TECHNOPARK KRALUPY

Laboratorní protokol: TPK – 570/13/2016

Testování fotokatalytické aktivity nátěrů FN® z hlediska jejich schopnosti odbourávání polutantů ze vzduchu dle následujících ISO standardů:

a) odbourávání NOx: ISO 22197-1

b) odbourávání acetaldehydu: ISO 22197-2

c) odbourávání formaldehydu: ISO 22197-4

d) odbourávání toluenu: ISO 22197-3

Zadavatel: Advanced Materials-JTJ s.r.o

Adresa: Kamenné Žehrovice 23, PSČ 273 01

Vypracoval: Technopark Kralupy VŠCHT Praha
Žižkova 7
278 01 Kralupy nad Vltavou

Prof. Dr. Ing. Josef Krýsa

Ing. Michal Baudys, Ph.D.

Ředitel Technoparku Kralupy: Ing. Milan Petrák

Datum: 5. září 2016

Počet stran: 17

TECHNOPARK
KRALUPY

Testování fotokatalytické aktivity nátěrů FN® z hlediska jejich schopnosti odbourávání polutantů ze vzduchu dle následujících ISO standardů

Zadavatel: Advanced Materials-JTJ s.r.o, Kamenné Žehrovice 23, PSČ 273 01

Kontaktní osoba: Ing. Jan Procházka

Vypracoval:

Prof. Josef Krýsa, krysaj@vscht.cz

Ing. Michal Baudys, Ph.D., baudysm@vscht.cz

Počet stran: 17

Obsah

1 Zadání ... 4
2 Použitá metodika ... 4
2.1 Experimentální aparatura ... 4
2.2 Pracovní postup ... 5
2.3 Výpočty ... 7
2.3.1 Odbourávání NOx ... 7
2.3.2 Odbourávání acetaldehydu ... 8
2.3.3 Odbourávání formaldehydu ... 9
2.3.4 Odbourávání toluenu ... 9
3 Výsledky a diskuze. ... 10
3.1 Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání acetaldehydu (ISO 22197-2) ... 10
3.2 Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání formaldehydu (ISO 22197-4) .. 12
3.3 Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání toluenu (ISO 22197-3) ... 13
3.4 Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání NOx (ISO 22197-1) ... 14
3.5 Porovnání množství odbouraných polutantů u jednotlivých metod ... 16
4 Závěry ... 17

Počet stran: 17

1 Zadání

Otestovat fotokatalytickou aktivitu dodaných vzorků z hlediska jejich schopnosti odbourávat polutanty ze vzduchu. Dodaný nátěr FN2 byl aplikován na betonové kvádříky o rozměru 10x5 cm (tloušťka 2 cm). Aplikace byla provedena pomocí malířského válečku a to ve dvou vrstvách, kdy druhá vrstva nátěru byla nanesena po 24 hodinách od aplikace první vrstvy.

Nanesené vzorky byly podrobeny testování dle následujících standardních ISO metod:

a) odbourávání NOx: ISO 22197-1

b) odbourávání acetaldehydu: ISO 22197-2

c) odbourávání formaldehydu: ISO 22197-4

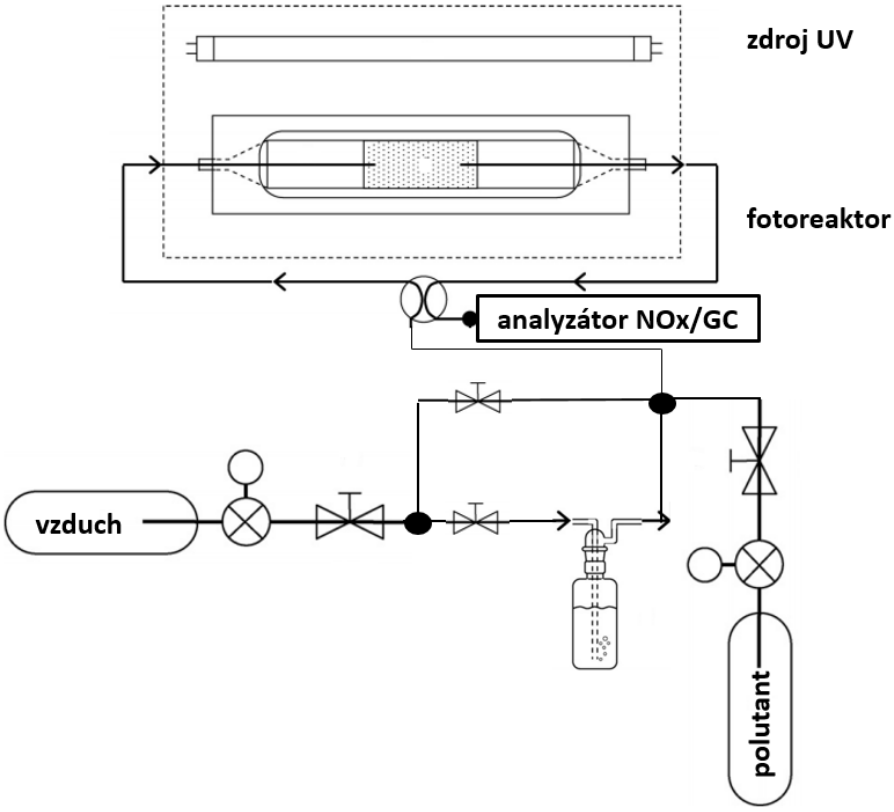
d) odbourávání toluenu: ISO 22197-3

2 Použitá metodika

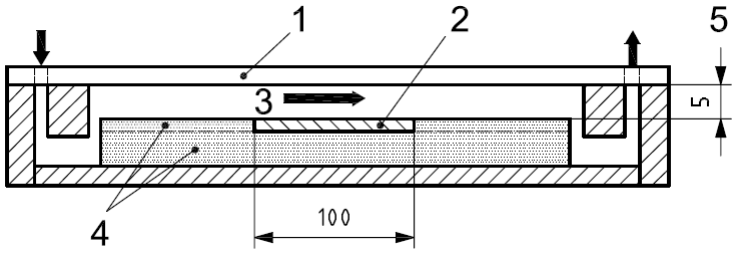
2.1 Experimentální aparatura

Pokusná aparatura pro testování fotokatalytické aktivity dle standardů ISO je schematicky znázorněna na Obr.2.1. Hlavní části aparatury jsou shodné v případě všech užitých testů, rozdíl je ve výstupní analýze. V případě organických polutantů je analýza prováděna pomocí plynové chromatografie, v případě stanovení úbytku NOx pomocí chemiluminiscenčního analyzátoru.

Společné prvky obou aparatur tvoří příprava zvlhčeného vzduchu, kde je proud vzduchu veden z tlakové láhve přes hmotnostní průtokoměr a rozdělen na dvě větvě, z nichž jedna větev je vedena přes promývací baňku naplněnou destilovanou vodou. Požadovaná vlhkost vzduchu (50%) je provedena nastavením rozdílných průtoků vzduchu ve vlhké a suché větvi pomocí jehlových ventilů. Proud modelového polutantu (NO, toluen, formaldehyd, acetaldehyd) je veden přes hmotnostní průtokoměr a je smíšen se zvlhčeným vzduchem pro dosažení požadované počáteční koncentrace (1 ppm v případě NO a formaldehydu, resp. 5 ppm v případě toluenu a acetaldehydu). Poté je proud plynu veden pomocí vícecestného ventilu mimo reaktor na tzv. by pass, přičemž druhá poloha ventilu umožňuje zavedení proudu plynu do reaktoru. Z reaktoru je část plynu odváděna do digestoře a část je vedena na analýzu pomocí plynové chromatografie (toluen, formaldehyd, acetaldehyd) či chemiluminiscenčního analyzátoru (NOx). Vlastní schéma fotoreaktoru je znázorněno na Obr. 2.2.



2.1: Schéma experimentální aparatury pro stanovení fotokatalytické aktivity dle ISO 22197



2.2: Schéma experimentálního fotoreaktoru (1 krycí sklo, testovací vzorek, 4 distanční podložky, 5 mezera mezi testovaným substrátem a krycím sklem 5 mm.

