

# REAKCE VÁPENATÝCH A HOŘEČNATÝCH MATERIÁLŮ PŘI VYSOKOTEPLNÍM ODSIŘOVÁNÍ SPALIN A ENERGETICKÉHO PLYNU

MILOSLAV HARTMAN, KAREL SVOBODA,  
OTAKAR TRNKA a VÁCLAV VESELÝ

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,  
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6  
e-mail: hartman@icpf.cas.cz

Došlo dne 26.XI.2001

Klíčová slova: oxid vápenatý, karbonát vápenatý, oxid siřičitý, sirovodík, odsiřování spalin a energetického plynu

## Obsah

1. Úvod
2. Reakční mechanismy
3. Rovnovážné disociační tenze
4. Fyzikální změny tuhého reaktantu vyvolané reakcemi
5. Reakční rychlosti
6. Nakládání s tuhými reakčními produkty
7. Závěr

## 1. Úvod

Prakticky žádný z průmyslových energetických procesů využívajících uhlí se neobejde bez operací separujících z plynné fáze alespoň některé z nežádoucích složek, jako jsou sloučeniny síry ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , COS), sloučeniny dusíku ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), prach, alkálie, těžké kovy aj. Pro česká uhlí je charakteristický značný obsah síry, jenž se nejčastěji pohybuje mezi 1 a 2 hm.%. Zatímco pyritickou, příp. markazitovou síru je možno z uhlí před jeho dalším zpracováním odstranit (např. flotací nebo odstředováním), organickou síru (thiofeny, arylsulfidy aj.) z organické matrice fyzikálně separovat nelze<sup>1</sup>.

Spalování a zplyňování tuhých paliv a biomasy jsou mnohosložkové a víceetapové procesy, v nichž se vedle dominantních reakcí mezi fází tuhou a fází plynou uplatňují také reakce homogenní, zejména v plynné fázi<sup>2</sup>. Chemismy spalování a zplyňování nejsou v zásadě odlišné, liší se především rozsahem dílčích pochodů. V uhlí přítomné anorganické složky jako  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aj. zůstávají při obou procesech v tuhých zbytcích (popel, popílek). Plynným produktem spalování (hoření) jsou spaliny či spalné plyny, plynným produktem zplynění je energetický (generátorový, palivový, uhelný) plyn. Základní rozdíl mezi oběma procesy spočívá v rozdílném stechiometrickém poměru kyslíku (vzduchu) ke spalitelným látkám v nástřiku (palivu) přiváděném do kontaktní jednotky. Zatímco při zplyňování v přítomnosti vodní páry se tento poměr pohybuje kolem 0,4–0,5, pro účinné spalování se používá stechiometrický přebytek vzduchu ko-

lem 1,15–1,20. Chemické charakteristiky vzniklých plynů jsou tedy nutně velmi rozdílné a jsou uvedeny v tabulce I.

Vlastnosti obou plynných fází jsou vedle složení dále ovlivňovány jejich fyzikálním stavem, tedy zejména teplotou, tlakem a rychlostí proudění. Zvláště při vysoké teplotě a zvýšeném tlaku představují spaliny účinné oxidační prostředí (či reaktant), energetický plyn je prostředím (nebo reaktantem) silně redukčním.

Obě hlavní sirmé součiny,  $\text{SO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ , patří mezi nejzávažnější škodliviny. Velmi škodlivě působí na živou i neživou hmotu a nemohou být emitovány do atmosféry. Je to zejména sirovodík, který je zvláště odpudivý vzhledem ke své vysoké toxicitě i nepříjemnému zápachu. Sirovodík je jen slabě kyselé a je méně reaktivní než oxid siřičitý. Sulfid karbonylu (COS), také přítomný v generátorovém plynu, vykazuje podobné vlastnosti jako sirovodík.

Oxid siřičitý je velmi reaktivní plyn s oxidačně-redukčními vlastnostmi. Akumuluje se v rostlinných tkáních a brání syntéze chlorofylu. Charakteristický je i jeho ostrý dráždivý zápach.

Postupů k odstraňování oxidu siřičitého ze spalin je značný počet. V uplynulých několika letech byla v České republice úspěšně uvedena do provozu řada kotlů s cirkulační fluidní vrstvou vytvořenou hlavně popelem, do které se přivádí též jemně mletý vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ) nebo dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). Tento proces jednoduchým způsobem kombinuje spalování s odsiřováním v jedné operaci.

