



národní
úložiště
šedé
literatury

Fotodegradace organických polutantů pomocí sulfonovaného ftalocyaninu zinku a hliníku v poloprovozním a provozním reaktoru

Hejda, S.
2013

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-166078>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 08.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz.

Fotodegradace organických polutantů pomocí sulfonovaného ftalocyaninu zinku a hliníku v poloprovozním a provozním reaktoru

S. Hejda, ¹D. Bůžek, ¹P. Klusoň^{1,2}

¹ Univerzita J.E. Purkyně, Katedra technických věd, Králova výšina 3132, 40096 Ústí nad Labem, tel. 475 284 145

² Ústav chemických procesů AVČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

Vlivem neustále se zvyšující početnosti lidské populace je stále větší poptávka po technologiích schopných čištění komunálních i průmyslových odpadních vod. Vzhledem ke stále se zpřísnujícím se požadavkům na parametry vypouštění vod do recipientů jsou hledány inovativní technologie schopné splňovat současné parametry vod. Jedním z možných směrů je využití homogenní reakce makrocyclických látek na bázi porfyriu resp. ftalocyaninu. Oxid titaničitý je nejvíce zkoumaným fotokatalyzátorem, jeho nevýhodou je však nízká účinnost při slunečním záření. Naopak ftalocyaniny jsou látky aktivní v UV-VIS oblasti a jsou tedy vhodnými adepty pro čištění odpadních vod.

Cílem této práce bylo testovat fotokatalytické čištění organicky znečištěné vod v poloprovozním reaktoru, provést optimalizaci parametrů reaktorů (vliv průtoku, počáteční koncentrace polutantu a katalyzátoru, objemu reakční směsi) a následně reaktory testovat pro rozklad modelové sloučeniny 4-chlorfenolu.

Úvod

Lidskou činností uniká do životního prostředí velké množství nebezpečných látek. Některé z nich podléhají přirozené rychlé degradaci, jiné jsou velmi stálé mezi něž patří i aromatické uhlovodíky. Navzdory tomu, že existuje již široké spektrum možností, jak tyto látky degradovat či separovat ze složek životního prostředí, není problém odstraňování aromatických uhlovodíků zcela vyřešen. Často se naráží na problémy spojené s nedostatečnou účinností degradace, ale také na ekonomické aspekty, kdy řada metod není využitelná pro vysoké provozní náklady.

Ftalocyaniny jsou barevné látky, jejichž struktura je podobná přírodním barvivům jakými jsou např. chlorofyl a hem. Na počátku jejich objevu byly v praxi využitelné zejména díky své barevnosti a využívaly se jako barviva a pigmenty. Při ozáření viditelným světlem o vlnových délkách odpovídajících jejich absorpčnímu maximumu dokáží transformovat kyslík ze základním stavu na vysoce reaktivní singletový kyslík. Singletový kyslík je totiž schopný atakovat i velmi persistentní látky.

Experimentální část

Použité chemikálie

Použité sulfonované katalyzátory ZnFTC a AlFTC byly vyrobeny ve VUOS a.s. Pardubice, dále byly použity 4-chlorfenol Sigma Aldrich $\geq 98\%$, anilín Sigma Aldrich $\geq 99,5\%$, nitrobenzen

Sigma Aldrich $\geq 99\%$, ke korekci pH by použit NaOH p.a. Penta a pro HPLC analýzu byl použit metanol VWR HPLC $\geq 99,9\%$.

Analytické podmínky

Pro stanovení koncentrace 4-chlorfenolu byl použit HPLC DIONEX UltiMate 3000 DAD s chromatografickou kolonou HUBAR 125-4 RP-18P 15 μm . Mobilní fáze: 75 % metanolu a 25 % deionizované vody při průtoku 1 ml.min⁻¹.

Degradace 4-CP pomocí ZnFTC_{sulf}.

Byly studovány vlivy jednotlivých parametrů na degradaci 4-chlorfenolu ve směsi s disulfonovaným ftalocyaninem zinku v poloprovodném fotoreaktoru. Postupně byly měněny tyto parametry: intenzita světelného zdroje, počáteční koncentrace 4-CP, objem reakční směsi, průtok reakční směsi a pH. Vždy se měnil pouze jeden parametr, ostatní zůstaly neměnné. Tyto pokusy se pak srovnávaly se základním experimentem.