2.2 Pracovní postup

Na hmotnostních průtokoměrech jsou nastaveny požadované průtoky pro dosažení vstupní koncentrace modelového polutantu. Jehlovými ventily je nastaven takový průtok suchého resp. vlhkého vzduchu pro dosažení vlhkosti 50%. Před vlastním experimentem byly vzorky předaktivovány UV zářením po dobu 24 hodin (2x zářivka Eiko, emisní maximum 351 nm, intenzita UV A záření 3

mW/cm^2). Před vlastním fotokatalytickým experimentem byla změnou vzdálenosti od zdroje nastavena požadovaná intenzita UV záření 1 mW/cm^2 (zdroj záření: 2x zářivka Eiko. emisní maximum 351 nm). V první fázi byl plyn veden mimo reaktor (na tzv. by pass) do získání ustálené počáteční koncentrace. Reaktor byl zakryt hliníkovou folií z důvodu zamezení průniku UV záření a ventilem byl přívod plynu zaveden do reaktoru. Z důvodu adsorpce polutantu dochází k snížení výstupní koncentrace modelového polutantu. Experiment je v tomto uspořádání veden 30 minut pro obnovení počáteční vstupní koncentrace. Pokud po 30 minutách je výstupní koncentrace polutantu nižší než 90% hodnoty počáteční koncentrace, je v adsorpčním experimentu pokračováno do té doby, než je dosaženo 90%-ní hodnoty vstupní koncentrace polutantu. Po fázi adsorpce je započat vlastní fotokatalytický experiment odkrytím hliníkové fólie. V tomto uspořádání probíhá experiment po dobu 3 hodin (degradace toluenu, formaldehydu a acetaldehydu) resp. 5 hodin v případě degradace NOx. V případě degradace toluenu acetaldehydu a formaldehydu je fotokatalytická aktivita kvantifikována množstvím zdegradovaného polutantu v poslední hodině testu. V případě degradace NOx je fotokatalytická aktivita vyjádřena množstvím odbouraného NOx během fotokatalytického experimentu. Podmínky jednotlivých testů dle metodiky ISO jsou sumarizovány v Tab. 2.3.

Norma	ISO 22197-1	ISO 22197-2	ISO 22197-3	ISO 22197-4
polutant	NO	acetaldehyd	toluen	formaldehyd
koncentrace polutantu (ppm)	1	5	5	1
celkový průtok plynu (dm^3/min)	3	1	0,5	3
čas vlastního fotokatalytického experimentu (hod.)	5	3	3	3
Intenzita záření (mW/cm^2)	1	1	1	1
Vyhodnocení fotokatalytické aktivity	množství odbouraného NOx v průběhu testu	množství zdegradovaného acetaldehydu v poslední hodině testu	množství zdegradovaného toluenu v poslední hodině testu	množství zdegradovaného formaldehydu v poslední hodině testu

2.3: Souhrn parametrů standardních testů ISO

2.3 Výpočty

2.3.1 Odbourávání NOx

Množství zdegradovaného NOx se vypočte dle vztahu (1), kde

n_{NOx} množství zdegradovaného NOx (mikromol)

n_{ads} množství naadsorbovaného NOx (mikromol)

n_{NO} množství zdegradovaného NO (mikromol)

n_{NO2} množství vzniklého NO_2 (mikromol)

n_{des} množství desorbovaného NOx (mikromol)

$$n_{NOx} = n_{ads} + n_{NO} - n_{NO2} - n_{des} \quad (1)$$

množství adsorbovaného NOx (n_{ads}) se vypočte dle vztahu (2), kde

ϕ_{NOi} vstupní koncentrace NO (ppm)

ϕ_{NO} výstupní koncentrace NO za reaktorem (ppm)

ϕ_{NO2} výstupní koncentrace NO_2 za reaktorem (ppm)

f celkový průtok plynu (dm^3/min)

$$n_{ads} = \frac{f}{22{,}4}\left(\int (\phi_{NOi} - \phi_{NO)}dt - \int \phi_{NO2}dt\right) \quad (2)$$

množství desorbovaného NOx (n_{des}) se spočte dle vztahu (3), kde:

ϕ_{NO} výstupní koncentrace NO za reaktorem (ppm)

ϕ_{NO2} výstupní koncentrace NO_2 za reaktorem (ppm)

f celkový průtok plynu (dm^3/min)

$$n_{des} = \frac{f}{22{,}4}\left(\int \phi_{NO}dt + \int \phi_{NO2}dt\right) \quad (3)$$

