

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### FOTOKATALYTICKY AKTIVNÍ MEMBRÁNOVÁ SEPARACE – VÝVOJ PROCESU A LABORATORNÍ TECHNIKY

JAROSLAV PŘIDAL, JIŘÍ PŘIDAL a ANTONÍN  
URBAN

*Mikropur, s.r.o., Wonkova 385, 500 02 Hradec Králové 2  
jara.pridal@mikropur.cz*

Došlo 13.10.05, přepracováno 15.4.06, přijato 27.6.06.

Klíčová slova: membránové procesy, membránové  
fotoreaktory, fotokatalýza

#### Úvod

Pokroky nanotechnologie ve výzkumu katalytických vlastností polovodičů dnes již umožňují využití poznatků pro zcela nové průmyslové technologie, šetrné k životnímu prostředí, které zlepšují kvalitu života bez nároků na další zhoršování ekologické rovnováhy Země.

Fotokatalýza může být velmi účinným postupem pro čištění a dezinfekci proudů vody nebo vzduchu. Základem procesu je chemická reakce, při níž jsou organické nečistoty přítomné v tekutině rozkládány působením styku organické molekuly s fotokatalyzátorem. Podmínkou reakce je intenzivní expozice světlu o vlnové délce, na kterou je fotokatalyzátor citlivý. Použití fotokatalýzy má tyto hlavní přednosti:

- organická látka může být zcela rozložena na oxid uhličitý, vodu a anorganické produkty,
- nevznikají další odpady, které je nutno likvidovat,
- postup je použitelný i pro toxické a biotoxické látky.

Spojení fotokatalýzy s membránovou filtrací může být procesem pro zpracování odpadních proudů v průmyslu a zemědělství. Je možné očekávat, že tato kombinace odstraní dosavadní nedostatky membránových postupů, ale i nedostatky oxidačního procesu.

Vlivy procesu fotokatalýzy  
na účinnost membránové separace  
a oxidačního procesu

Rozklad molekul kontaminantu v blízkosti membrány může mít za následek zvýšení kvality permeátu, snížení rychlosti zanášení membrán a zmenšení objemu retentátu,

jehož likvidace je často nákladná a obtížná. Na straně druhé, oddělování nízkomolekulárních podílů membránovou separací může zvýšit rychlost fotokatalytické oxidace, protože při oddělení nízkomolekulárních meziproductů rozkladu lze světelnou energii využít především na rozklad původní znečišťující látky. Membránovou filtrací jsou odstraněny anorganické ionty vzniklé rozkladem, které inhibují proces fotodestrukce. Jsou odváděny permeátem z procesu. Při výrobě nových látek parciální oxidací může membrána zprostředkovat optimální manipulaci s produkty, např. oddělení produktu ve správné fázi procesu.

#### Oblasti použití kombinace fotokatalýzy a membránové filtrace

Předpokládanou oblastí využití je zejména odstraňování nízkých koncentrací vysoce toxických polutantů, látek které nejsou biodegradabilní, či získávání tekutin o vysoké čistotě. Příkladem jsou tyto procesy zpracování odpadních proudů:

- dekontaminace odpadních vod, barevné vody, vysoce toxické vody, biologicky kontaminované vody,
  - dekontaminace vzduchu z výrobních zdrojů a pracovních prostor,
  - odstraňování herbicidů z vod v zemědělství.
- Jiným příkladem je technologické využití těchto procesů:
- vybrané oxidační procesy,
  - příprava velmi čisté vody pro zdravotnictví a mikroelektroniku.

Návrh procesu vyžaduje interdisciplinární přístup. V tomto článku je podán stručný přehled tematiky a je uveden příklad laboratorní aplikace procesu.

#### Dosavadní poznatky

##### Princip fotokatalýzy

Světlo, dopadající na polovodičový katalyzátor, způsobí přesun elektronu z energeticky nižší (valenční) hladiny na vyšší (vodivostní) hladinu, tím jsou vytvářena elektricky nabitá centra :



kde  $\text{e}^-$  je pohyblivý elektron,  $\text{h}^+$  je kladně nabitě centrum (elektronová mezera, angl. „hole“, díra).

Podáři-li se tato centra odděleně využít, uvolňuje se elektrická energie nebo probíhá chemická reakce. Elektron působí redukci, na straně kladného centra dojde k oxidaci. Hlavní a nejpravděpodobnější reakcí je však opětné sloučení obou center a degradace světelné energie na teplo. O úspěšném výsledku fotokatalýzy rozhoduje kinetika

vyvolaných chemických reakcí. Kladná centra jsou sama o sobě silná oxidační činidla. Je-li přítomna voda, vznikají radikály  $\text{OH}\cdot$ , které jsou (po elementárním fluoru) nejsilnějšími známými oxidačními činidly:



Organické látky jsou na povrchu katalyzátoru nebo v jeho blízkosti oxidovány na oxid uhličitý, vodu a anorganické oxidační produkty. Elektron z fotoexcitace působí redukčně. Může být využit pro redukci kovových iontů na elementární kovy, které tak mohou být získávány nebo jako polutanty odstraňovány. V přírodě jsou v řetězci fotosyntézy elektrony účinně využívány pro redukci oxidu uhličitého a výstavbu organických látek.

