



Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Dolejškova 2155/3, 182 23 Praha 8

IČ: 61388955, DIČ: CZ61388955

Telefon: 28658 3014, 26605 2011

Fax: 28658 2307, e-mail: director@jh-inst.cas.cz

Komerční fotokatalytické nátěry – Technologie pro čištění vzduchu Srovnávací studie.

Úvod

Nebezpečné oxidu dusíku, NO_x, patří mezi nejvíce studované znečišťující plynné látky kvůli své toxicitě na lidské zdraví. Hlavním zdrojem znečištění v Evropě je silniční doprava, která tvoří 40% všech produkovaných emisí NO_x. Z tohoto množství 80% pochází od vozidel poháněných vznětovým motorem (dieselové motory).

Primárním produktem spalování v motorech automobilů je oxid dusnatý (NO), který může být během dne dále zoxidován na oxid dusičitý (NO₂), který je významnou monitorovanou imisní látkou. Míra této sekundární oxidace závisí na různých parametrech (intenzitě slunečního záření, relativní vlhkosti vzduchu, přítomnosti dalších polutantů v ovzduší, proudění vzduchu, atd.). Prakticky všechny NO produkované spalovacími motory se v přírodním prostředí přemění (zoxiduje) na NO₂. Pokud dokážeme snížit koncentrace NO v ovzduší, promítne se to zákonitě i do poklesu koncentrací NO₂. Tohoto efektu může být dosaženo pomocí fotokatalytické reakce na povrchu fotokatalyzátoru (materiál, která iniciuje chemickou reakci při dopadu slunečního záření o vhodné vlnové délce na jeho povrch). Oxid dusnatý je při kontaktu se světlem aktivovaným povrchem fotokatalyzátoru oxidován ve vzdušném prostředí až do svého nejvyššího stavu, kyseliny dusičné. Ta je pak v přírodě smyta z povrchu fotokatalyzátoru deštěm. V případě alkalického prostředí pak dochází k neutralizaci této kyseliny.

K uvedenému je nutno dodat, že k procesu přeměny oxidů dusíku na kyselinu dusičnou dochází v přírodním prostředí přirozeně i bez fotokatalytického jevu. Tento proces však probíhá velmi pomalu a se zanedbatelným vlivem na kvalitu ovzduší.

Co je to fotokatalytický nátěr?

Fotokatalytický nátěr je nátěr, který obsahuje polovodičový fotokatalyzátor, nejčastěji oxid titaničitý (TiO₂), který působí jako katalyzátor, když je vystaven ultrafialovému (UV) záření. Fotokatalytický proces tak vede k přeměně látky znečišťující ovzduší. Podobně jako u jiných katalyzátorů, tento katalyzátor sám zůstává nezměněn. Neúčastní se ani chemické reakce, avšak podporuje přeměnu znečišťujících látek na jiné.

Různorodé fotokatalytických nátěry jsou na českém trhu dostupné od několika komerčních společností. Jejich účinnost při čištění vzduchu však lze jen obtížně odhadnout pouze z názvu výrobku a obalu etikety. To je důvod, proč by měl být každý produkt testován a certifikován vzhledem ke svým vlastnostem za použití standardizovaných postupů (ISO testů).

Fotokatalytické nátěrové hmoty se staly součástí velké skupiny výrobků využívajících fotoaktivní TiO₂, jakými jsou například dlažby, samočisticí sklo či střešní tašky. Dokonce prý bylo vyvinuto oblečení, které by mělo zmírnit znečištění ovzduší.

Jedním z hlavních cílů environmentálního využití fotokatalytických nátěrů je snaha snížit koncentrace emisí oxidů dusíku (NO_x). Zájem o tyto materiály se v poslední době zvýšil vzhledem k požadavku snížit koncentrace NO_x v imisně zatížených oblastech pod povolenou limitní hodnotu stanovenou legislativou Evropské Unie.