Počet stran: 17

množství odbouraného NO (n_{NO}) se vypočte dle vztahu (4), kde

ϕ_{NOi} počáteční koncentrace NO (ppm)

ϕ_{NO} výstupní koncentrace NO za reaktorem (ppm)

f celkový průtok plynu (dm^3/min)

$$n_{NO} = \frac{f}{22,4}\left(\int (\phi_{NOi} - \phi_{NO)} dt\right) \quad (4)$$

Množství vzniklého NO_2 (n_{NO2}) se vypočte dle vztahu (5), kde:

$$n_{NO2} = \frac{f}{22,4}\left(\int \phi_{NO2} dt\right) \quad (5)$$

ϕ_{NO2} výstupní koncentrace NO_2 za reaktorem (ppm)

f celkový průtok plynu (dm^3/min)

2.3.2 Odbourávání acetaldehydu

Množství zdegradovaného acetaldehydu v mikromolech v poslední hodině testu (n_A) je vypočteno dle vztahu (6), kde:

R_A představuje konverzi acetaldehydu (vypočtená dle vztahu (7) (%)

ϕ_{A0} počáteční koncentrace formaldehydu (ppm)

ϕ_A koncentrace formaldehydu na výstupu z reaktoru (ppm)

f celkový průtok plynu v dm^3/min při standardních podmínkách (dm^3/min)

$$n_A = R_A \frac{\phi_{A0}\, f \cdot 1,016 \cdot 60}{100 \cdot 22,4} \quad (6)$$

Počet stran: 17

$$R_A = 100 \cdot \frac{\phi_{A0} - \phi}{\phi_{A0}}$$

(7)

Pro případ, že by konverze acetaldehydu R_A byla nižší než 5%, či vyšší než 95% se výsledek označuje s dovětkem konverze nižší než 5% resp. konverze nad 95%.

2.3.3 Odbourávání formaldehydu

Množství zdegradovaného acetaldehydu v mikromolech v poslední hodině testu (n_F) je vypočteno dle vztahu (8), kde:

R_F	představuje konverzi formaldehydu (vypočtenou dle vztahu (9)) (%)
ϕ_{F0}	počáteční koncentrace formaldehydu (ppm)
ϕ_F	koncentrace formaldehydu na výstupu z reaktoru (ppm)
f	celkový průtok plynu v dm^3/min při standardních podmínkách (dm^3/min)

$$n_F = R_F \frac{\phi_{F0}\, f \cdot 1{,}016 \cdot 60}{100 \cdot 22{,}4}$$

(8)

$$R_F = 100 \cdot \frac{\phi_{F0} - \phi}{\phi_{F0}}$$

(9)

Pro případ konverze formaldehydu nižší než 5% se výsledek uvádí s dovětkem konverze nižší než 5% a množství zdegradovaného formaldehydu se vypočte dle vztahu (10). Naopak pro případ konverze vyšší než 95% se výsledek uvádí s dovětkem konverze vyšší než 95% a množství odbouraného formaldehydu se vypočte dle vztahu (11).

$$n_F = 0{,}136\phi_{F0} \quad f$$

(10)

$$n_F = 2{,}585\phi_{F0} \quad f$$

(11)

2.3.4 Odbourávání toluenu

Množství zdegradovaného toluenu v mikromolech v poslední hodině testu (n_T) je vypočten dle vztahu (12), kde:

R_T	představuje konverzi toluenu (vypočtenou dle vztahu (13)) (%)
ϕ_{T0}	počáteční koncentrace toluenu (ppm)
ϕ_T	koncentrace toluenu na výstupu z reaktoru (ppm)
f	celkový průtok plynu v dm^3/min při standardních podmínkách (dm^3/min)

$$n_T = R_T \frac{\phi_{T0}\, f \cdot 1{,}016 \cdot 60}{100 \cdot 22{,}4} \qquad (12)$$

$$R_T = 100 \cdot \frac{\phi_{T0} - \phi}{\phi_{T0}} \qquad (13)$$

Pro případ, že je konverze toluenu nižší než 5%, či naopak vyšší než 95% se výsledek označuje s dovětkem konverze nižší než 5%, resp. vyšší než 95%.