### Typy fotokatalyzátorů

Fotokatalyzátory se hledají mezi látkami s obsazenou valenční sférou a volnou vodivostní sférou pro vstup elektronů. Mají vlastnosti polovodičů a patří k nim oxidy, případně sulfidy nebo nitridy přechodných kovů, např.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{TaON}$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  a nově i některé organické polymery. Technicky velmi vhodným katalyzátorem je oxid titaničitý. Je chemicky stálý, levný a netoxický. Excitace  $\text{TiO}_2$  však vyžaduje zdroj UV záření s maximem intenzity pod  $\lambda = 388 \text{ nm}$ , takže zatím pro jeho excitaci nelze účinně využít sluneční energie.

### Spojení fotokatalýzy s membránovou separací

Při výzkumu byla zpracována literární rešerše týkající se uvedeného tématu<sup>6</sup>. Z přehledu literatury plyne, že pokusy zaměřené na součinnost obou procesů byly prováděny zatím jen v omezené míře. Podle našich znalostí není dosud prověřen souběh membránové separace a fotokatalýzy. Byly vyvinuty a použity fotokatalytické membrány pro vyčištění čisté vody na superčistou vodu pro mikroelektroniku o čistotě pod 1 ppb, avšak membrány byly mikrofiltrační s velikostí pórů 2,5 až 4  $\mu\text{m}$  a sloužily jen jako nosič imobilizovaného katalyzátoru. Dále byla použita membránová mikrofiltrační jednotka pro separaci dispergovaného katalyzátoru<sup>2</sup>, kterou byl během degradace kontaminantů separován prášek katalyzátoru ze suspenze. V dalších pracích<sup>3,4</sup> již byly používány membrány odpovídající velikosti separovaných kontaminantů, spíše než separační účinek membrán byl však zjištěn a vyhodnocen jejich účinek adsorpční. Při separaci trichlorethylenu z vody byl při osvětlení membrány, opatřené fotokatalyzátorem, vyhodnocen kladný vliv fotokatalýzy na snížení koncentrace trichlorethylenu v permeátu<sup>5</sup>. Membrána s dělicím řezem (cut-off) 500 však sama nemohla zadržovat trichlorethylen.

### Umístění katalyzátoru v reaktoru, chemicko-inženýrské řešení

Z hlediska umístění fotokatalyzátoru v reaktoru jsou známy dva základní typy reaktoru, reaktor se suspendovaným katalyzátorem a reaktor s imobilizovaným katalyzátorem. Každý má své výhody a nevýhody. Za výhodu katalyzátoru v suspenzi se považuje vyšší intenzita přestupu hmoty, a tím i vyšší měrná účinnost na gram fotokatalyzátoru. Nevýhodou tohoto uspořádání je nutnost účinné separace katalyzátoru na konci procesního řetězce, protože velikost částic katalyzátoru je 10–30 nm. Tento problém odpadá při použití imobilizovaného katalyzátoru. Použití imobilizovaného katalyzátoru se jeví jako princip vhodný pro vývoj multifunkční membrány, která by vedle separační funkce měla i funkci destruktivní. Na tento problém je zaměřena tato práce. Je věnována využití imobilizovaného katalyzátoru.

### Konstrukční princip fotokatalytického reaktoru se suspendovaným katalyzátorem

Reakční částí reaktoru je osvětlený vnitřní prostor, obsahující zpracovávanou kapalinu, ve které je suspendován fotokatalyzátor. Reaktor má v případě solárního osvětlení podobu průtočných panelů osazených průhlednými trubkami. Katalyzátor je po reakci oddělován v separačním stupni (membrány, odstředivka apod.).

### Konstrukční princip fotokatalytického reaktoru s imobilizovaným katalyzátorem

K reakci je využíván různě upravený vnitřní prostor reaktoru, na němž je nanesen fotokatalyzátor. Jsou popsány reaktory s optickými vlákny<sup>9–12</sup>, s velmi tenkými trubkovými světlovody<sup>13</sup>, trubkové reaktory<sup>14</sup>, reaktory s potaženými stěnami<sup>15</sup>, s voštinovými konstrukcemi tvaru včelího plástu<sup>16</sup>, membránové reaktory<sup>1,17,18</sup>.

