor (Flat Plate Reactor)

Plochý reaktor je tvořen šikmou obdélníkovou deskou pokrytou sklem propustným pro UV záření. Reaktor je uzavřen, čímž je zabráněno kontaktu mezi zpracovávanou vodou a okolním vzduchem.

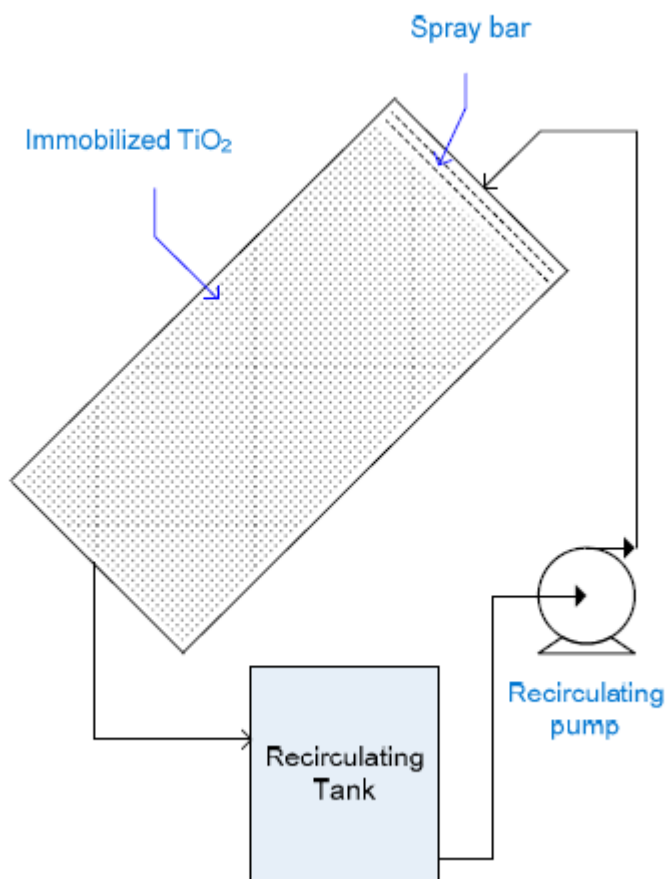
Rozměry reaktorů jsou řádově v jednotkách metrů. Zadní deska bývá pokryta vrstvou tkaných skelných vláken, aby se vyrovnal průtok a došlo k eliminaci vzniku povrchových vln uvnitř reaktoru.

Ploché reaktory se vyznačují laminárním prouděním. Při vyšších průtokových rychlostech se zvyšuje tloušťka vrstvy vody, která omezuje penetraci slunečního záření potřebného k aktivaci fotokatalyzátoru, takže účinnost degradace klesá. Uzavření plochého reaktoru UV propustným materiálem je omezením proti zvětšování a komercializaci. Pro pokrytí velkých ploch se náklady na UV-průsvitné zasklení významně zvýší. Zasklení musí být tlusté, aby odolalo tlakům, avšak zvýšení tloušťky snižuje intenzitu prostupujícího UV záření. Může být požadována dodatečná mechanická podpurná konstrukce, např. ve formě nosných sloupů, což zvyšuje složitost staveb a náklady na reaktory [31].

4.8 Fotoreaktor s padajícím filmem (Falling Film Photoreactor)

Fotoreaktor s padajícím filmem je variantou plochého sběrače, kde je povrch reaktoru otevřený do atmosféry. Reaktor využívá přímé i difúzní sluneční záření, bez koncentrování slunečního záření. Převažují laminární průtokové podmínky s tloušťkou filmu 1 mm. Pro osvětlování reaktoru se využívají UV lampy o intenzitě záření typu UV-A řádově desítek W/m^2 . Doba čištění odpadních vod a snížení TOC a CHSK je řádově v jednotkách hodin.

Při silném větru dochází ke snížení účinnosti reaktoru vlivem vzniku nehomogenity padajícího filmu. Během bočního větru může dojít k vysušení padajícího kapalinového filmu, vrstva imobilizovaného katalyzátoru je pak vystavena znečišťujícím látkám z ovzduší, což snižuje účinnost katalyzátoru. Dalším důležitým omezením je obtížné nanesení TiO_2 na velkých plochách tak, aby nedocházelo k jeho odmyvání proudem vody. Reaktor s padajícím filmem s imobilizovaným TiO_2 pracujícím v recirkulačním dávkovacím režimu je znázorněn na obr. 7 [31].