Snahy o zvýšení energetické účinnosti elektráren vedou ke zplyňování paliva a k nutnému odsíření generátorového plynu při vysoké teplotě. Srovnáním potenciálních sorbentů  $\text{H}_2\text{S}$  a COS jsme se již zabývali dříve a čtenáře odkazujeme na tuto studii<sup>1</sup>.

Mimořádné postavení mezi odsiřovacími aditivami nebo sorbenty zaujímají vápnickové materiály na bázi vápence nebo do-

Tabulka I  
Typické složení spalin a energetického plynu z běžného uhlí<sup>1</sup>

| Složka           | Spaliny<br>[obj.%]     | Energetický plyn <sup>a</sup><br>[obj.%] |
|------------------|------------------------|--|
| Kyslík           | 4–5                    | –  |
| Dusík            | 73–77                  | 35–37                                    |
| Oxid uhličitý    | 10–12                  | 2  |
| Vodní pára       | 8–10                   | 4  |
| Oxid uhelnatý    | –                      | 31                                       |
| Vodík            | –                      | 26                                       |
| Methan           | –                      | 0,1                                      |
| Oxid siřičitý    | 0,1–0,3                | –  |
| Oxid sírový      | (2–6)·10 <sup>-3</sup> | –  |
| Sirovodík        | –                      | 0,8                                      |
| Sulfid karbonylu | –                      | 0,02                                     |

<sup>a</sup> Zplyňování vzduchem v přítomnosti vodní páry při 1200 °C a 2 MPa

lomitou jako prekurzoru. Vykazují dostatečnou afinitu k sirmým sloučeninám a jsou účinné jak za redukčních (sulfidace), tak i za oxidačních podmínek (sulfatace). Navíc jsou snadno dostupné, nejsou drahé a dobře odolávají působení vysokých teplot.

Tato práce srovnává základní fyzikálně-chemické a inženýrské aspekty separace  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{S}$  prostřednictvím oxidu vápenatého. Studie vznikla na základě dlouhodobého výzkumu v Akademii věd ČR.

## 2. Reakční mechanismy

Separace  $\text{SO}_2$  ze spalin vápennými aditivy je založena na úhrnné reakci



$$\Delta H^\circ(298) = -502,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ukazuje se, že dochází nejprve k sorpci (fixaci)  $\text{SO}_2$



$$\Delta H^\circ(298) = -227,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

a potom k následné rychlé oxidaci sulfitu na sulfát



$$\Delta H^\circ(298) = -274,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Při teplotách vyšších než  $600^\circ\text{C}$  je reakčním produktem výlučně sulfát vápenatý. Tento je ve vodě velmi málo rozpustný ( $2,09 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  při  $20^\circ\text{C}$ ) a vůči jiným látkám je relativně inertní.

Analogicky k reakci (1) probíhá sulfatace oxidu jiného kovu alkalických zemin – hořčíku:



$$\Delta H^\circ(298) = -379,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

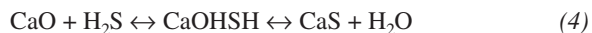
Jak bude pojednáno dále, je rozkladná tenze sulfátu hořečnatého při dané teplotě značně vyšší než rozkladná tenze sulfátu vápenatého. Sulfát hořečnatý je dobře rozpustný ve vodě a nachází uplatnění i jako hnojivo.

Při sulfidaci oxidu vápenatého dochází k náhradě kyslíkových iontů ionty sulfidovými:



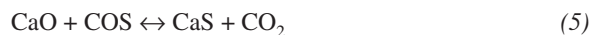
$$\Delta H^\circ(298) = -59,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Reakční schéma (Allen a Hayhurst<sup>3</sup>) předpokládá dva reakční kroky:



Jak je uvedeno výše, standardní reakční enthalpie sulfidace oxidu vápenatého je téměř o řád menší než  $\Delta H^\circ(298)$  sulfatace. Sulfid vápenatý je ve vodě sice nerozpustný ( $0,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  při  $20^\circ\text{C}$ ), ale po stránce chemické není příliš stabilní sloučeninou. Má tendenci hydrolyzovat a působením vzdušné vlhkosti v přítomnosti oxidu uhličitého se i při nízkých teplotách zvolna rozkládá a uvolňuje sirovodík.