## Experimentální část

### Cíl experimentálního výzkumu

Cílem popsané etapy výzkumu je vývoj zařízení pro experimentální sledování spojení membránové separace a fotokatalýzy. K tomuto cíli bylo nutno vyvinout fotokatalyticky aktivní vrstvu vhodnou pro aplikaci na membránu, připravit fotokatalyticky aktivní separační membrány a vyvinout vhodné membránové fotoreaktory, ve kterých je možné membrány testovat.

## Suroviny

Pro přípravu fotokatalyticky aktivních vrstev byl použit roztok isopropoxidu titanu (dodavatel Aldrich) v isopropylalkoholu. Fotokatalytická účinnost byla sledována rozkladem organických barviv a potravinářského barviva.

## Membrány

Nanofiltrační membrány: PVD1 – (polyesterový nosič, polysulfonová vrstva, aktivní povrchová vrstva derivát polyvinylalkoholu), dělicí řez neudán, Hydranautics, USA.

NF ETNA 01PP – kompozitní fluoropolymer, PVDF s hydrofilní úpravou, dělicí řez (MWCO) 1 kD, odolnosti: pH 1–11, 1–10 bar, 60 °C, Alfa Laval, Dánsko.

Mikrofiltrační membrány: MF FSMO 45PP – fluoropolymer, PVDF, dělicí řez 0,45 μm, odolnosti: pH 1–11, 1–10 bar, 60 °C, Alfa Laval, Dánsko.

## Zdroje světla

UV světlo: A – středotlaká rtuťovou výbojka RVK 250 W – maximum vyzařování při  $\lambda = 350\text{--}370$  nm, Teslamp Praha, B – jednopaticová zářivka Sylvania LYNX SCF-S 9W BL 350, maximum vyzařování při  $\lambda = 350$  nm, C – jednopaticová zářivka Philips TUV PL-S 9W, maximum vyzařování při  $\lambda = 254$  nm.

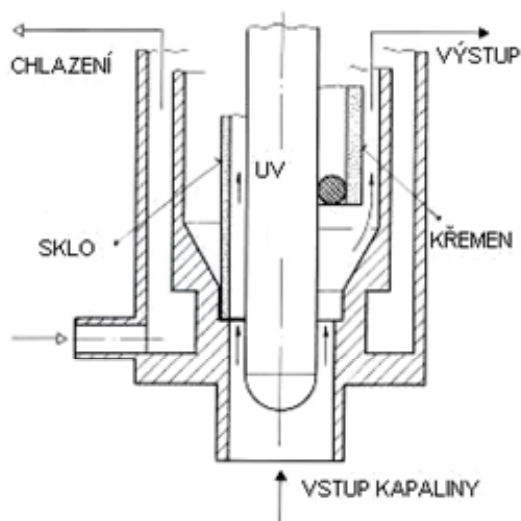
Imitace denního světla: D – metalhalogenidová výbojka pro denní světlo 150 W, typ MH-DE 150 W/UVS/FS/6K, teplota záření 6500 K, výrobcem deklarovaný filtr odstíňující UV-záření bez bližší specifikace, Venture Light

ting International, Inc., USA. E – metalhalogenidová výbojka 70 W pro denní světlo, typ MH-DE 70 W/UVS/4K, světelná teplota 4200 K, výrobcem deklarovaný filtr odstíňující UV-záření bez bližší specifikace, Venture Lighting International, Inc., USA.