Obrázek 7 – Fotoreaktor s padajícím filmem [31]

4.9 Kaskádový fotoreaktor s tenkým filmem (Thin Film Cascade Photo-reactor)

Tento reaktor není spojen se vznikem laminárního proudění, neboť využití kaskádového (vodopádového) efektu vede k vzniku turbulentního proudění. Prakticky je jedná o kaskádově napojený plošný reaktor.

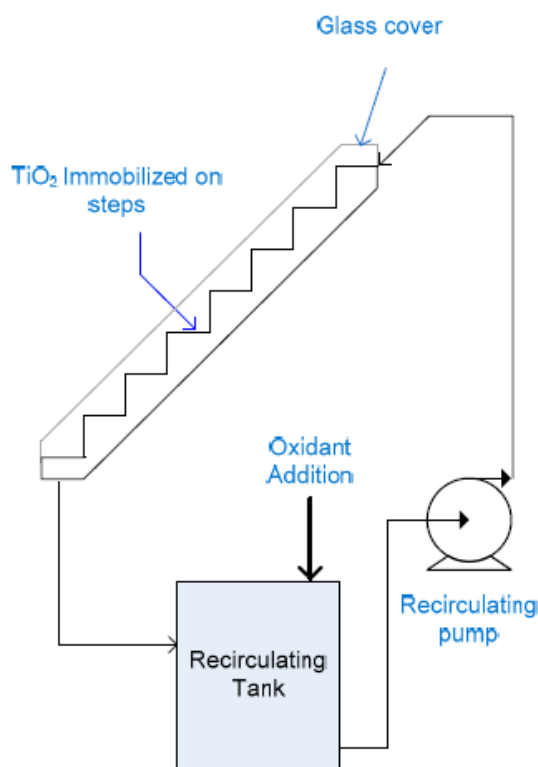
Byla vyvinuta kaskádová reaktorová jednotka v pilotním měřítku, sestávající z devíti desek z nerezové oceli (17,5 cm - 28 cm). Destičky byly potaženy TiO_2 za použití elektroforetické metody. Plošná hustota vrstvy katalyzátoru $0,89 \text{ mg/cm}^2$. Metoda elektroforetické depozice vyžaduje odmašťování desek a poté leptání kyselinou dusičnou. Pro ukládání TiO_2 se používá elektrolytický článek vybavený magnetickým míchadlem. Desky se potom suší a vypalují v peci při teplotě $200 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 90 minut. Reaktor pracoval v recirkulačním dávkovacím režimu a byl použit pro odstraňování kyseliny benzoové v deionizované vodě při slunečním světle. Podobně jako u reaktoru s padajícím filmem je tloušťka tenkého filmu přibližně 1 mm.

Sedm litrů vody s 100 mg/L kyseliny benzoové bylo zpracováno při průměrné intenzitě UV-A záření 17,4 W/m². Po třech hodinách bylo dosaženo 30% odstranění kyseliny benzoové [31].

4.10 Stupňovitý fotoreaktor (Step Photoreactor)

Stupňovitý fotoreaktor je založen na principu kaskádovitého tenkého filmu. Jedná se o schodiště z nerezové oceli (2 m - 0,5 m), které má 21 schodů pokrytých skleněnou tabulí. TiO₂ se nanáší na flexibilní podložku papíru Ahlstrom s použitím anorganického pojiva na bázi oxidu křemičitého. Způsob nanášení je patentován. Je založen na impregnaci papíru Ahlstrom ve směsi TiO₂ a pojivu na bázi oxidu křemičitého a pak je papír stlačován válci při konstantní rychlosti a tlaku.

Podobně jako u plochých reaktorů je největší problémem přenesení konstrukce reaktoru z laboratorního do průmyslového měřítka. Dochází zde k mnohonásobnému zvětšení kapitálových nákladů spojených hlavně s cenou stavebních a krycích materiálů. Jako u většiny plošných reaktorů také dochází vlivem komercializace k snížení účinnosti. Stupňovitý reaktor s imobilizovaným TiO₂ pracujícím v recirkulačním dávkovacím módu je znázorněn na obrázku 8 [31].