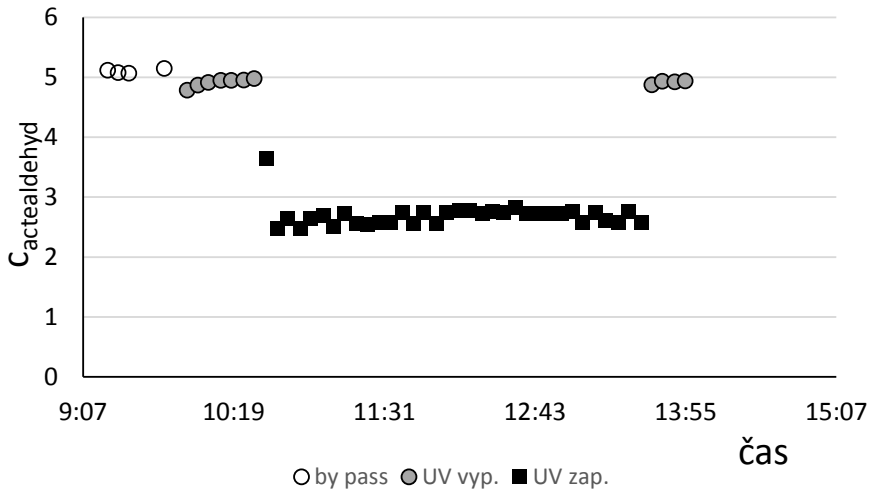
3 Výsledky a diskuze.

3.1 Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání acetaldehydu (ISO 22197-2)

datum testu:	1. září 2016
teplota laboratoře (°C)	24°C
relativní vlhkost lab.(%)	37
Počátek experimentu	9:19
Reaktor tma	9:57
UV zap.	10:35
UV vyp.	13:34

3.1: Podmínky testu

Počet stran: 17



3.2: Průběh fotokatalytického experimentu odbourávání acetaldehydu

Průběh fotokatalytického experimentu je znázorněn na grafu 3.2. Na grafu je znatelný pokles koncentrace po započetí ozařovací fáze experimentu, kdy dochází k poklesu z počáteční hodnoty 5 ppm na hodnotu 2,7. Odbourávání probíhá s konverzí 46% a množství odbouraného acetaldehydu v poslední hodině testu činí 6,2 mikromol.

R_A	46%
n_A	6,2 mikromol

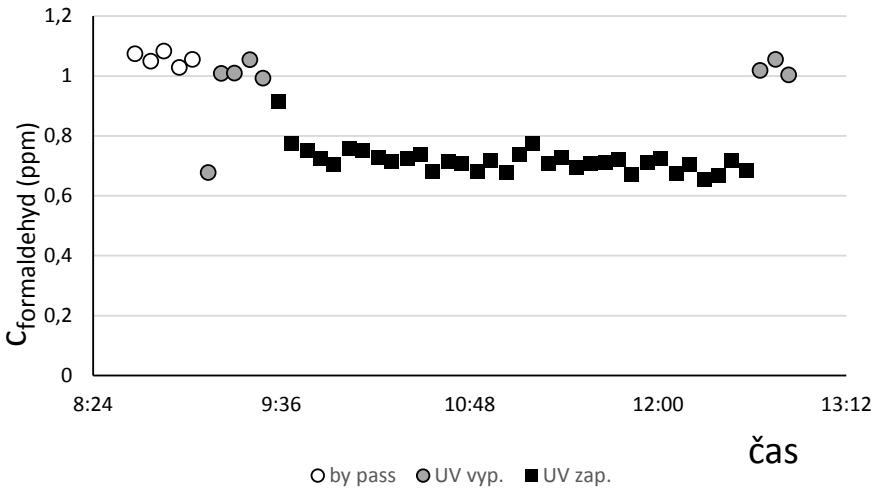
3.3: Výsledek testu odbourávání acetaldehydu

Počet stran: 17

3.2 Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání formaldehydu (ISO 22197-4)

datum testu:	31. srpen 2016
teplota laboratoře (°C)	22,5°C
relativní vlhkost lab.(%)	31
Počátek experimentu	8:40
Reaktor tma	9:08
UV zap.	9:35
UV vyp.	12:39

3.4: Podmínky testu neexponovaného vzorku



3.5: Průběh fotokatalytického experimentu odbourávání formaldehydu

Na Obr. 3.5 je znázorněn průběh experimentu odbourávání formaldehydu. Z výsledku je zřejmé, že po započetí ozařování vzorku dochází k úbytku formaldehydu 31% čemuž odpovídá množství odbouraného formaldehydu 2,6 mikromol v poslední hodině testu.