Základní experiment

Standartní podmínky pro degradaci 4-chlorfenolu byly zvoleny následovně: $c(4\text{-CP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹, $c(\text{ZnFTC}_{\text{sulf}}) = 1 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹, objem 20l a průtok světelnou částí reaktoru 24 l.min⁻¹. Reakce probíhala v alkalickém prostředí o pH~10 a upravovalo se přidávkou 1M roztoku NaOH. Reakční doba byla 5 hod. a v průběhu byly odebírány vzorky, které byly následovně analyzovány na HPLC.

Vliv aerace a fotolýzy

Pro zjištění vlivu aerace na úbytek odelové látky byl proveden test se shodnými podmínkami popsanými výše s tím rozdílem, že nebyly zapnuty zářivky u reaktoru. Vliv fotolýzy byl naopak při zapnutí lamp bez použití fotokatalyzátoru. Ostatní zvolené parametry odpovídali podmínkám základního experimentu.

Vliv objemu reakční směsi

Byly provedeny testy při třech reakčních objemech: 40l, 20l a 10l. Ostatní parametry odpovídaly základnímu experimentu.

Vliv průtoku

Základní experiment byl realizován při maximálním průtoku, který činil 24 l.min⁻¹. Dále byly provedeny experimenty s průtokem 12 l.min⁻¹ a 7 l.min⁻¹. Další parametry odpovídaly základnímu experimentu.

Vliv počáteční koncentrace 4-CP

Byly zvoleny tři koncentrační úrovně při kterých byl odbouráván 4-chlorfenol a to koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹, $1 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹, $2 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹. Ostatní parametry odpovídaly základnímu experimentu.

Výsledky a diskuze

Základní experiment

Při reakční době 300 minut došlo k degradaci 95 % modelové látky, 4-chlorfenol byl odstraněn z původní koncentrace $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ na koncentraci o řád nižší. Po 60 minutách byl 4-CP rozložen ze 40 %. Po 120 minutách probíhající reakce již byla překročena hranice poloviční koncentrace, kdy byl chlorfenol odstraněn ze 65 % a po uplynutí 180 minut se odstranilo téměř 80 % 4-CP.

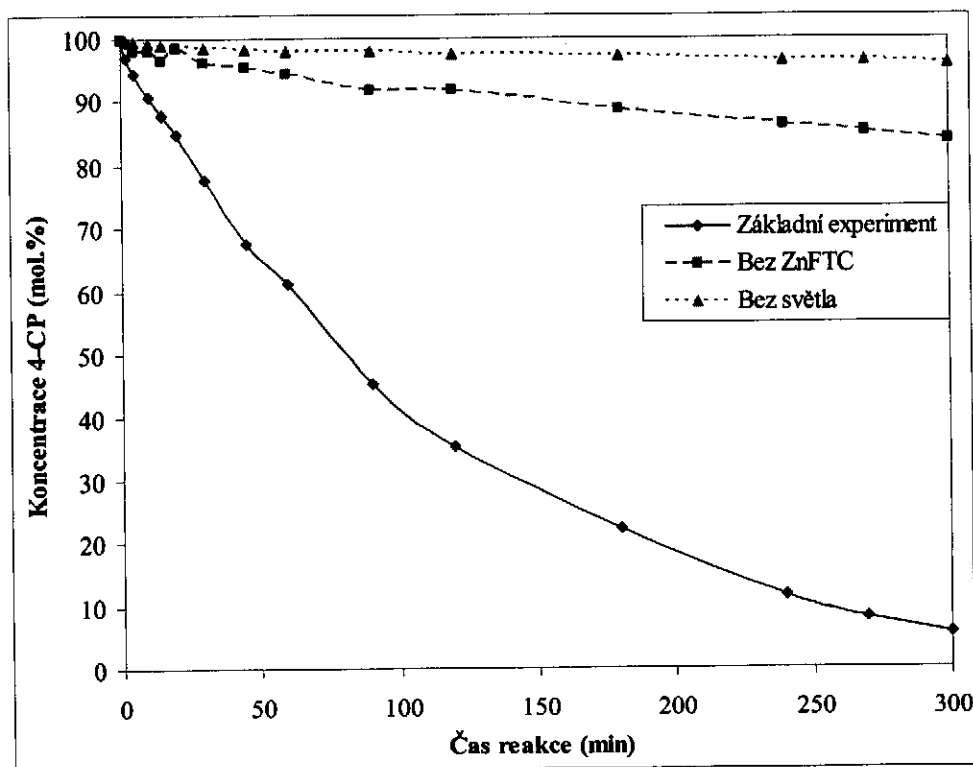
Při dosažení účinnosti 95 % je zřejmé, že volba výše uvedených parametrů je vhodná pro degradaci 4-CP, neboť došlo téměř k úplnému odbourání. Je velmi pravděpodobné, že pokud by reakce probíhala delší dobu, došlo by k totálnímu odstranění 4-CP ve sledované vodě.