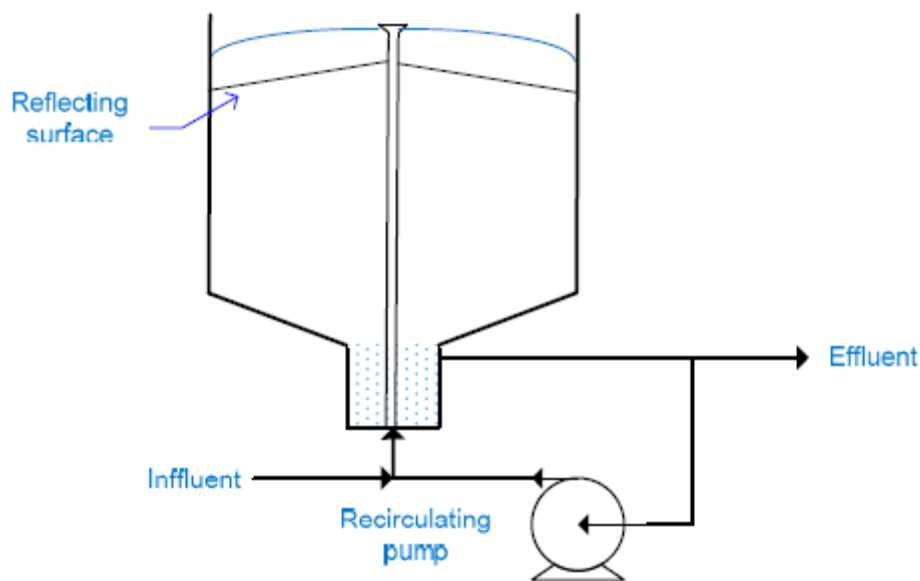


Obrázek 8 –Stupňovitý fotoreaktor [31]

4.11 Fotokatalytický reaktor s fontánou (Fountain Photocatalytic Reactor)

Shama a kol. vyvinuli fotokatalytický reaktor s vodním zvonem, ve kterém voda prochází tryskou tvořící vodní zvon, který proudí kolem svislé UV lampy. Voda tvořící tenký film nabízí dvě výhody:

- vysoká intenzita výměny kyslíku mezi vzduchem a vodou, čímž se eliminuje potřeba dalšího provzdušňovacího systému
- průnik světla pro excitaci fotokatalyzátoru, což umožňuje použití vyšší koncentrace katalyzátoru



Obrázek 9 – Fotokatalytický reaktor s fontánou [31]

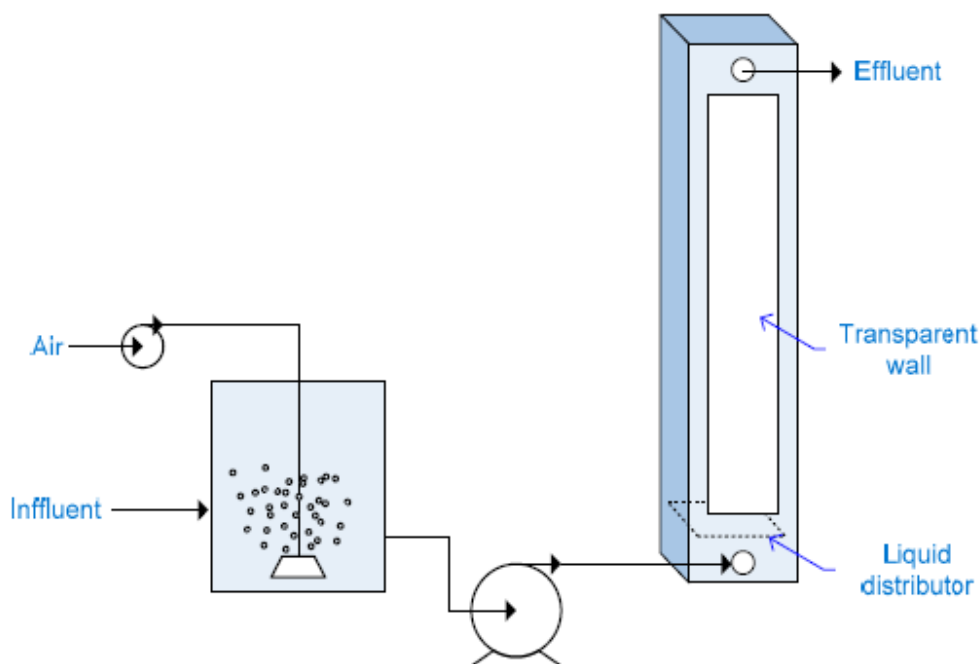
Ačkoli byl reaktor dále rozvíjen od roku 2000, nebyl další testován jinými výzkumníky. Konfigurace tenkého filmu umožňuje průnik světla k aktivaci fotokatalyzátoru a zajišťuje kontinuální dodávku kyslíku. Recirkulace reakčního roztoku umožňuje dobré míchání a účinný přenos hmoty, přičemž se zabrání vzniku mrtvých zón. Plnicí reaktor pracuje v kontinuálním režimu, nicméně použití TiO_2 ve formě kalu je stále testováno [31].