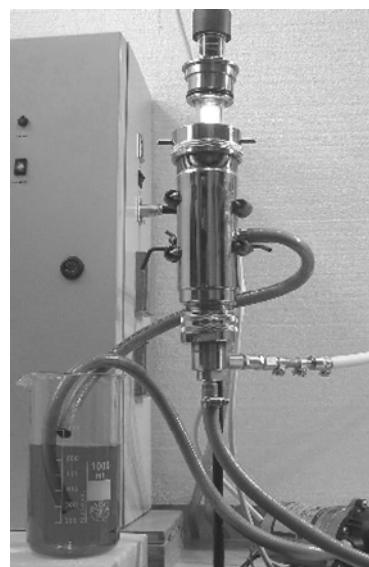
## Laboratorní fotokatalytické reaktory

### Anulární fotoreaktor APF II

Byl použit kontinuální reaktor, jehož podrobný popis zařízení byl již zveřejněn dříve<sup>7</sup>. V komoře reaktoru je umístěn váleček ze skla nebo z křemene, opatřený citlivou fotokatalytickou vrstvou. Váleček je navlečen na ochrannou trubici lampy. Do této trubice je možno uložit různé lampy, jejichž průměr je menší než 25 mm. Při experimentech byly používány tyto lampy typu A, D, E. Jak je vidět z levé části obr. 1, ochrannou trubici lampy a skleněným válečkem je vymezena koaxiální štěrbina o šířce 1,6 mm. Štěrbina o stejné šířce je vymezena v případě použití křemenného válečku mezi tímto válečkem a vnitřní stěnou reaktoru (obr. 2 – pravá strana). Tak je zajištěno, že toto uspořádání umožňuje studovat při téměř stejných hydrodynamických podmínkách jak proces fotokatalýzy při osvětlování fotokatalytické vrstvy ze strany zpracovávané kapaliny (na skleněném válečku potaženém zevnitř), tak při osvětlování vrstvy ze strany podložky (na křemenném válečku potaženém z vnější strany). Vedle uvedené flexibility má anulární reaktor (obr. 2) některé další přednosti, např. zpracovávaná kapalina zprostředkovává většinu potřebného chlazení lampy a není proto nutno lampu opatřovat dvojitým chladicím pláštěm, který by ubíral světlu na intenzitě, nebo protože jde o kontinuální proces, je možno ho snadno kombinovat např. se sériově zapojenou membránovou separační jednotkou.



Obr. 1. Fotoreaktor APF II, řez



Obr. 2. Fotoreaktor APF II, pohled

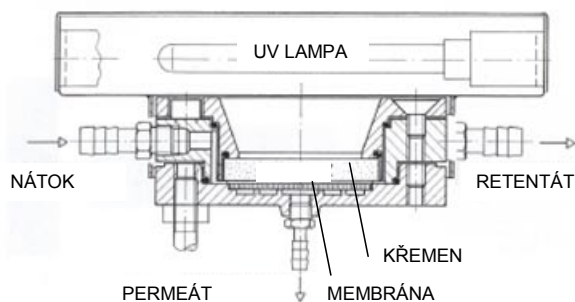
*Fotokatalytická dynamická cela FDC-85*

Cela byla podrobně popsána jinde<sup>8</sup>. Reakční komora cely, která se nalézá nad membránou o průměru 85 mm, je pouze 0,8 mm vysoká a byla původně osvětlována dvěma nízkotlakými UV zářivkami (zdroje B, C) externě umístěnými v horní osvětlovací části jednotky (obr. 3, 4). Jednotka byla dále doplněna výměnným osvětlovacím blokem s vlastním vzduchovým chlazením, umožňujícím používat jak středotlaké UV lampy 250 W (zdroj A), tak metalhalogenidové výbojky D, E.

## Postupy přípravy a testování fotokatalytických systémů

*Příprava imobilizované fotokatalytické vrstvy*

Z výchozího isopropoxidu titanu byly připraveny roztoky v isopropylalkoholu o koncentracích 2, 6 a 10 %. Aktivní vrstva byla vytvářena nanášením na skleněné válečky jejich postupným namáčením v roztoku. Vnitřní povrch válečků byl 70 cm<sup>2</sup>, povrch byl předem čištěn chromsírovou směsí a vodou. Po vysušení a hydrolýze byly nanesené vrstvy vyhřáty v laboratorní peci na 550 °C



Obr. 3. Fotodynamická cela FDC-85, řez



Obr. 4. Fotodynamická cela FDC-85, pohled

a přírůstek hmotnosti zvážen. Obdobný postup byl využit pro vytváření vrstev na nerezových sítích a na separačních membránách, kde ale bylo nutno respektovat teplotní odolnosti materiálů.

*Stanovení stability vrstvy fotokatalyzátoru*

Stabilita vrstev, nutná pro technické využití v průtočném reaktoru, byla měřena z úbytku hmotnosti (zjišťované vážením) po opláchnutí v proudu vody.

*Test fotokatalytické účinnosti*

Fotokatalytická účinnost byla testována v průtočném anulárním reaktoru APF II rozkladem organického barviva Saturnová oranž L7G (obr. 5).

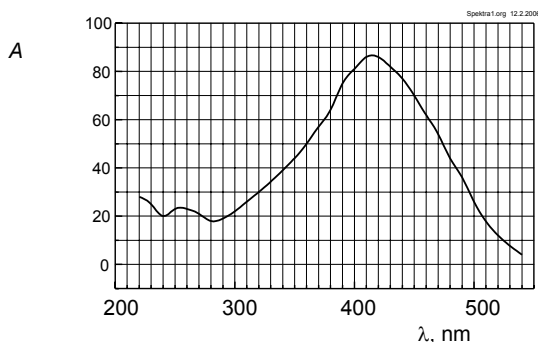
## Výsledky a diskuse

## Optimalizace přípravy vrstvy fotokatalyzátoru

Vrstva citlivá na světlo byla optimalizována. Byla sledována schopnost vrstvy rozkládat molekuly testovaného kontaminantu v závislosti na způsobu její přípravy. K optimalizaci byl použit statisticky hodnocený faktorový pokus. Vrstvy, připravené sol-gel postupem z isopropoxidu titanu na skleněném podkladu, byly posuzovány z hledisek, významných pro technologické využití:

- hmotnost vrstvy v g m<sup>-2</sup>,
- stabilita vrstvy na podkladu,
- fotokatalytická účinnost.