Podobně jako sirovodík reaguje s  $\text{CaO}$  také sulfid karbo-nylu (cit.<sup>4</sup>):



$$\Delta H^\circ(298) = -93,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Sulfid hořečnatý je natolik nestálý, že  $\text{MgO}$  jako sorbent (aditivum) pro separaci  $\text{H}_2\text{S}$  nepřipadá v úvahu<sup>5</sup>.

Vzhledem ke složkám přítomným v odsiřovaném plynu (viz tabulka I) je zřejmé, že v závislosti na reakčních podmínkách (teplota, tlak a složení plynné fáze) mohou vedle odsiřovacích reakcí (1)–(5) probíhat i reakce jiné. Zejména při nižších teplotách a zvýšeném tlaku může oxid vápenatý (příp. oxid hořečnatý) reagovat také s oxidem uhličitým, s vodní parou nebo tuhý produkt může obsahovat i  $\text{CaSO}_3$ . Tyto reakce mohou konkurovat hlavním odsiřovacím reakcím nebo mohou tyto klíčové reakce významně brzdit.

Naše poznatky<sup>6</sup> indikují, že za normálního tlaku se při teplotách nižších než  $230\text{--}240^\circ\text{C}$  přednostně sorbuje vodní pára. Její množství vázané na  $\text{CaO}$  se s rostoucí teplotou zmenšuje až k nule při  $380^\circ\text{C}$ . Karbonatační reakce je významná v širokém oboru nižších teplot. Její rozsah je maximální při teplotách kolem  $500^\circ\text{C}$  a s dále rostoucí teplotou rozsah tvorby karbonátu vápenatého rychle klesá.

Teplota v kotlích spalujících uhlí v atmosférické cirkulační fluidní vrstvě se pohybuje kolem  $850^\circ\text{C}$ . Při takové teplotě se jemně mletý vápenec uváděný do vrstvy kalcinuje téměř okamžitě a tvoří se pouze sulfát vápenatý. Optimální pracovní podmínky pro efektivní zplyňování a odsiřování generátorového plynu jsou dosud předmětem úvah a výzkumů. Jako výhodné se ukazují procesy realizované za zvýšeného tlaku (kolem 2 MPa) a teploty kolem  $900^\circ\text{C}$ . V některých případech může být vliv oxidu uhličitého, a to jak na rozklad matečného karbonátu, tak i na odsiřovací reakce významný.

## 3. Rovnovážné disociační tenze

Praktické zkušenosti ukazují, že nezbytnou podmínkou pro účinné odsiřování je, aby veškeré vápenaté aditivum bylo z karbonátové formy převedeno na  $\text{CaO}$ :



$$\Delta H^\circ(298) = +178,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

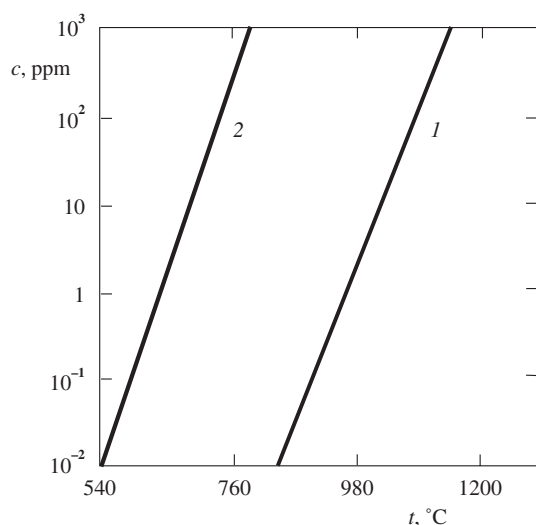
Regrese experimentálních dat vede k jednoduchému vztahu pro rovnovážnou tenzi oxidu uhličitého nad  $\text{CaO}$  (cit.<sup>7</sup>)

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -20\,007,43 / T + 21,68602 \quad (7)$$

Za kalcinační teplotu je obvykle považována teplota, při které je rovnovážná disociační tenze  $\text{CO}_2$  právě rovna parciálnímu tlaku oxidu uhličitého v odsiřovaném plynu. Je zřejmé, že k tomu, aby se v systému vyskytoval  $\text{CaO}$  a nikoliv  $\text{CaCO}_3$ , musí být pracovní teploty vyšší než teplota kalcinační.