Fotokatalytické nátěry jako technologie čištění vzduchu

Využití fotokatalytických materiálů pro zlepšení kvality ovzduší se jeví perspektivní z několika důvodů:

- Jedná se o levnou a spolehlivou technologii s minimálními náklady na instalaci, dlouhodobou životností a funkčností a prakticky nulovými provozními náklady. Pro svou činnost potřebuje pouze denní světlo. V případě jeho absence je možné použít umělé zdroje UV záření.
- Fotokatalytický nátěr může být snadno aplikován na širokou škálu stavebních materiálů při nízkých nákladech.
- Fotokatalytické povrchy jsou schopny efektivně eliminovat škodliviny ze vzduchu jak při vysokých imisních zátěžích (třeba i $1000\mu\text{g}/\text{m}^3$), tak i při jejich extrémně nízkých koncentracích (třeba i $0,1\text{ ng}/\text{m}^3$).
- Fotokatalytický povrch nevyžaduje prakticky žádnou údržbu, čištění vzduchu probíhá zcela bezhlučně. Povrchy natřené fotokatalytickým nátěrem mají samočistící schopnost a účinně odolávají zašpinění nečistotami rozptýlenými ve vzduchu

V reálných podmínkách závisí účinnost fotokatalytického nátěru při čištění vzduchu na toku znečištěného vzduchu k povrchu fotokatalyzátoru a následné interakci látek obsažených ve vzduchu na povrchu fotokatalyzátoru aktivovaného energií ultrafialové složky denního světla..

Znečištění ovzduší - znečištění stavby

Povrchy s fotokatalytickým nátěrem jsou široce používány pro své samočistící vlastnosti. Ošetřené povrchy vykazují aktivní samočistící efekt, a to bez ohledu na jejich charakter. Náklady na čištění budov (skla a konstrukce budovy) mohou být výrazně redukovány s použitím fotokatalytické technologie, která aktivně brání usazování nečistot na povrchu. Organický materiál, který obaluje pevnou nečistotu je účinkem fotokatalýzy rozložen a přilnavost samotné nečistoty k povrchu již není dostatečná, aby odolala účinku gravitace a nespadla či byla smyta deštěm.

ISO test fotokatalytického stanovení snížení emisí NO_x

Pro měření účinnosti fotokatalytických materiálů při čištění vzduchu i vody byly stanoveny mezinárodní ISO normy, které při testování využívá na svém specializovaném pracovišti i Ústav anorganické chemie J. Heyrovského AV ČR.

Fotokatalytický experiment pro snížení koncentrace NO ve vzduchu byl proveden podle **ISO 22197-1: 2007**. Tento standardizovaný test stanovuje množství přeměněného oxidu dusnatého a určuje míru čištění vzduchu u materiálů, které obsahují fotokatalyzátor, jako je například oxid titaničitý. Porovnali jsme účinnosti několika komerčních produktů na bázi TiO₂. Všichni níže uvedení výrobci uvádí, že jejich výrobek má fotokatalytický efekt.

Protectam FN®1 (Advanced Materials-JTJ, Česká republika)

Protectam FN®2 (Advanced Materials-JTJ, Česká republika)

Protectam FN®3 (Advanced Materials-JTJ, Česká republika)

[redacted], Česká republika)

[redacted], Česká republika)

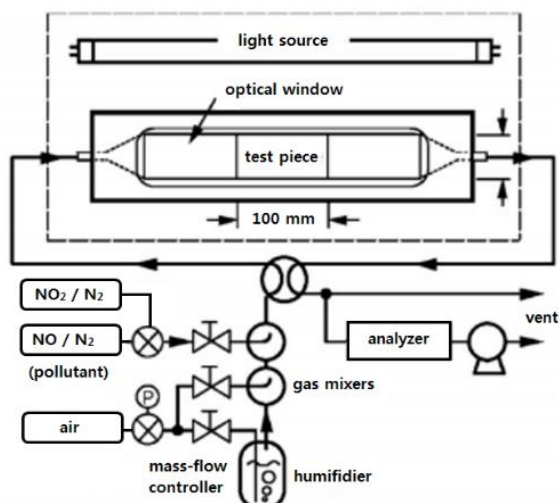
[redacted], Německo)

[redacted], Německo)

[redacted], Španělsko)

[redacted], Velká Británie)

Všechny nátěry byly nanесeny na betonové bloky (5 x 10 cm) podle instrukce výrobce a hodnoceny z hlediska jejich schopnosti snižovat koncentrace NO_x ve vzduchu. Před samotným etestováním byl vzorek ozařován UV-A světlem (365 nm) o intenzitě 2 mW/cm² po 24 hodin, aby došlo k rozložení organických reziduí. Fotokatalytická oxidace NO byla měřena při relativní vlhkosti vzduchu 50%, obsahu 1 ppmv NO ve vzduchu (což odpovídá 1227 µg/m³), při rychlosti průtoku plynu 3 L/min (Obr. 1). Ozařování vzorku během testu bylo provedeno s použitím UV-A lamp o intenzitě 1 mW/cm². **Před fotokatalytickým experimentem, byl NO sorbován na povrchu fotokatalyzátoru až do ustanovení rovnováhy (za tmy). Ke snížení koncentrace oxidů dusíku došlo jen a pouze procesem fotokatalýzy, nikoli fyzikální adsorpcí plynu na povrchu fotokatalytického nátěru.**