Předem byl orientačně ověřen vliv plošné hmotnosti vrstvy katalyzátoru na proces v rozmezí 0,3–1 g m<sup>-2</sup>. Se stoupající hmotností vrstev se účinnost zvyšovala. Test mechanické stability vrstvy však prokázal, že se přilnavost vrstvy ke skleněnému povrchu, a tím její stabilita, s rostoucí hmotností významně snižuje. Byl hledán tedy kompromis mezi vysokým obsahem imobilizovaného katalyzátoru a mechanickou odolností vrstvy. Ukázalo se, že

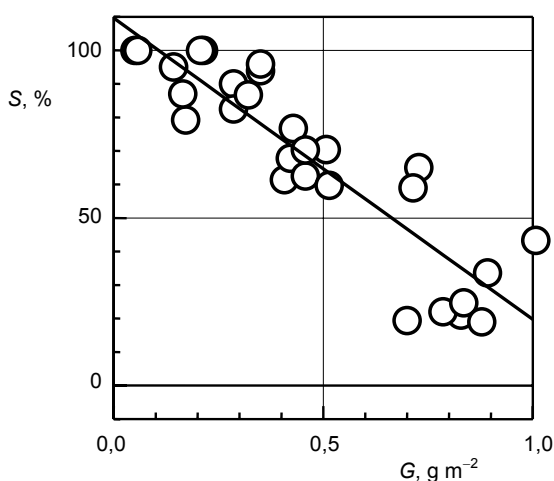


Obr. 5. UV/VIS spektrum barviva Saturnová oranž L7G; A – absorbance

Tabulka I

Barviva použitá jako testovací látky při sledování účinnosti fotokatalytického procesu

Název	Světlostálost v síle vybarvení		Popis	RMH	Vzorec
	1/1	1/6			
Egacidová oranž II	3	2	Acid Orange 7 C.I. 15 510	350,3	$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$
Saturnová oranž L7G	6–7	5	Direct Orange 39, 46 C.I. 40 215	683	$C_{20}H_{16}N_5O_{12}S_3Na_3$
Saturnová nám. modř LFG	6	4	Direct Blue 85	1099	$C_{43}H_{26}N_8O_{14}S_4Na_4$
Karamelové barvivo			Caramel177, Roquette, France	polydisperzní spektrum	

Obr. 6. Stabilita fotokatalytické vrstvy;  $S$  – hmotnostní podíl katalyzátoru, stabilní po omytí proudem vody,  $G$  – plošná hmotnost nanášené vrstvy

přilnavost souvisí s koncentrací a počtem vrstev nanášeného prekursoru  $TiO_2$ . Technicky využitelné vrstvy tak nepřesahují  $400 \text{ mg m}^{-2}$  (obr. 6). Hmotnosti vrstev nanášených na síta jsou vyšší než hmotnosti vrstev nanášených na skleněné válečky, což přisuzujeme zanesení koutů ve styčných bodech vláken sít.

#### Vliv teploty kalcinace

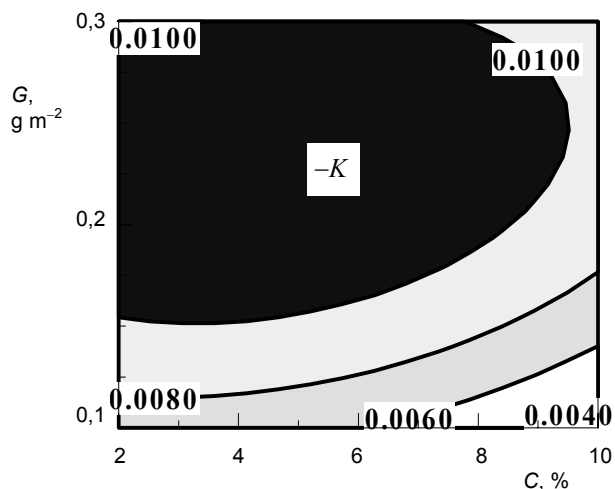
Teplota závěrečné kalcinace katalyzátorových vrstev je obecně významná z hlediska tvorby účinné krystalické modifikace. Za nejaktivnější je pokládána anatasová modifikace, jako optimální pro její vznik je uváděno rozmezí teploty  $400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pro optimalizační pokus byla zvolena konstantní teplota kalcinace  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Do faktorového pokusu byly pak zařazeny jako sledované faktory:

- koncentrace výchozího isopropoxidu titanu,
- výsledná plošná hmotnost vrstvy, pokud její stabilita byla alespoň 80 %.