4.12 Plochý kolonový reaktor (Flat Plate Column Reactor)

Schématický náčrt pro plochý kolonový reaktor je znázorněn na obr. 10. Jelikož je reaktor uzavřen, je nutné provzdušňování nebo přidávání oxidantů. Při převedení do průmyslového měřítka (scaling up) je možné vyhnout se kanálování pomocí rozdělovačů kapaliny v

celém sloupci kolony, avšak tlaková ztráta v koloně, spojená s nadměrnými náklady na čerpání, bude stále problémem.

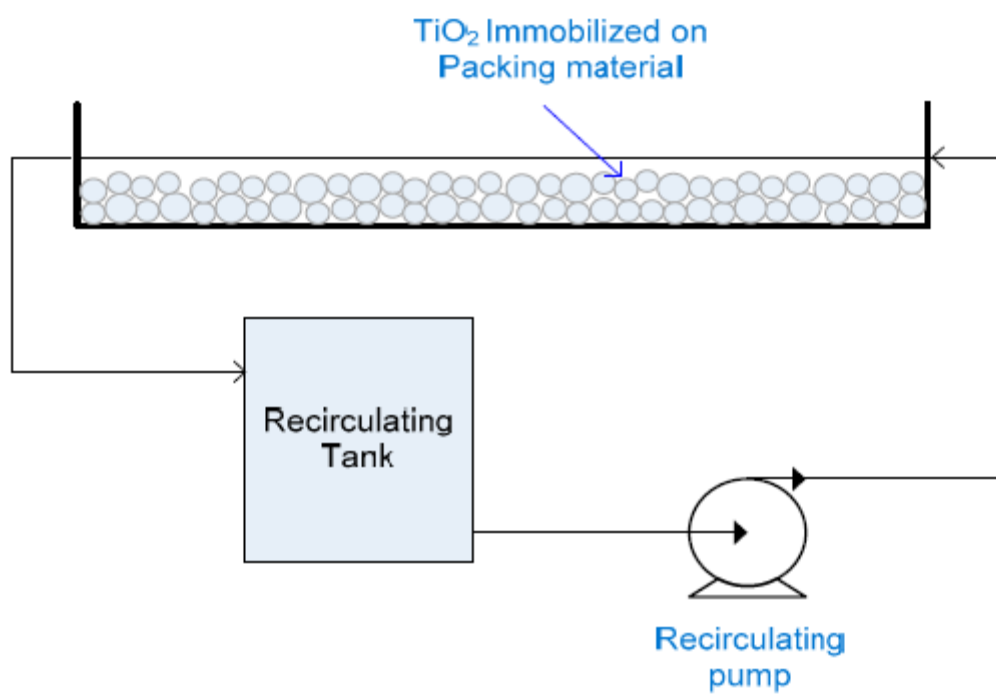
Do nádoby je přiváděn kyslík nebo oxidant, kvůli tomu, že reaktor pracuje v uzavřeném režimu. Oxidant je míchán se znečištěnou vodou a poté čerpadlem vháněn do reaktoru. Reaktor je složen z rozdělovače kapaliny, transparentního skla vyrobeného tak, aby docházelo k propouštění UV záření [31].