Vliv aerace a fotolýzy

K základnímu experimentu byly provedeny dva slepé pokusy – jeden bez přítomnosti ftalocyaninu a druhý s přítomností ftalocyaninu, ale bez osvětlení. Předpokládalo se, že ftalocyanin a světlo mají zásadní vliv na degradaci 4-CP a bez těchto dvou podmínek reakce neprobíhá vůbec nebo jen velmi nepatrně, až není možné degradaci považovat za účinnou.

Parametry slepých pokusů shrnuje následující tabulka. Zeleně vyznačené kolonky označují změny parametrů oproti základnímu experimentu.

První slepý pokus se odehrával bez přítomnosti ftalocyaninu v reakční směsi, avšak směs byla ozářena světlem. Druhý experiment už ftalocyanin obsahoval a reakční směs se skládala z vody, 4-CP a ZnFTC, ale směs nebyla ozařována světlem a experiment probíhal za tmy. Výsledky shrnuje následující graf.



Obrázek 1: Vliv světla a ftalocyaninu na degradaci 4-CP

Je patrné, že 4-CP podléhá při ozáření červeným světlem pomalé degradaci i v nepřítomnosti ftalocyaninu. Z počáteční koncentrace chlorfenolu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ došlo k jeho odbourání o 16 %. Jinými slovy, reakční směs po uplynutí 300 minut, obsahovala stále ještě 84 % 4-chlorfenolu, tj. $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

Nepatrný úbytek 4-chlorfenolu byl očekáván, a tímto lze potvrdit hypotézu, že na degradaci 4-CP má přítomnost ftalocyaninu zásadní vliv. Samovolnou degradaci bez ftalocyaninu lze považovat za značně pomalou a pro praktické využití neúčinnou. Také není vyloučeno, že při delší reakční době by se úbytek 4-CP zastavil a křivka by byla dále konstantní.

Před provedením experimentu probíhajícího za tmy nebyl očekáván žádný úbytek. Přesto však bylo možné nepatrný úbytek pozorovat (<5 %). Jako příčina tohoto jevu může být uvažována nedokonalá světelná izolace reakční směsi. I přes tuto nevýraznou degradaci 4-CP lze potvrdit hypotézu, že světlo a ftalocyanin mají zásadní vliv na samotné odbourávání, a proto lze vyloučit jiný mechanismus degradace 4-CP. Naopak lze potvrdit, že se na degradaci podílí zejména fotodynamické efekt způsobené osvětlením ftalocyaninu vedoucí k tvorbě singletového kyslíku, který se aktivně účastní oxidace chlorfenolu.