#### Stanovení fotokatalytické účinnosti

Zkoušky byly provedeny na anulárním reaktoru APF II s výbojkou Teslamp 250 W postupem, popsaným v pokusné části. Podíl přímé fotolýzy byl stanoven jako průměr 9 samostatných pokusů s válečky bez vrstvy katalyzátoru. Z měření byly vyhodnoceny hodnoty rychlostní

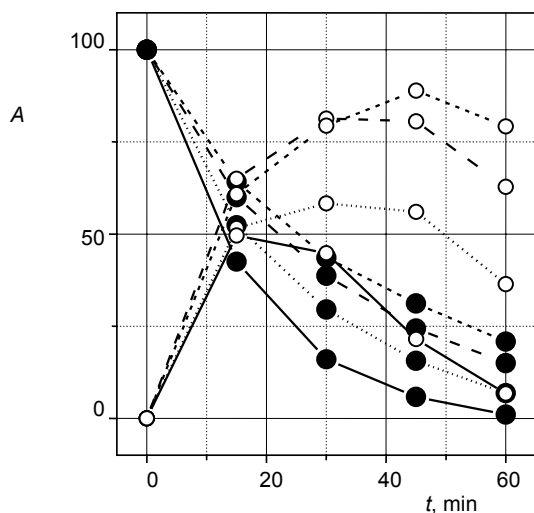
Obr. 7. Výsledky optimalizačního pokusu, vliv na rychlostní konstantu rozkladu testovacího barviva je znázorněn vrstevnicemi výsledkové plochy;  $G$  – hmotnost vrstvy ( $\text{g m}^{-2}$ ),  $C$  – koncentrace výchozího Ti-tetraizopropoxidu (hm.%),  $K$  – rychlostní konstanta rozkladu barviva ( $\text{min}^{-1}$ )

konstanty reakce 1. řádu. Hodnoty byly určeny z linearizované logaritmické závislosti absorbance na čase. Výsledná hodnota rychlostní konstanty byla  $0,0157 \pm 0,0005 \text{ min}^{-1}$ . Rychlostní konstanta, připadající na vlastní fotokatalytickou reakci, byla pak vypočtena jako rozdíl rychlostních konstant celkové a přímé fotolytické reakce. Optimalizační pokus vymezil oblast podmínek, za kterých byla rychlostní konstanta fotokatalytické reakce nejvyšší.

Na obr. 7 je znázorněna závislost rychlostní konstanty fotokatalytické reakce na podmínkách přípravy vrstvy katalyzátoru. Vrstevnice výsledkové plochy odpovídají jednotlivým úrovním rychlostní konstanty ( $\text{min}^{-1}$ ). Příklady naměřených reakčních rychlostí rozkladu jsou uvedeny na obr. 8. Z tohoto obrázku je patrné, že rozklad barviva probíhá jistou rychlostí i bez katalyzátoru vlivem pouhé fotolýzy (krátké čárky). Rozklad s fotokatalyzátorem probíhá rychleji. Reakční rychlost při tom roste s rostoucí hmotností vrstvy. V horní části obrázku jsou křivky, orientálně zobrazující vznik a rozklad následných nebarevných meziproductů (absorbance při 254 nm – prázdné body). Vliv katalyzovaného procesu na rozklad těchto meziproductů je ještě výraznější.

#### Membráno-fotokatalytická separace

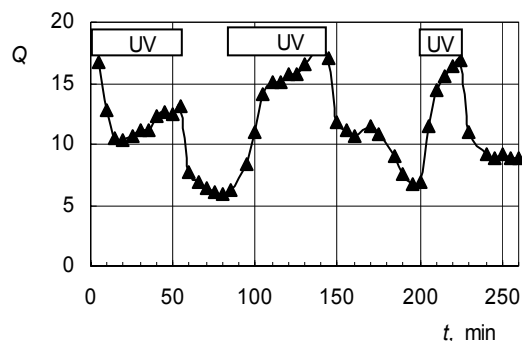
Pro ilustraci průběhu integrovaného procesu byla zvolena membráno-fotokatalytická separace karamelového-