Obrázek 10 – Plochý kolonový reaktor [31]

4.13 Náplňový reaktor (Flat Packed Bed Reactor)

TiO₂ imobilizovaný na písku byl použit jako fotokatalyzátor ve fotoreaktoru. Fotoreaktor měl imobilizované lože o objemu 40 gramů písku. Rozměry 35 cm na délku, 2 cm na šířku. Použití přirozeně se vyskytujícího písku jako podkladu umožňuje výrobu velmi levných fotokatalyzátorů. TiO₂ byl imobilizován na křemenném písku se střední velikostí zrna 250 mikrometrů metodou sol-gel a následně kalcinací při 850 °C. Fotoreaktor pracoval v recirkulačním dávkovacím režimu. Jeden litr deionizované vody inokulované *E. Coli* byl recirkulován přes fotoreaktor. Při intenzitě UV záření 3,7 W/m² nebyla po 100 minutách dosažena úplná sterilizace. Špatný výkon byl přičítán omezenému využití katalyzátoru, protože pouze vrchní vrstva zrna byla vystavena světlu. Náplňový reaktor pracující v recirkulačním dávkovacím režimu je znázorněn na obr. 11 [31].



Obrázek 11 – Náplňový reaktor [31]

ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byla provedena literární rešerše na zadané téma fotokatalytické degradace organických látek. Na úvod jsou v práci zmíněny základní mechanismy fotokatalytických reakcí a přesněji popsán základní mechanismus heterogenní katalýzy elektron – díra. V práci jsou uvedeny základní poznatky o kinetických a dynamických modelech fotokatalýzy.

Dále byl důkladně popsán nejpoužívanější fotokatalyzátor, oxid titaničitý. Oxid titaničitý existuje v několika formách, avšak pro účinnou fotokatalýzu využíváme formu anatasu. Důvodem je poloha energie zakázaného pásu. Bylo zjištěno, že existuje několik druhů oxidu titaničitého využívaného jako katalyzátor, který je komerčně dostupný. Katalyzátor si lze vybrat podle měrné plochy, velikosti částic a pH, při kterém se používá. Většina katalyzátorů na bázi TiO_2 jsou směsi krystalických forem anatasu a rutilu, kde většinou převládá složka anatasu.

Hlavním cílem literární rešerše bylo zaměřit se na základní moderní novodobé typy reaktorů. Bylo nalezeno celkem třináct druhů reaktorů. Jednotlivé reaktory jsou po jednom popsány, popřípadě je uvedeno základní znázorňující schéma.

Obecně lze říci, že tyto reaktory jsou velmi specifické a odstraňují pouze určitý typ látky. Lze říci, že většina reaktorů pracuje už od koncentrací 0,1 g/L TiO_2 až po jednotky g/L. Účinnost těchto reaktorů je dána styčnou plochou katalyzátoru s organickou látkou. Čas nutný na odbourání organické látky se pohybuje řádově v hodinách v závislosti na koncentraci a na schopnosti organické látky podléhat fotodegradačním procesům. Reaktory typu PTR, DSSR a CPC nejsou zatím použitelné v průmyslovém měřítku. Reaktory se potýkají s problémy nízké propustnosti, vysokých vstupních a provozních nákladů a laminárních toků uvnitř reaktoru. Aby docházelo v průmyslovém měřítku k vysokým hodnotám přeměny organických látek, musela by být použita velká plocha reaktoru. Tyto reaktory zatím zůstávají ve fázi výzkumu a testování. Naopak velký úspěch nachází mělký nádržový reaktor. V průmyslu plní své požadavky na proces, dochází k vysokým přeměnám organických látek. Díky konfiguraci tohoto reaktoru dochází k efektivnímu přenosu hmoty a nepřetržitému přívodu kyslíku.

Budoucností těchto reaktorů se nejspíše bude zabírat čím dál více vědců, neboť se jedná o velice slibnou ekologickou metodu odstraňování organických látek z odpadních vod.