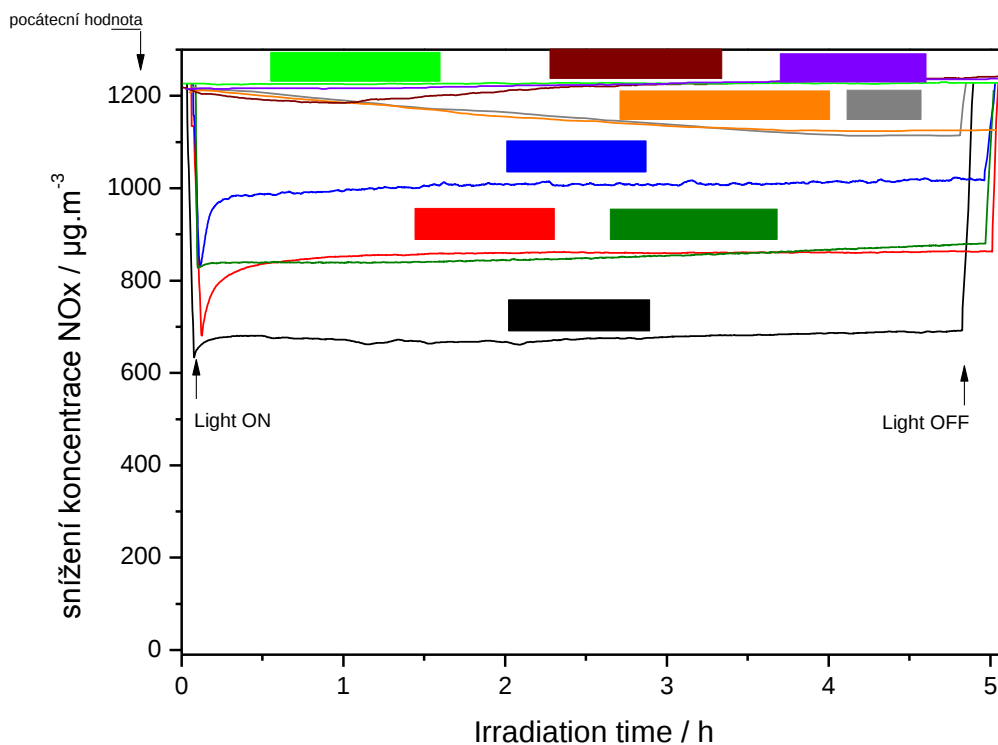


Obr. 1: Fotokatalytický reaktor s laminárním tokem plynu pro stanovení nízkých koncentrací oxidů dusíku.

Výsledky a diskuze

Srovnání fotokatalytické účinnosti různých komerčních produktů na bázi TiO₂ přineslo zajímavá zjištění. Z výsledků testu je patrné, že fotokatalytická aktivita snižování koncentrace NO_x se u jednotlivých produktů významně odlišovala (Tabulka 1, Obr. 2). Produkty [redacted], Španělsko; a oba [redacted], Česká republika, vedly k velmi nízkému snížení koncentrace NO_x (3% < původní hodnoty). **Toto snížení koncentrace NO_x je nedostatečné pro využití těchto produktů jako technologie čištění vzduchu.** Na druhé straně všechny produkty řady Protectam FN® a Aerioxide®TiO₂ P 25 byli velmi účinné, koncentraci NO_x snížili o 20 až 50% původní hodnoty. Nejvyšší snížení koncentrace NO_x bylo zaznamenáno u Protectam FN®3, kdy při vstupní koncentraci NO, která odpovídá silně znečištěnému ovzduší, byl její pokles téměř o 50% (z 1227 na 562 µg.m⁻³). Nejnižší pozorovaná fotokatalytická účinnost byla u [redacted], Česká republika, snížení NO_x pouze o 2% původní hodnoty. Produkt [redacted], Španělsko navíc vykazoval snížení NO_x bez přítomnosti světelného záření. Tento pokles proto nelze považovat za fotokatalytický děj, nýbrž děj jiný. Aerioxide®TiO₂ P 25 je široce používaný fotokatalyzátor. Pro testování představuje fotokatalytický standard TiO₂ díky své vysoké účinnosti snižování NO_x. Nejde však o nátěrovou hmotu. Je to základní surovina pro výrobu většiny fotokatalytických nátěrů. Účinnosti čistého fotokatalyzátoru představuje z hlediska měření fotokatalytické účinnosti výchozí hodnotu, podle níž lze objektivně porovnávat účinnost ostatních fotokatalytických materiálů.