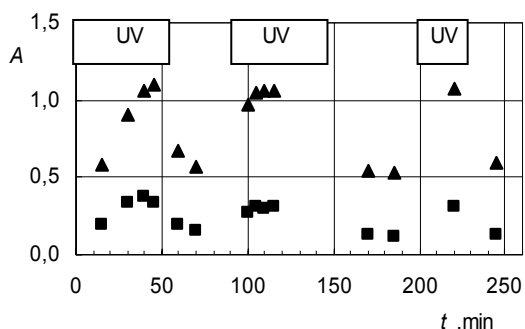
Obr. 8. Výsledky destrukce organického barviva získané na anulárním průtokovém fotoreaktoru APF II; A – absorbance (% z výchozího stavu), t – celková doba cirkulace v reaktoru v minutách, ● hodnoty absorbancí při 410 nm (původní brvivo), ○ hodnoty absorbancí při 254 nm (meziproducty destrukce), - - - bez katalyzátoru, - - - 8 vrstev 2% tetraisoopoxidu titanu,  $1,7 \text{ g m}^{-2} \text{ TiO}_2$ , ..... 16 vrstev 2% tetraisoopoxidu titanu,  $2,6 \text{ g m}^{-2} \text{ TiO}_2$ , plná 8 vrstev 8% tetraisoopoxidu titanu,  $10,4 \text{ g m}^{-2} \text{ TiO}_2$

ho barviva na NF membráně PVD 1 Hydranautics, potažené 10 tenkými vrstvami fotokatalyzátoru na bázi  $\text{TiO}_2$ . Roztok karamelového barviva (Caramel 177, Roquette, France) se skládal z polydisperzního spektra molekul o různých velikostech a byl zvolen proto, že se předpokládala jeho schopnost silně zanášet použitou NF membránu. Oproti rozkladu jednodušších látek je rozklad karamelového barviva složitější proces, autoři však byli vedeni snahou ověřovat synergii membránové separace a fotokatalýzy v podmínkách co nejbližších možným praktickým aplikacím.

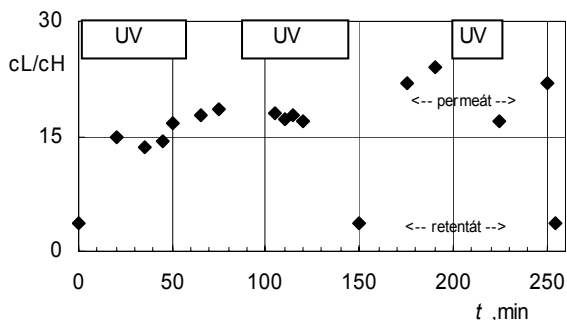
Roztok cirkuloval kontinuálně z 3000 ml velkého zásobníku přes dynamickou celu FDC-85 při přetlaku 3 bar průtokem  $0,8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Cela byla osvětlována externě umístěnou lampou tak, že se střídala období s osvitem a bez osvitů, při čemž byl sledován průběh procesu za těchto dvou režimů. Určitým problémem bylo, kterou fází pokusu vzít za základ vyhodnocení, protože se membrána v průběhu separace zanáší a nikdy se již nevrací na počáteční hodnoty své propustnosti a selektivity. Začne-li se osvitem, není charakterizován separační proces na nepoužité membráně bez osvitů. Začne-li se bez osvitů, není charakterizováno, jak osvit působí na průběh procesu u čisté membrány. Pro ilustraci je na obr. 9 znázorněn případ začínající osvitem. Jako představitelé vysoko- a nízkomolekulárních látek byly brány látky vykazující absorpci světla v oblastech  $\lambda=400 \text{ nm}$  (vysokomolekulární) a  $\lambda=270 \text{ nm}$  (nízkomolekulární). Pro zjednodušení se předpokládá, že koncentrace těchto látek jsou přímo úměrné jejich absorbancím A400, A270. Z výsledků uvedených na obr. 9 je zřejmé, že v obdobích bez osvětlení rychle klesá výkon membrány (Q), velmi přibližně podle známých znalostí zanášením membrány. Při osvětlení se membrána postupně čistila, což bylo vidět také na její barvě, která byla po obdobích bez světla vždy hnědavá, zatímco po obdobích s osvětlením vždy bílá a její výkon (Q) se postupně zvyšuje až na několiknásobek hodnoty výkonu bez osvětlení. Toto čištění a zvýšení výkonu membrány lze



Obr. 9. Výkon  $Q$  [ $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ] NF membrány PVD 1 Hydranautics při separaci karamelového barviva při osvětlení UV (mezi minutami 0–55, 85–145, 200–225) a bez osvětlení



Obr. 10. Koncentrace vysoko- ( $c_H$ ) a nízkomolekulárních ( $c_L$ ) látek v permeátu během separace karamelového barviva, vyjádřená absorbcí  $A$  při osvětlení UV (mezi minutami 0–55, 85–145, 200–225) a bez osvětlení; ■ CH, ▲ CL