POUŽITÁ LITERATURA

1. DE LASA, Hugo I., Benito. SERRANO a Miguel. SALAICES. *Photocatalytic reaction engineering*. New York: Springer, c2005. ISBN 0-387-23450-0, přeloženo a upraveno
2. Photocatalysis. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2018 [cit. 2018-04-10]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Photocatalysis>
3. DONG, Fan, Ting XIONG, Yanjuan SUN, et al. Exploring the photocatalysis mechanism on insulators. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2017, **219**, 450-458 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.07.082. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337317307312>
4. FOGLER, H. Scott. *Elements of chemical reaction engineering*. 4th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, c2006. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. ISBN 978-0130473943.
5. PIRARD, Sophie L., Charline M. MALENGREAUX, Dominique TOYE a Benoît HEINRICHS. How to correctly determine the kinetics of a photocatalytic degradation reaction?. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2014, **249**, 1-5 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.088. ISSN 13858947. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714003775>
6. LATROCHE, M., L. BROHAN, R. MARCHAND a M. TOURNOUX. New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1989, **81**(1), 78-82 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1016/0022-4596(89)90204-1. ISSN 00224596. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022459689902041>
7. AKIMOTO, J., Y. GOTOH, Y. OOSAWA, N. NONOSE, T. KUMAGAI, K. AOKI a H. TAKEI. Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type Li_{0.5}TiO₂, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO₂(R). *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1994, **113**(1), 27-36 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1006/jssc.1994.1337. ISSN 00224596. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459684713375>
8. SIMONS, P. Y. a F. DACHILLE. The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂. *Acta Crystallographica* [online]. 1967, **23**(2), 334-336 [cit. 2018-04-04]. DOI:

- 10.1107/S0365110X67002713. ISSN 0365-110X. Dostupné z: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X67002713>
9. SATO, H., S. ENDO, M. SUGIYAMA, T. KIKEGAWA, O. SHIMOMURA a K. KUSABA. Baddeleyite-Type High-Pressure Phase of TiO₂. *Science*[online]. 1991, **251**(4995), 786-788 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1126/science.251.4995.786. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.251.4995.786>
 10. DUBROVINSKY, L. S., N. A. DUBROVINSKAIA, V. SWAMY, J. MUSCAT, N. M. HARRISON, R. AHUJA, B. HOLM a B. JOHANSSON. Materials science: The hardest known oxide. *Nature* [online]. 2001, **410**(6829), 653-654 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1038/35070650. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/35070650>
 11. NOWOTNY, Janusz. *Oxide semiconductors for solar energy conversion: titanium dioxide*. Boca Raton, FL: CRC Press, c2012. Green chemistry and chemical engineering. ISBN 1439848394., přeloženo a upraveno.
 12. Titanium-Oxide Photocatalysis. *Wayback Machine* [online]. Tokyo 193-8533, Japan, 2004 [cit. 2018-04-10]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20070112210620/http://www.threebond.co.jp/en/technical/technicalnews/pdf/tech62.pdf>
 13. GUPTA, Shipra Mital a Manoj TRIPATHI. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* [online]. 2011, **56**(16), 1639-1657 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1. ISSN 1001-6538. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11434-011-4476-1>
 14. CARP, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 2004, **32**(1-2), 33-177 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001. ISSN 00796786. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678604000123>
 15. SIVULA, Kevin, Florian Le FORMAL a Michael GRÄTZEL. WO₃-Fe₂O₃ Photocatalysts for Water Splitting: A Host Scaffold, Guest Absorber Approach. *Chemistry of Materials* [online]. 2009, **21**(13), 2862-2867 [cit. 2018-04-04]. DOI:

- 10.1021/cm900565a. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm900565a>
16. Precheza a.s. *Precheza a.s.* [online]. Přerov [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/Profil/>
 17. Letak-pretiox-titcg300-screen.pdf. *Precheza a.s.* [online]. Přerov [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/root/ke-stazeni/katalogy/letak-pretiox-titcg300-screen.pdf>
 18. CristalACTiV™ PC500. *Cristal Corporate Website* [online]. Paříž, Francie [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.cristal.com/products-and-services/ultrafine-and-specialty-tio2/ultrafine-and-specialty-tio2-products/Pages/PC500.aspx?Country=>
 19. CristalACTiV™ PC105. *Cristal Corporate Website* [online]. Paříž, Francie [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.cristal.com/products-and-services/ultrafine-and-specialty-tio2/ultrafine-and-specialty-tio2-products/Pages/PC105.aspx?Country=>
 20. CristalACTiV™ S5-300A. *Cristal Corporate Website* [online]. Paříž, Francie [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.cristal.com/products-and-services/ultrafine-and-specialty-tio2/ultrafine-and-specialty-tio2-products/Pages/S5-300A.aspx?Country=>
 21. CristalACTiV™ S5-300B. *Cristal Corporate Website* [online]. Paříž, Francie [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.cristal.com/products-and-services/ultrafine-and-specialty-tio2/ultrafine-and-specialty-tio2-products/Pages/S5-300B.aspx?Country=>
 22. KRONOClean 7000. *Kronos TiO2* [online]. Cranbury, USA, 2012 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://kronostio2.com/en/products/photocatalysts/kronosclean-7000>
 23. 288. *Kronos TiO2* [online]. Cranbury, USA, 2012 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://kronostio2.com/en/component/jdownloads/finish/99/288>
 24. KRONOClean 7050. *Kronos TiO2* [online]. Cranbury, USA, 2012 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://kronostio2.com/en/products/photocatalysts/kronosclean-7050>
 25. 289. *Kronos TiO2* [online]. Cranbury, USA, 2012 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://kronostio2.com/en/component/jdownloads/finish/99/289>