Většina existujících nátěrových hmot má fotokatalytickou účinnost násobně nižší, než je účinnost čistého fotokatalyzátoru. Není proto snadné nalézt materiál, který by měl účinnost srovnatelnou nebo dokonce vyšší. Protectam FN[®]3 tento průmyslový standard (Aeroxide[®]TiO₂ P 25) předčil, byl dokonce 1,5-krát účinnější. Produkty z řady ProtectamFN[®] mají navíc v porovnání s práškovou formou Aeroxide[®]TiO₂ P 25 tu výhodu, že nanočástice oxidu titanu jsou pevně zabudovány do porézní struktury pojiva zajišťující dobrou soudržnost a přilnavost k různým typům povrchu. Bez pojiva jsou totiž k sobě nanočástice vázány pouze elektrostaticky, což není dostatečné k jejich využití v reálných podmínkách.



Obr. 2: Fotokatalytické snížení koncentrace NOx různých komerčních produktů na bázi TiO₂. Vstupní koncentrace NO 1 ppmv (odpovídající 1227µg.m⁻³) při relativní vlhkosti 50%.

Tabulka 1: Fotokatalytické snížení koncentrace NOx různých komerčních produktů na bázi TiO₂. Vstupní koncentrace NO 1 ppmv (odpovídající 1227µg.m⁻³) při relativní vlhkosti 50%.

Fotokatalytický nátěr	deNOx v ustáleném stavu [$\mu\text{g. m}^{-3}$]	deNOx v ustáleném stavu [%]	r(deNOx) v ustáleném stavu [$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]	r(deNOx) v ustáleném stavu [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$]
Protectam FN®3	562	46	112 400	3740
Aeroxide®TiO ₂ P 25	379	31	75 800	2500
Protectam FN®2	365	30	73 000	2400
Protectam FN®1	217	18	43 400	1450
	113	9	22 600	750
	99	8	19 800	660
	31	3	6 200	200
	23	2	4 600	150
	21	2	4 200	140

Vysvětlivky k tabulce:

- deNOx v ustáleném stavu reakce [$\mu\text{g. m}^{-3}$], odpovídá skutečnému snížení celkové koncentrace NO_x na povrchu katalyzátoru o ploše 50 cm².
-převod jednotek na $\mu\text{g.m}^{-3}$: $Y_{\text{mg/m}^3} = [X_{\text{ppm}} * Mr_{(\text{NO})}] / 24.45 \rightarrow 1 \text{ ppm} = 1227 \mu\text{g.m}^{-3}$
- r(deNOx) v ustáleném stavu [$\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$], vztažen na rychlost reakce poklesu NO_x na ploše fotokatalyzátoru 1 m² za 1 hodinu.
- deNOx v ustáleném stavu reakce [%], pokles Nox koncentrace vztažený k počáteční (vstupní) koncentraci 1227 $\mu\text{g. m}^{-3}$.

Závěr

Srovnávací studie různých komerčních produktů na bázi TiO₂ ukázala, že se jednotlivé produkty velmi lišili ve fotokatalytické účinnosti odstraňování oxidů dusíku. Pokles koncentrace NO_x byl významně snížen všemi fotokatalytickými nátěry řady Protectam FN®. Účinnosti ostatních nátěrů byly nižší, některé natolik výrazně, že nemohou být prakticky využity jako efektivní technologie čištění vzduchu od oxidů dusíku.

V souvislosti s provedenými testy by bylo velmi přínosné, kdyby byl každý produkt uvedený na trh byl certifikován na základě testování s využitím existujících technických norem a zařazen do příslušné kategorie podle jeho využitelnosti v praxi.

Praha, 23. únor, 2017

Radek Žouželka

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ CHEMIE
J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.
182 23 Praha 8, Dalejskova 3
IČO 61388955, DIČ: CZ61388955