R_F	31%
n_F	2,6 mikromol

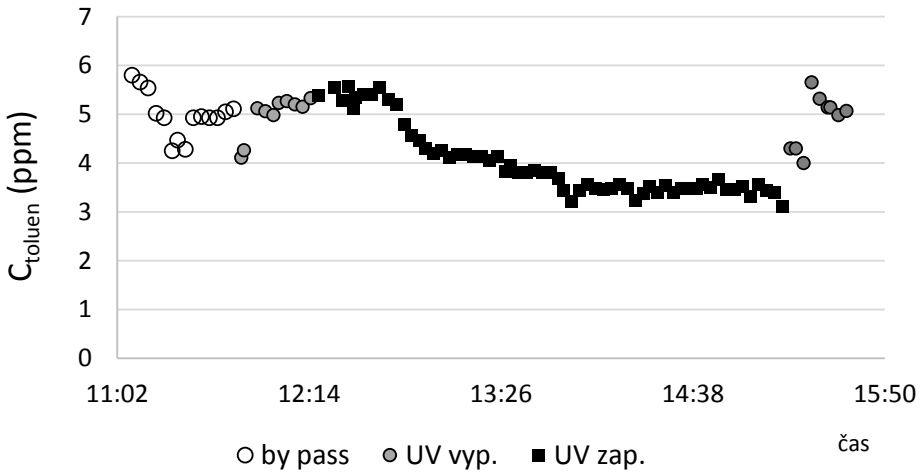
3.6:Výsledky testu odbourávání formaldehydu

3.3 Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání toluenu (ISO 22197-3)

Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání toluenu bylo realizováno na pracovišti Ústavu anorganické technologie VŠCHT Praha. Aparatura byla sestavena dle schématu na Obr. 2.1.

datum testu:	2.9.2016
teplota laboratoře (°C)	24,8
relativní vlhkost lab.(%)	40
Počátek experimentu	11:08
Reaktor tma	11:49
UV zap.	12:18
UV vyp.	15:12

3.7: Podmínky testu



3.8: Průběh fotokatalytického experimentu odbourávání toluenu

Průběh fotokatalytického experimentu v případě toluenu je zaznamenán na Obr. 3.8. Odbourávání toluenu probíhá s konverzí 34%, čemuž odpovídá odbourané množství toluenu 2,4 mikromol v poslední hodině testu.