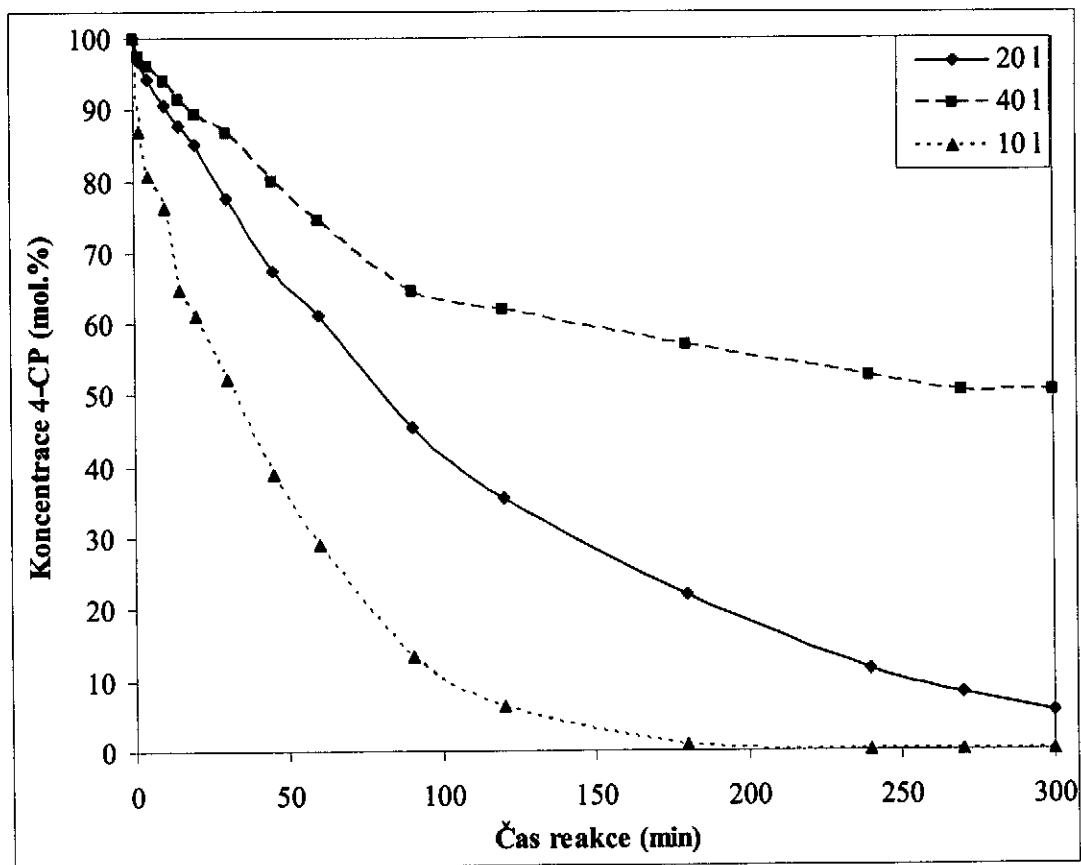
Vliv objemu reakční směsi na degradaci 4-CP

Další experiment byl zaměřen na degradaci 4-chlorfenolu při různých objemech reakční směsi. Parametry jednotlivých experimentů jsou uvedeny v tabulce 1.

Objem (l)	20	40	10
$C_{4-CP} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$C_{ZnFTC} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
pH	10	10	10
Průtok (l.min^{-1})	24 (max)	24 (max)	24 (max)
Zapnuté lampy	10	10	10

Tabulka 1: Parametry - vliv objemu na degradaci 4-CP

Předpokladem bylo, že při objemu 10 l bude degradace dvakrát účinnější, než u základního experimentu o objemu 20 l, tzn. na konci reakce bude koncentrace 2-3 %. U objemu 40 l reakční směsi byla očekávána účinnost destrukce 4-chlorfenolu dvakrát nižší oproti základnímu experimentu, tzn. výsledná směs by měla obsahovat stále ještě asi 10 % chlorfenolu. Výsledky znázorňuje graf na obrázku 2.