Obr. 11. Poměr koncentrací nízkomolekulárních látek ( $c_L$ ) a vysokomolekulárních látek ( $c_H$ ) látek ( $c_L/c_H$ ) v permeátu (horní řada bodů) a v retentátu (dolní řada bodů); ◆ CL/CH

přisoudit fotokatalytické destrukci částic, zanášejících membránu. Absorbance vysoko- a nízkomolekulárních látek v permeátu ( $c_H$ ,  $c_L$ ) byly vždy nižší bez světla než se světlem, což je zřejmé z výsledků uvedených na obr. 10. Vysvětlujeme si to tím, že bez světla má zanesená membrána s eventuální dynamicky vytvořenou přídatnou membránou na povrchu vyšší retenci oproti čisté membráně. Nadějně bylo zjištění, že poměr  $c_L/c_H$  v permeátu nebyl příliš závislý ani na osvětlení ani na celkové době pokusu (viz obr. 11). Hodnota  $c_L/c_H$  u permeátu byla v průměru 4 až 6× vyšší (14–24), než u retentátu, kde byla 3,8. Svědčí to o zachování separační schopnosti membrány, kterou je zapotřebí sledovat, protože UV osvětlení může mít destrukční vliv na polymerní membránu, což by se projevilo změnou hodnoty  $c_L/c_H$ .

## Závěr

V dalších pracích budou jako nosiče fotokatalytické vrstvy zkoumány membrány, které mají vyšší odolnost proti UV světlu (PVDF, anorganické). Pokud se opakovaně prověří nalezené chování membrán opatřených fotokatalytickou vrstvou, dalo by se obecně z technologického hlediska očekávat zvýšení výkonu membrán při nezměněných separačních schopnostech, event. i snížení produkovaného množství retentátu, což by obojí mělo značný praktický význam.

*Práce byly provedeny díky spolufinancování výzkumu z grantu Ministerstva zemědělství č. QF 3044 a grantu Ministerstva průmyslu a obchodu č. FT TA/023.*

## LITERATURA

1. Bellobono I.: *J. Membr. Sci.* 102, 139(1995).
2. Sopajaree K.: *J. Appl. Electrochem.* 29, 1111 (1999).
3. Molinari R.: *Catalysis Today* 67, 273 (2000).
4. Molinari R.: 2001., *J. Membr. Sci.* 206, 399 (2002).
5. Tsuru T.: *J. Chem. Eng. Japan* 34, 844 (2001).
6. Přidal J.: *Fotokatalýza a její součinnost s membránovou separací – perspektivní technologie pro zemědělství*. Firemní literatura fy Mikropur, s.r.o.
7. Přidal J.: *16. mezinárodní kongres CHISA 2004, Praha, 22.–26.8.2004*. Poster, Praha 2004.
8. Přidal J.: *Filtech Europa 2005, Wiesbaden, Germany, 11–13.10.2005*. Poster, Wiesbaden 2005.
9. Wang W.: *J. Photochem. Photobiol.* 159, 47 (2003).
10. Peill N. J.: U.S. Patent 6,051,194, 18.4.2000.
11. Choi W.: *Appl. Catal., B* 31, 209 (2001).
12. Danion A.: *Appl. Catal., B* 52, 213 (2004).
13. Ray A. K.: *Catal. Today* 40, 73 (1998).
14. Dijkstra M. F. J.: *AIChE J.* 49,734 (2003).
15. Dijkstra M. F. J.: *Chem. Eng. Sci.* 56, 547 (2001).
16. Higgins R. J.: *A Photocatalytic Membrane Reactor for Enhanced Destruction of Chloro-Organics in Aqueous Media*. Firemní literatura CeraMem Corporation, USA.
17. Pina M. P.: *Catalytic Membrane Reactors for Partial Oxidation Applications*. mapina@posta.unizar.es
18. SBIR Project: *Photocatalytic Membranes for Producing Ultrapure Water, Coordinated by Technology Assessment and Transfer, Annapolis*. Office of Industrial Technologies report, U.S. Department of Energy (2001).

**Jar. Přidal, J. Přidal, and A. Urban** (*Mikropur Ltd., Hradec Králové*): **Membrane Separation Coupled with Photocatalysis Process and Laboratory Instrumentation Development**

Procedures for preparation of immobilized photocatalytic layers on various technical surfaces, stable in aqueous solutions, were developed and optimized. The degra-

ation efficiency of the layers was tested with organic dyestuffs and other pollutants, such as caramel dyes, herbicides, toluene, and hydroponics solutions. Laboratory equipment for testing photocatalytic processes, possibly in combination with membrane separation, was developed. Basic chemical-engineering data for photocatalytic as well as membrane separation – photocatalytic processes were obtained and evaluated for technological applications.