Jednoduché vztahy pro výpočet nejen rozkladných tlaků, ale i standardních enthalpií pro termické rozklady sulfátů, sulfitů, karbonátů a hydroxidů vápníku a hořčíku lze nalézt v našich dřívějších člácích<sup>8,9</sup>, a nejsou zde proto uvedeny. Ukazuje se, že asi 5–10 % z celkového množství oxidů síry přítomných v reálných spalinách se vyskytuje ve formě  $\text{SO}_3$  (cit.<sup>9</sup>).

Na obrázku 1 jsou znázorněny teplotní závislosti vypočtených rovnovážných koncentrací  $\text{SO}_2$  ve spalinách s 3,5 %



Obr. 1. Vypočtené rovnovážné koncentrace  $c$   $\text{SO}_2$  ve spalínách s 3,5 %  $\text{O}_2$  v kontaktu s  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$  jako funkce teploty<sup>8</sup>; 1 – reakce (1), 2 – reakce (2),  $P = 101,3$  kPa

kyslíku nad  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$ . Standardní enthalpie reakcí (1) a (2) jsou veliké, a rovnovážné čáry jsou tedy strmé. Je vidět, že afinita mezi  $\text{CaO}$  a  $\text{SO}_2$  je v oxidačním prostředí spalin velmi vysoká. Ještě při  $980^\circ\text{C}$  činí rovnovážná koncentrace  $\text{SO}_2$  pouze 2 ppm. Při obvyklé pracovní teplotě kotlů s cirkulující fluidní vrstvou kolem  $850^\circ\text{C}$  je rovnovážná koncentrace již na úrovni  $10^{-2}$  ppm, kdy se přítomnost oxidu siřičitého již zjišťuje obtížně.

Afinita  $\text{MgO}$  k oxidu siřičitému je podstatně menší, než je tomu u oxidu vápenatého. Ve spalínách obsahujících 0,2 obj.%  $\text{SO}_2$ , se na  $\text{MgO}$  prakticky žádný  $\text{SO}_2$  neváže již při  $820$ – $830^\circ\text{C}$ . Za těchto podmínek je tedy hořčnatá složka dolomitických aditiv při separaci  $\text{SO}_2$  neúčinná.

Je známo, že více než 95 % síry přítomné v generátorovém plynu se vyskytuje ve formě  $\text{H}_2\text{S}$ , zbytek je přítomen hlavně jako  $\text{COS}$ . Na generátorový plyn lze potom pohlížet jako na pseudobinární směs  $\text{H}_2\text{S}$  a složek inertních vůči  $\text{CaO}$ . Sirovodík se váže na  $\text{CaO}$  podle jednoduché reakce (3), jejíž rovnovážný stav lze určit ze vztahu

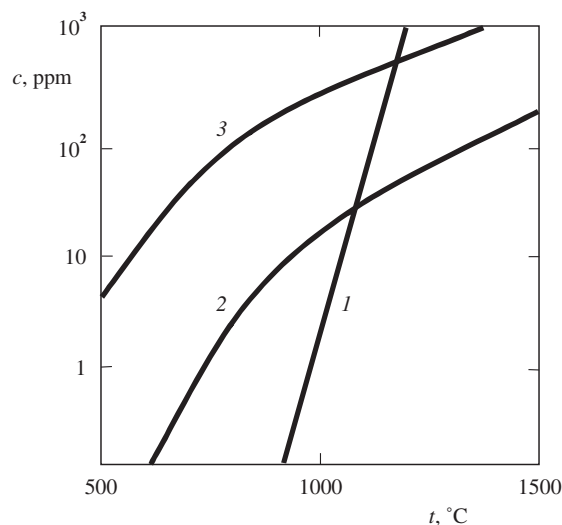
$$y_{\text{H}_2\text{S}} = y_{\text{H}_2\text{O}} / \exp(7258,68 / T + 0,10338) \quad (8)$$

odvozeného na základě termochemických dat Barina<sup>10</sup>. V generátorovém plynu je významně zastoupen oxid uhličitý a k eliminaci jeho vlivu na reakci (3) je nutné, aby teplota systému byla vyšší, než je teplota kalcinační, tj.

$$T > 20\,007,43 / (21,68602 - \ln P_{\text{CO}_2}) \quad (9)$$

Je účelné, aby teplota systému byla jen o málo vyšší, než je kalcinační teplota daná parciálním tlakem oxidu uhličitého.