Obrázek 2: Vliv objemu reakční směsi na degradaci 4-CP

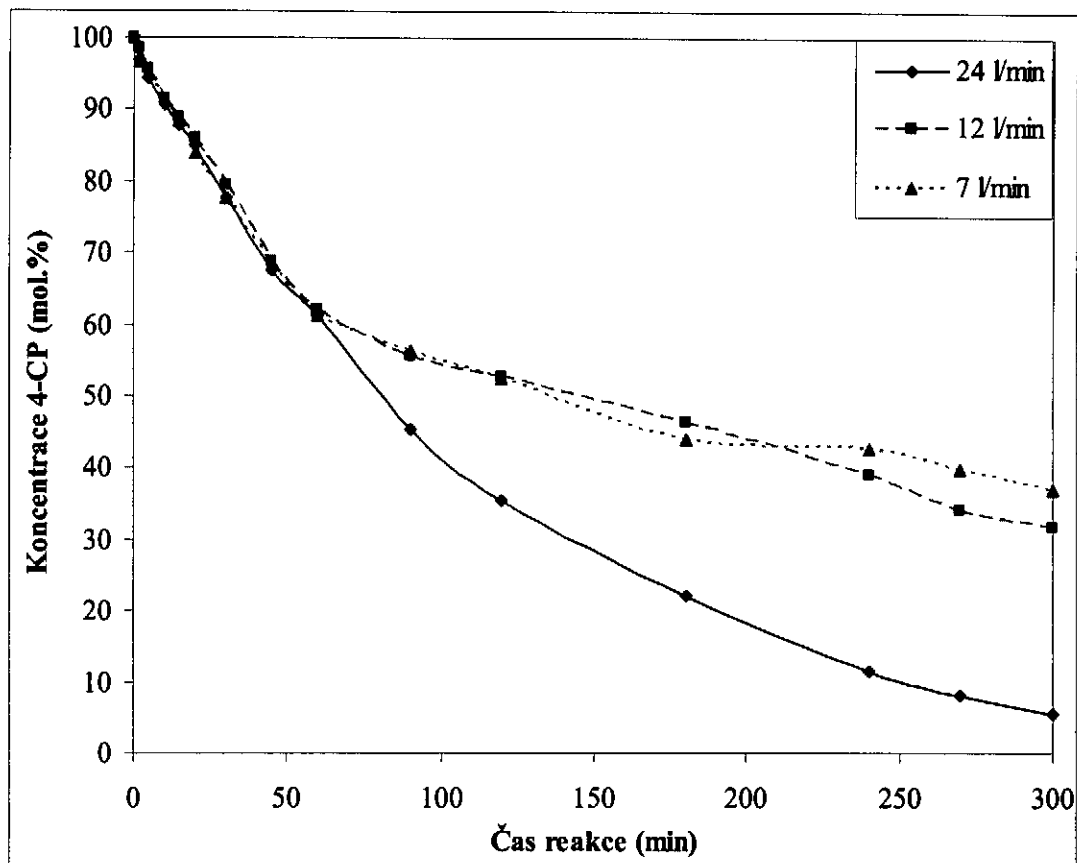
Z tohoto obrázku je patrné, že objem reakční směsi má relativně velký vliv na degradaci 4-CP. Při 20 l reakční směsi (základní experiment – modrá plná křivka) došlo k degradaci 4-chlorfenolu z 95 %. Dvojnásobný objem o hodnotě 40 l (červená čárkovaná křivka) celý postup odbourávání 4-CP značně zbrzdil. Po uplynutí 300 minut reakční doby obsahovala směs stále ještě 50 % 4-chlorfenolu. Vyšší objem tedy zpomaluje reakci.

Vliv průtoku na degradaci 4-CP

Tato série experimentů měla ověřit, zda průtok ovlivňuje degradaci 4-CP a v jakém měřítku.

Základní experiment probíhal při maximálním možným průtoku, který je v daném fotoreaktoru dosažitelný a činil tedy $24 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Druhý experiment měl průtok poloviční, $12 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Třetí pokus měl průtok minimální možný, tj. $7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Nižší průtoky již nebyly technicky možné.

Předpokládalo se, že průtok bude mít podobný vliv jako objem – poloviční průtok $12 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ bude odpovídat degradaci 4-CP při 40 l objemu reakční směsi z výše uvedeného experimentu a že při minimálním průtoku bude degradace ještě o něco pomalejší. Průběh degradace vyjadřuje obrázek 3.



Obrázek 3: Vliv průtoku na degradaci 4-CP

Je zde zřejmá degradace 4-CP při nižších průtocích, než tomu je u základní experimentu, kde byl průtok maximální. Poloviční a minimální průtok označen vykazují vzájemnou podobnost. V případě průtoku $12 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ došlo k 68% úbytku chlorfenolu z počáteční koncentrace $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ na $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Minimální průtok odpovídající $7 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ měl na degradaci 4-CP podobný vliv jako průtok poloviční. Účinnost v tomto případě dosahovala 63 % a z počáteční koncentrace po uplynutí reakční doby ve směsi zbyla stále koncentrace $1,85 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 4-chlorfenolu. Rozdíl účinnosti mezi minimálním a polovičním průtokem byl tedy pouze 5 %.

V tomto obrázku je zajímavé, že po uplynutí 60 minut reakční doby došlo k úbytku 4-CP ve všech případech stejně. Po překročení 60 minut se degradace při polovičním a minimálním průtoku oproti průtoku maximálnímu zpomaluje. Tento jev, přestože byl opakovanými experimenty potvrzen, nebyl doposud uspokojivě interpretován.