R_T	34%
n_T	2,4 mikromol

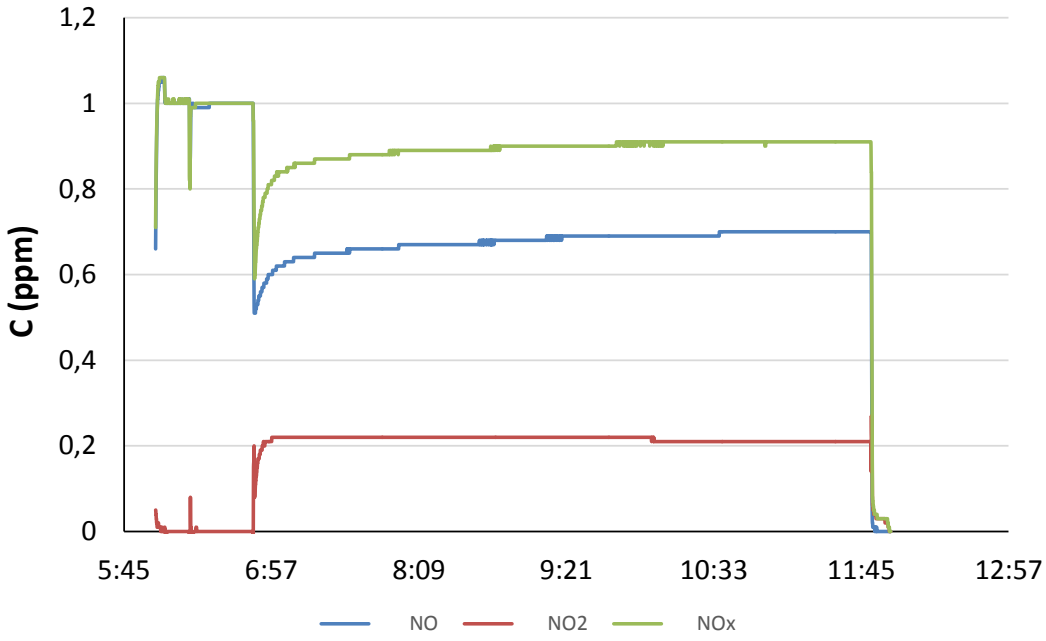
3.9: Výsledek odbourávání toluenu

Počet stran: 17

3.4 Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání NOx (ISO 22197-1)

datum testu:	6.9 2016
teplota laboratoře (°C)	23
relativní vlhkost lab.(%)	39
Počátek experimentu	6:01
Reaktor tma	6:17
UV zap.	6:48
UV vyp.	11:50

3.10:Podmínky testu odbourávání NOx



3.11:Průběh fotokatalytického experimentu odbourávání NOx

n_{ads}	0,06 mikromol
n_{des}	0,09 mikromol
n_{NO}	32 mikromol
n_{NO2}	21 mikromol
n_{NOx}	11 mikromol

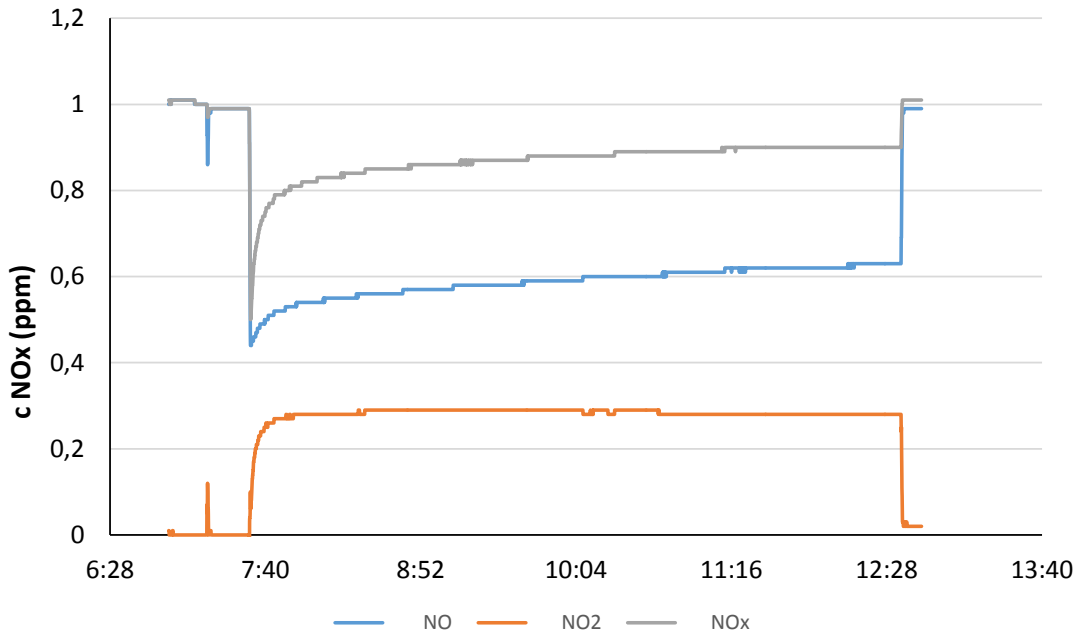
3.12: Výsledky testu odbourávání NOx

Počet stran: 17

V následujícím případě byl užit vzorek vrstvou nátěru FN2, který byl v předchozí fázi testován pomocí odbourávání acetaldehydu a formaldehydu. Na rozdíl od předchozího experimentu 3.11,(kde byl po skončení testu vypnut přívod kalibračního plynu s cílem posouzení množství NOx desorbovaného ze vzorku), byl v tomto případě po skončení experimentu vypnut zdroj UV záření.