Jak je zřejmé z reakce (3) a rovnice (8), je rovnovážná koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  nepříznivě ovlivňována obsahem vodní páry v systému. Předpokládáme-li reakci při celkovém tlaku 2 MPa v plynu s  $y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{CO}_2} = 0,05$ , kalcinační teplota potom činí  $898^\circ\text{C}$ . Za těchto podmínek je rovnovážná koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  91,8 ppm, což odpovídá stupni odsíření 0,989 (vztaženo



Obr. 2. Srovnání vypočtených rovnovážných koncentrací  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  a  $\text{SO}_2$  v kontaktu s  $\text{CaO}$  (cit.<sup>5</sup>); 1 – reakce (1),  $y_{\text{O}_2} = 0,035$ ; 2 – reakce (5),  $y_{\text{CO}_2} = 0,10$ ; 3 – reakce (3),  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,10$ ,  $P = 101,3$  kPa

k  $y_{\text{H}_2\text{S}} = 0,008$ ; viz tabulka I). Tato (teoretická) hodnota odsíření se sice zdá být příznivá, ale rovnovážná (zbytková) koncentrace je vzhledem k toxicitě a zápachu  $\text{H}_2\text{S}$  poměrně vysoká.

Vypočtené rovnovážné koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  a  $\text{SO}_2$  v kontaktu s  $\text{CaO}$  v energetickém a spalném plynu jsou při různých teplotách porovnány na obr. 2. Je patrné, že rovnováhy sulfidačních reakcí v redukčním prostředí nejsou tak příznivé, jako je rovnováha reakcí sulfatačních v prostředí oxidačním. V důsledku značně nižší reakční enthalpie sulfidace jsou sulfidační rovnováhy mnohem méně citlivé na teplotu, než je tomu u sulfatace:

$$d \ln K(T) / d(1/T) = -\Delta H^0(T) / R \quad (10)$$

#### 4. Fyzikální změny tuhého reaktantu vyvolané reakcemi

Pro nekatalytické reakční systémy plyn–tuhá látka je charakteristická jejich mnohotvárnost a relativní neprozkoumanost. V důsledku změn zejména tuhého reaktantu s postupem reakce jsou tyto soustavy neustálené, což znesnadňuje jejich zkoumání.

Kalcinace (tepelný rozklad) jemně zrnitého  $\text{CaCO}_3$  probíhá rychle již při teplotách o málo vyšších, než je teplota kalcinační – viz (9). Uvolňováním  $\text{CO}_2$  klesá hmotnost částice a vytváří se pórovitá matrice  $\text{CaO}$ . K nežádoucímu smršťování nebo slinování částic dochází teprve při  $1100$ – $1200^\circ\text{C}$ , což jsou teploty pro fluidní spalování a odsířování příliš vysoké. Pro částice čistého  $\text{CaCO}_3$  lze pokles její relativní hmotnosti a nárůst pórovitosti původně nepórovitého materiálu v průběhu kalcinace jednoduše popsat:

$$w_{\text{rel}} = 1 - \left( M_{\text{CO}_2} / M_{\text{CaCO}_3} \right) X_C \quad (11)$$

Tabulka II  
Měrné hmotnosti<sup>13</sup> a molární objemy vápenatých a hořečnatých sloučenin

| Sloučenina        | Měrná hmotnost [g.cm <sup>-3</sup> ] | Molární objem [cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ] |
|-------------------|--------------------------------------|---|
| CaCO <sub>3</sub> | 2,71                                 | 36,93   |
| CaO               | 3,315                                | 16,92   |
| CaSO <sub>4</sub> | 2,96 <sup>a</sup>                    | 45,99 <sup>a</sup>                                  |
|                   | 2,61 <sup>b</sup>                    | 52,16 <sup>b</sup>                                  |
| CaS               | 2,50                                 | 28,86   |
| MgCO <sub>3</sub> | 2,958                                | 28,50   |
| MgO               | 3,58                                 | 11,26   |
| MgSO <sub>4</sub> | 2,66                                 | 45,25   |

<sup>a</sup> Rhombický nebo monoklinický CaSO<sub>4</sub>, <sup>b</sup> hexagonální nebo triklinický CaSO<sub>4</sub>

$$e_c = \left[ (V_{\text{CaCO}_3} - V_{\text{CaO}}) / V_{\text{CaCO}_3} \right] X_C \quad (12)$$

Vztahy obecnější, než je rovnice (12) pro pórovité karbonátové materiály s proměnlivým obsahem CaCO<sub>3</sub>, lze nalézt v našich dřívějších pracích<sup>11,12</sup>. Molární objemy složek jsou uvedeny v tabulce II a změny  $w_{\text{rel}}$  a  $e_c$  s konverzí karbonátu vápenatého na oxid jsou znázorněny na obrázcích 3 a 4.