Vliv počáteční koncentrace 4-CP

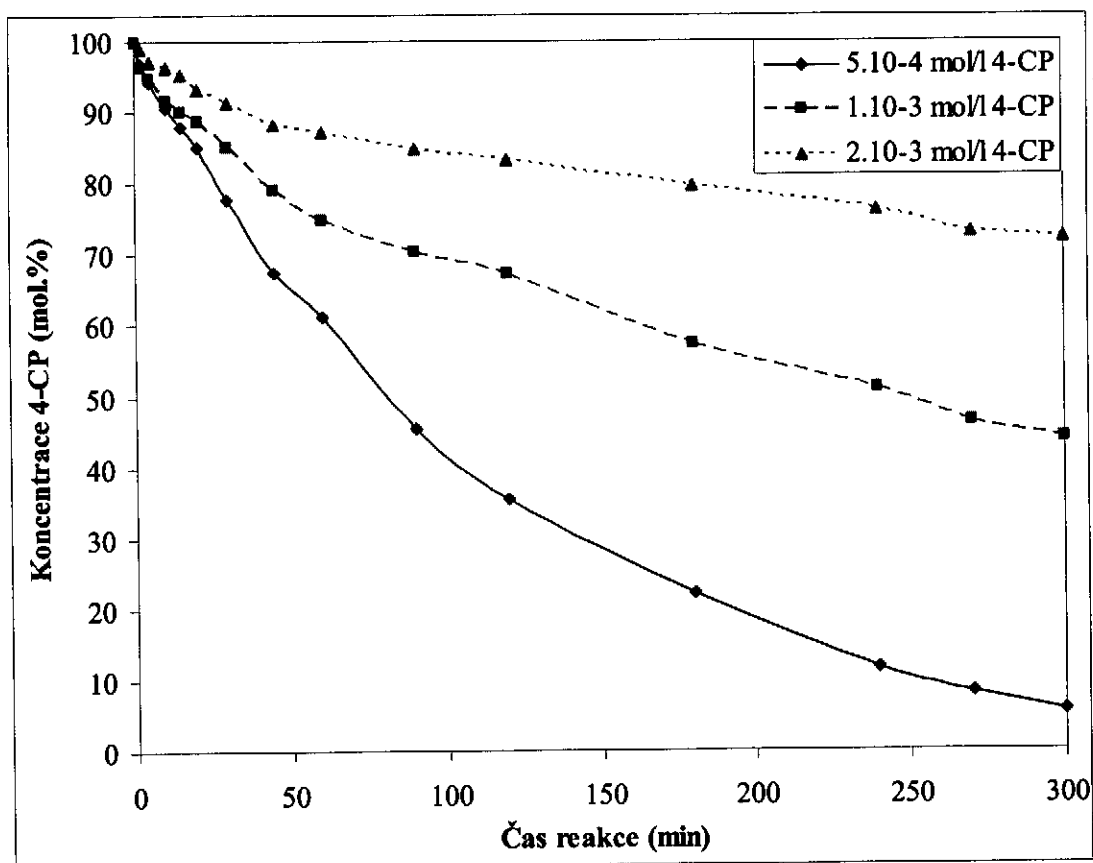
Další série experimentů byly provedeny s odlišnou počáteční degradací 4-CP. Parametry jsou uvedeny v tabulce 2.

Objem (l)	20	20	20
C_{4-CP} (mol.l⁻¹)	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
C_{ZnFTC} (mol.l⁻¹)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
pH	10	10	10
Průtok (l.min⁻¹)	24 (max)	24 (max)	24 (max)
Zapnuté lampy	10	10	10

Tabulka 2: Parametry – vliv koncentrace 4-CP

Základní experiment probíhal při koncentraci 4-chlorfenolu $5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Poté byl experiment zopakován, ovšem o koncentraci dvojnásobné, tedy $1 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹. Třetí pokus byl veden při koncentraci 4-CP čtyřnásobné oproti základnímu experimentu, tedy $2 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹.