26. AEROXIDE TIO₂ P 25. *Evonik Industries* [online]. Essen, Germany, 2012 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>
27. AEROXIDE TIO₂ P 90. *Evonik Industries* [online]. Essen, Germany, 2012 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>
28. TO-85. *Green Millennium* [online]. California, USA, 2016 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.greenmillennium.com/to-85/>
29. TO-285. *Green Millennium* [online]. California, USA, 2016 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.greenmillennium.com/to-285/>
30. GAYA, Umar Ibrahim. Kinetic Concepts of Heterogeneous Photocatalysis. GAYA, Umar Ibrahim. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, 2014-11-6, s. 43-71 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1007/978-94-007-7775-0_2. ISBN 978-94-007-7774-3. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-7775-0_2
31. ABDEL-MAKSoud, Yasmine, Emad IMAM a Adham RAMADAN. TiO₂ Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization—Analytical Review. *Catalysts*[online]. 2016, **6**(9), 138- [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.3390/catal6090138. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4344/6/9/138>
32. GUPTA, Shipra Mital a Manoj TRIPATHI. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* [online]. 2011, **56**(16), 1639-1657 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1. ISSN 1001-6538. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11434-011-4476-1>
33. *TiO₂ Structures* [online]. 2015 [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
34. Arc Lamp, Fluorescent, EL. [Http://www.edisontc.org/](http://www.edisontc.org/) [online]. [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.edisontechcenter.org/ArcLamps.html>

35. ŠTĚRBA, Vojeslav a Josef PANCHARTEK. *Reaction kinetics in organic chemistry*. Pardubice: University of Pardubice, 1995. ISBN 80-7194-018-6.
36. Prairie, M.; Pacheco, J.; Evans, L. Solar Detoxification of water Containing Chlorinated Solvents and Heavy Metals via TiO₂ Photocatalysis. In Proceedings of the 1992 ASME International Solar Energy Conference on Solar Engineering, Maui, HI, USA, 4–8 April 1992; Volume 1, pp. 1–8.
37. Mehos, M.; Turchi, C. Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater. *Environ. Prog.* **1993**, 12, 194–199.
38. Bahnemann, D.; Dillert, R.; Dzengel, J.; Goslich, R.; Sagawe, G.; Schumacher, H.; Benz, V. Field Studies of Solar Water Detoxification Using Non Light Concentrating Reactors. *J. Adv. Oxid. Technol.* **1999**, 4, 11–19.
39. Blanco, J.; Malato, S.; Fernandez, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; Oliveira, J.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; et al. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Sol. Energy* **1999**, 67, 317–330.
40. Martinez, S.; Morales-Mejia, J.; Hernandez, P.; Santiago, L.; Almanza, R. Solar photocatalytic oxidation of Triclosan with TiO₂ immobilized on volcanic porous stones on a CPC pilot scale reactor. *Energy Procedia* **2014**, 57, 3014–3020.
41. Navntoft, C.; Araujo, P.; Litter, M.; Apella, M.; Fernandez, D.; Puchulu, M.; Hidalgo, M.; Blesa, M. Field tests of the solar water detoxification SOLWATER reactor in Los Pereyra, Tucuman, Argentina. *J. Sol. Energy Eng.* **2007**, 129, 127–134.
42. Goswami, D.; Klausner, J.; Mathur, G.; Martin, A.; Schanze, K.; Wyness, P.; Turchi, C.; Marchand, E. Solar photocatalytic treatment of groundwater at Tyndall AFB: Field test results. In Proceedings of the 1993 American solar energy society annual conference, Washington, DC, USA, 1993.