V průběhu odsířovacích reakcí dochází k růstu hmotnosti i objemu tuhé fáze, a v důsledku toho se pórovité matrice CaO a MgO postupně vyplňují reakčními produkty. Tyto změny lze jednoduše popsat následujícími rovnicemi:

Reakce (1) – sulfatace CaO:

$$w_{\text{rel}} = (M_{\text{CaO}} + M_{\text{SO}_3} X_S) / M_{\text{CaCO}_3} \quad (13)$$

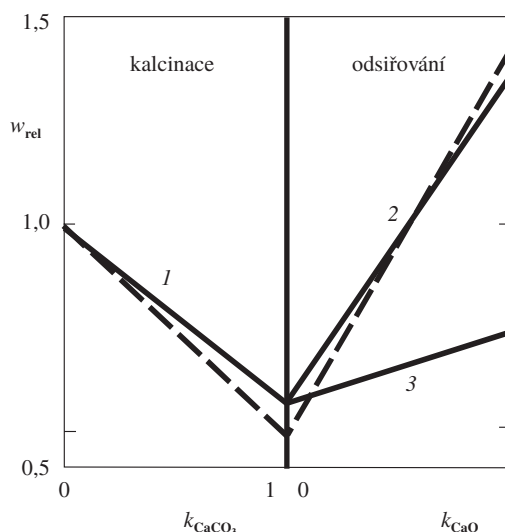
$$e_x = 1 - \left[ V_{\text{CaO}} + (V_{\text{CaSO}_4} - V_{\text{CaO}}) X_S \right] / V_{\text{CaCO}_3} \quad (14)$$

Reakce (3) – sulfidace CaO:

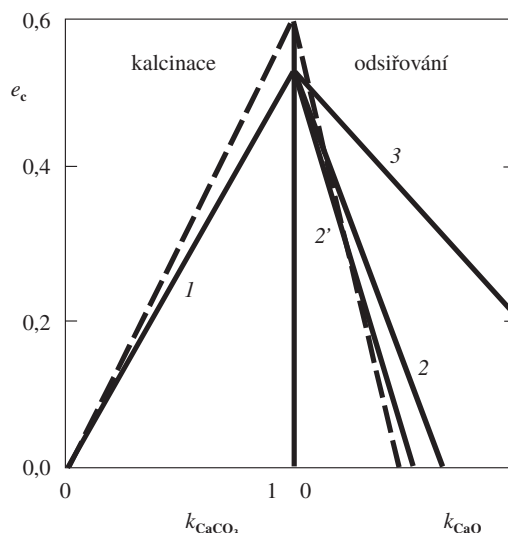
$$w_{\text{rel}} = \left[ M_{\text{CaO}} + (M_{\text{H}_2\text{S}} - M_{\text{H}_2\text{O}}) X_S \right] / M_{\text{CaCO}_3} \quad (15)$$

$$e_x = 1 - \left[ V_{\text{CaO}} + (V_{\text{CaS}} - V_{\text{CaO}}) X_S \right] / V_{\text{CaCO}_3} \quad (16)$$

Obecnější tvary rovnic (14) a (16) byly odvozeny a experimentálně ověřeny v dřívějších pracích autorů (cit.<sup>11,12,14</sup>). Lineární vztahy (13)–(16) jsou znázorněny na obrázcích 3 a 4. Je z nich patrné, že změny tuhé fáze (částic) vyvolané sulfatací jsou značně odlišné od změn způsobených sulfidací. Relativní hmotnost tuhé fáze roste s konverzí CaO při sulfataci téměř pětkrát rychleji ( $M_{\text{SO}_3} / (M_{\text{H}_2\text{S}} - M_{\text{H}_2\text{O}}) = 4,983$ ), než je tomu u sulfidace. Také objem tuhé fáze se v průběhu sulfatace zvětšuje s rostoucí konverzí 2,435× či 2,951× ( $(V_{\text{CaSO}_4} - V_{\text{CaO}}) / (V_{\text{CaS}} - V_{\text{CaO}})$ ) – podle krystalové modifikace vznikajícího