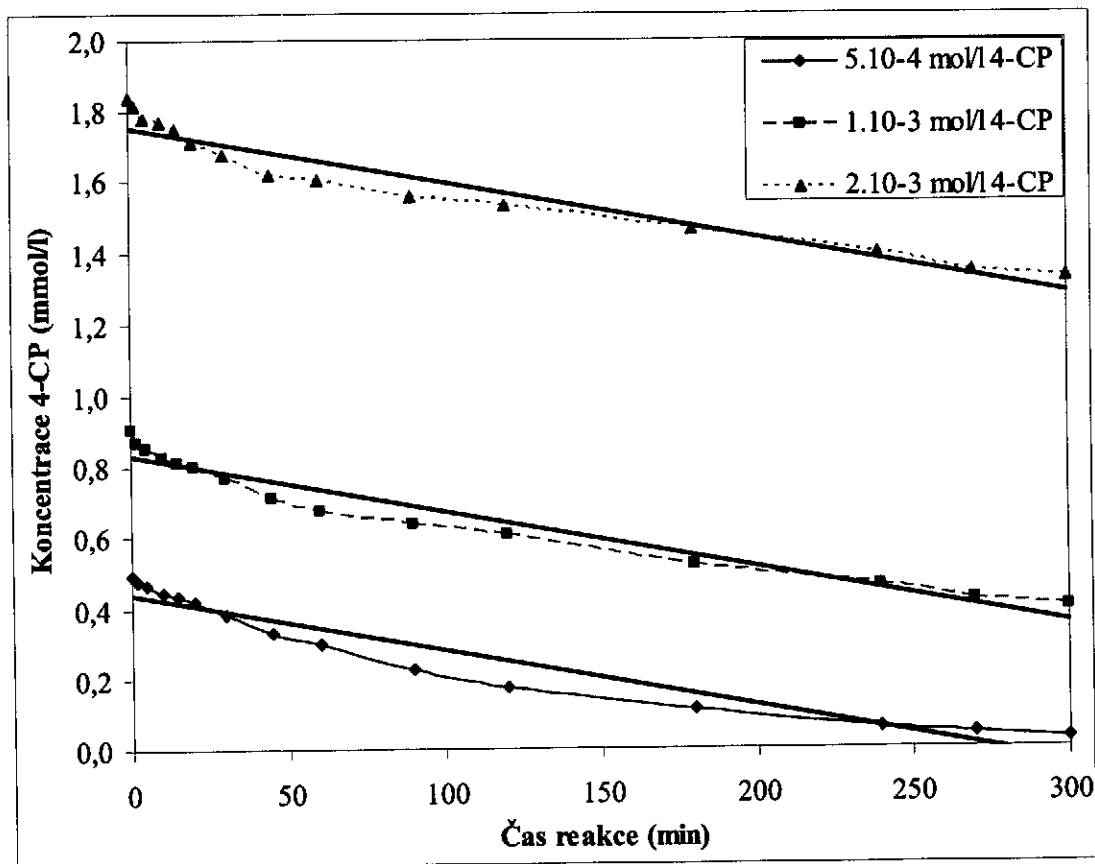
Předpokládalo se, že vliv počáteční koncentrace 4-chlorfenolu bude významný, a to tak, že s rostoucí koncentrací 4-CP bude klesat účinnost degradace. V případě dvojnásobné koncentrace se odhadovala účinnost dvakrát menší oproti základnímu experimentu (90 %) a v případě čtyřnásobné koncentrace byla očekávána účinnost čtyřikrát nižší a bude tedy dosahovat max. 80 %. Výsledky vyjadřuje graf na obrázku 4.



Obrázek 4: Vliv počáteční koncentrace 4-CP

Z obrázku 4 je patrné, že samotná degradace 4-CP je relativně citlivá na jeho počáteční koncentraci. Při dvojnásobné koncentraci (červená čárkovaná křivka) oproti základnímu experimentu došlo k degradaci 4-CP z 56 %. Z počáteční koncentrace 4-CP $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ byla po 300 minutách reakční doby koncentrace $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. V případě zelené tečkované křivky odpovídající čtyřnásobné koncentraci došlo k úbytku 4-CP z 28 %. Jinými slovy, byla-li počáteční koncentrace $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, po 300 minutách degradace obsahovala reakční směs $1,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Z hlediska koncentračního úbytku na degradaci 4-CP nemá jeho počáteční koncentrace vliv, neboť ve všech případech dojde k destrukci stejného množství 4-chlorfenolu a účinnost je tedy stejná. Vynesou-li se do grafu na osu y koncentrace v jednotkách mmol.l^{-1} a jednotlivé křivky se proloží přímkou, je pak patrné, že proložené přímky jsou téměř rovnoběžné, což jen potvrzuje toto tvrzení. Tento graf je znázorněn na obrázku 5.