datum testu:	5.9. 2016
teplota laboratoře (°C)	24
relativní vlhkost lab.(%)	40
Počátek experimentu	6:56
Reaktor tma	7:13
UV zap.	7:33
UV vyp.	12:35

3.13: Podmínky testu u vzorku, který byl již testován na acetaldehyd a formaldehyd



3.14: Průběh fotokatalytického experimentu u vzorku, který byl již testován na formaldehyd a acetaldehyd

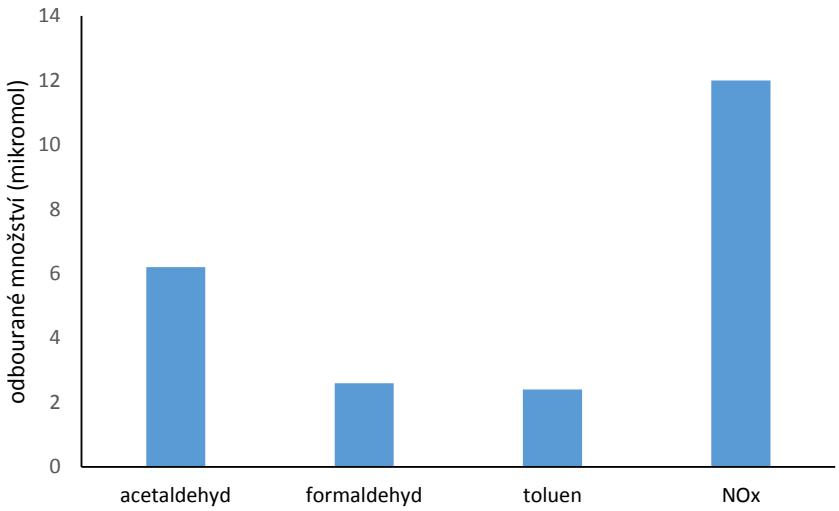
n_{ads}	0,1 mikromol
n_{des}	-
n_{NO}	39
n_{NO2}	27
n_{NOx}	12

3.15: Výsledky testu odbourávání NOx u vzorku, který byl testován na formaldehyd a acetaldehyd

Při porovnání průběhu fotokatalytických experimentů (grafy 3.11 resp. 3.14) je patrný velmi podobný průběh fotokatalytického experimentu. Plyne, že provedení testů fotokatalytické aktivity pomocí

formaldehydu a acetaldehydu výrazně neovlivňuje aktivitu vzorku, výsledné množství odbouraného NOx je velmi podobné 11 resp. 12 mikromol (viz Tab. 3.12 resp. Tab. 3.15).

3.5 Porovnání množství odbouraných polutantů u jednotlivých metod



3.16: Porovnání odbouraného množství polutantů u jednotlivých metod

Na Obr. 3.16 je znázorněno porovnání množství odbouraných polutantů u jednotlivých metod stanovení fotokatalytické aktivity. Je možno konstatovat, že nanesený vzorek FN2 vykazuje schopnost fotokatalyticky odbourávat acetaldehyd, formaldehyd, toluen a NOx. Odbourané se liší dle užitých ISO metod. V případě organických polutantů se pro výpočet uvažují průměrné hodnoty koncentrace v poslední hodině testu, zatímco v případě NOx je pro výpočet užita rozdíl integrálních hodnot koncentrací NO a NO_2 během pětihodinového experimentu. Z tohoto důvodu je množství odbouraného NOx vyšší v porovnání s organickými polutanty.

4 Závěry

Dodané vzorky byly otestovány pomocí standardních ISO metod z hlediska jejich schopnosti odbourávat polutanty ze vzduchu. Lze konstatovat, že nátěr FN2 je schopen odbourávat všechny testované polutanty a to jak organické (formaldehyd, acetaldehyd, toluen) tak i NOx.

Vzorek otestovaný pomocí formaldehydu a acetaldehydu byl opětovně testován pomocí NOx. Bylo zjištěno, že testovaný vzorek vykazuje stejnou fotokatalytickou aktivitu jako vzorek čerstvě nanesený, který nebyl testován pomocí organických polutantů.

Z výše uvedených poznatků plyne praktické využití testovaného nátěru FN2 pro odbourávání polutantů ze vzduchu, a to zejména při aplikaci na velkých plochách jako jsou např. povrchy budov.