Obr. 3. Změny relativní hmotnosti  $w_{\text{rel}}$  tuhé částice vyvolané reakcemi; 1 – kalcinace CaCO<sub>3</sub>, reakce (6), 2 – následná sulfatace CaO, reakce (1), 3 – následná sulfidace CaO, reakce (3); přerušované čáry označují kalcinaci MgCO<sub>3</sub> a následnou sulfataci MgO



Obr. 4. Změny pórovitosti  $e_c$  tuhé částice vyvolané reakcemi; 1 – kalcinace CaCO<sub>3</sub>, reakce (6); 2 a 2' – následné sulfatace CaO, reakce (1) za vzniku různých modifikací CaSO<sub>4</sub>, 3 – následná sulfidace CaO, reakce (3). Přerušované čáry se vztahují ke kalcinaci MgCO<sub>3</sub> a následné sulfataci MgO

CaSO<sub>4</sub> – větší rychlostí než při sulfidaci. V důsledku rychle rostoucího objemu reakčního produktu se původně pórovitá částice CaO ( $e_c = 0,5420$ ) stává zcela neporézní ( $e_x = 0$ ) dříve, než stačí na sulfát zreagovat ( $X_S = (V_{\text{CaCO}_3} - V_{\text{CaO}}) / (V_{\text{CaSO}_4} - V_{\text{CaO}}) = 0,5679$  nebo 0,6884. Jiná situace je u reakce sulfidace: reagující částice CaO zůstává pórovitá ( $e_x = (V_{\text{CaCO}_3} - V_{\text{CaS}}) / V_{\text{CaCO}_3} = 0,2186$ ) i při úplné přeměně na sulfid ( $X_S = 1$ ).

Dosud nebylo jednoznačně zjištěno, která ze čtyř možných krystalových modifikací CaSO<sub>4</sub> při vysokoteplotní sulfataci vzniká. Máme za to, že pravděpodobnější jsou modifikace

s větší měrnou hmotností, tedy s menším molárním objemem ( $V_{\text{CaSO}_4} = 45,99 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Jak je patrné z obrázků 3 a 4, hmotnostní a objemové změny provázející kalcinaci  $\text{MgCO}_3$  a následnou sulfataci  $\text{MgO}$  jsou ještě výraznější, než je tomu u systémů s vápníkem.

Je zřejmé, že čím rychleji roste objem či vrstva reakčního produktu na nezreagovaném  $\text{CaO}$ , tím rychleji se zvětšují difúzní odpory brzdící transport plynných složek k reakční zóně<sup>15,16</sup>. V důsledku nárůstu těchto bariér úhrnná (efektivní) rychlost odsiřovací reakce nutně velmi rychle klesá až k prakticky nevýznamným hodnotám. Pro vápencovou aditivní metodu k odsiřování spalin provozovanou při vysokých teplotách jsou charakteristické nižší dosahované konverze, a tedy vyšší spotřeby aditiva. Dosavadní výzkumné práce na sulfidaci  $\text{CaO}$  ukazují, že není problémem docílit vysokých konverzí na  $\text{CaS}$ .

## 5. Reakční rychlosti

Celková rychlost heterogenních reakcí (1), (3) a (6) je ovlivňována celou řadou faktorů, které je možno rozdělit do tří základních skupin: 1) charakteristika tuhého reaktantu: vlastnosti matečného karbonátu (např. velikost krystalů, pórovitost a chemické složení), texturální vlastnosti  $\text{CaO}$  jako měrný povrch, distribuce velikostí pórů a pórovitost, velikost částic a stupeň jejich přeměny na tuhý produkt, 2) chemické složení plynné fáze: koncentrace  $\text{SO}_2 / \text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , příp.  $\text{O}_2$ , 3) procesní podmínky: teplota, tlak a rychlost proudění plynné fáze.

Variabilita vápencových hornin je velice široká, není tedy překvapující, že i jejich účinnost v odsiřovacích procesech je velmi kolísavá. Jako velmi účinná odsiřovací aditiva se jeví jemnozrnné a pórovitě vápenaté materiály<sup>17–19</sup>.