Obrázek 5: Koncentrační úbytek 4-CP v mmol.l^{-1}

Vztáhne-li se ale úbytek koncentrace na molární procenta, jako je tomu na obrázku 5, je vliv koncentrace na celkovou účinnost zásadní. Důvod lze najít u koncentrace ZnFTC. Ve všech případech byla koncentrace ftalocyaninu $1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. tato koncentrace ftalocyaninu je schopná odbourat přibližně výše zmíněných $\sim 5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ 4-CP. Zvýší-li se počáteční koncentrace 4-CP a koncentrace ZnFTC zůstane stejná, není ftalocyanin již schopný odbourat takové množství. Jinými slovy ftalocyanin o stejné koncentraci ve všech případech dává vzniku stejnému množství singletového kyslíku a to je schopné degradovat vždy stejné množství 4-CP. Aby se dosáhlo stejné procentuální účinnosti ve všech případech, zřejmě by bylo nutné s rostoucí koncentrací 4-CP také zvyšovat koncentraci ZnFTC.

Pro vyšší účinnost je z praktického hlediska vodu s vysokým obsahem 4-chlorfenolu nutné ředit, nebo pracovat s většími koncentracemi ftalocyaninu. Existuje ještě třetí možnost, tou je delší reakční doba. Ta však vede k delší době svícení lamp a tím ke ztrátě jejich životnosti a větší spotřebě energie. Je také nutné zmínit, že při vyšší koncentraci 4-chlorfenolu ($>1,2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) byla znesnadněna analýza vzorků. Pro takové koncentrace signál přesahoval absorbanci 3000 mAU a námi zvolený chromatograf nebyl již schopný takovéto výsledky zaznamenat. Proto se vzorky musely ředit destilovanou vodou. Tím mohlo dojít také k větším nepřesnostem v měření.

Závěr

V této práci byla studována degradace 4-chlorfenolu pomocí sulfonovaného ftalocyaninu zinku ozářeného viditelným světlem v poloprovozním měřítku. Bylo ověřeno, že zvolený ftalocyanin je relativně účinný producent singletového kyslíku. Fotodynamický efekt a oxidace polutantů singletovým kyslíkem je tedy možná i v objemech řádově desítkách litrů reakční směsi.

Postupně byly testovány degradace 4-chlorfenolu probíhající v poloprovozním reaktoru za různých podmínek. Při základním experimentu, během kterém byly objem reakční směsi 20 l, koncentrace 4-CP $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, koncentrace ftalocyaninu zinku $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, průtok maximální, pH~10 a všechny lampy rozsvícené, proběhla degradace 4-chlorfenolu z 95 % za 300 minut reakční doby. Pomocí tzv. slepých pokusů, probíhajících bez ftalocyaninu nebo bez světla, byl potvrzen navržený mechanismus degradace. Tím lze považovat vliv světla a ftalocyaninu za zásadní. Také byl testován vliv pH na degradaci. Bylo zjištěno, že pH má také zásadní vliv a bez úpravy pH na ~10 odbourávání 4-chlorfenolu probíhá jen velmi neochotně.

Poté se měnil další technologický parametr – celkový zpracováváný objem reakční směsi. Bylo zjištěno, že degradace 4-CP je na objem reakční směsi poměrně citlivá. Při objemu 40 l reakční směsi reakce probíhala mnohem pomaleji než tomu bylo u základního experimentu. Naopak, při objemu 10 l byla reakce urychlena a došlo ke 100% úbytku 4-CP již po 180 minutách. Také byly studovány vlivy průtoku na degradaci 4-CP. Při menším průtoku, než byl u základního experimentu, se reakce zpomalila. Přesto však zpomalení nebylo tak výrazné, jak tomu bylo u série experimentů zaměřené na vliv objemu.

Počáteční koncentrace 4-CP také ovlivňuje zejména rychlost degradace. Bez ohledu na míru zvýšení koncentrace, vždy došlo ke stejnému koncentračnímu úbytku ($\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$). Znamená to, že ftalocyanin přítomný o určité koncentraci vždy dokáže účinně odbourat za stejnou dobu jen určité množství chlorfenolu. Pokud se zvýší koncentrace 4-chlorfenolu, zřejmě by se měla zvýšit i koncentrace ftalocyaninu, aby se za stejnou dobu dosáhlo stejné účinnosti, jako tomu bylo u základního experimentu. V poslední sérii experimentů byla studována intenzita světla a její vliv na degradaci 4-CP. Bylo zjištěno, že degradace je na tento parametr citlivá jen velmi málo a je dostatečně účinná i při menším počtu rozsvícených lamp, což má příznivý vliv na spotřebu elektrické energie a celkovou ekonomiku provozu reaktorového systému.