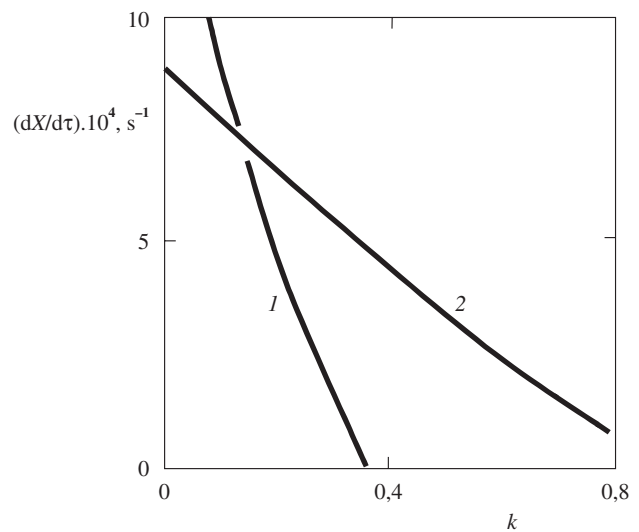
Na obrázku 5 je porovnán průběh vysokoteplotní sulfatace a sulfidace drobných částic oxidu vápenatého, připravených z velmi čistého a jemně krystalického vápence. Je patrné, že za podobných podmínek je počáteční rychlost sulfatace zřetelně vyšší než rychlost sulfidace. V důsledku rychlého nárůstu transportních bariér tvořených reakčním produktem však sulfatační rychlost velmi rychle klesá. Sulfatace se prakticky zastavuje dříve, než většina  $\text{CaO}$  stačí zreagovat.

Na rozdíl od sulfatace klesá rychlost sulfidace s rostoucí konverzí jen zvolna. Je prakticky významná i při poměrně vysokých konverzích. V tomto ohledu je nepřehlédnutelná skutečnost, že reagující částice ( $\text{CaO} + \text{CaS}$ ) zůstává pórovitou ( $e_x = 0,22$ ) i při dosažení úplné konverze na sulfid (viz obrázek 4). Naproti tomu částice sulfatovaná ( $\text{CaO} + \text{CaSO}_4$ ) se stává nepórovitou již při konverzích 0,57–0,69.

Je to zejména kinetika sulfidačních reakcí  $\text{CaO}$  a  $\text{CaCO}_3$ , která je v současné době předmětem výzkumného zájmu (např. cit.<sup>20–23</sup>). Poznatky i v tak významných kinetických charakteristikách, jako jsou reakční řady nebo aktivační energie, se však velmi liší.

## 6. Nakládání s tuhými reakčními produkty

Jak již bylo uvedeno dříve, při vysokoteplotní sulfataci vápnickových materiálů je jediným tuhým produktem  $\text{CaSO}_4$ . Protože je tento sulfát málo rozpustný a po chemické stránce



Obr. 5. Závislost reakční rychlosti  $dX/dt$  na konverzi  $k$  oxidu vápenatého; 1 – sulfatace, reakce (1), 2 – sulfidace, reakce (3); velikost částic 0,5 mm, teplota 850 °C, koncentrace  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  0,4 obj.% (cit.<sup>14,16</sup>)

téměř inertní, může být a také je ukládán na skládky. V praxi se vždy vyskytuje ve směsi s popelem nebo popílčkem a jeho skládkování přece jen zcela bez problémů není. Ve směsi je vždy přítomen významný podíl nezreagovaného  $\text{CaO}$ , a ten může v nežádoucí míře alkalizovat povrchové vody. Často uváděné záměry využít tuhých zbytků z fluidního spalování a odsiřování ve stavební výrobě se příliš nerealizují. Zajímavou a málo známou skutečností je, že ve zreagovaném vápenatém aditivu z fluidních kotlů je, i přes celkově oxidační podmínky procesu, jistým podílem zastoupen i  $\text{CaS}$ .

Sulfid vápenatý je nestálou látkou, a pro skládkování je proto nevhodný. Sulfidované aditivum je možno stabilizovat oxidačním procesem produkujícím inertní  $\text{CaSO}_4$ :



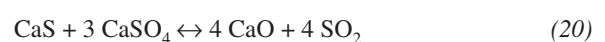
Problémem této reakce jsou nízké konverze, neboť objem pórů se u částic  $\text{CaS}$  zcela vyplní reakčním produktem dříve, než je dosaženo poloviční přeměny na  $\text{CaSO}_4$  ( $X_{\text{SS}} = (V_{\text{CC}} - V_{\text{CaS}}) / (V_{\text{CS}} - V_{\text{CaS}}) = 0,4712$  nebo 0,3465 podle modifikace  $\text{CaSO}_4$ , když  $e_x = 0$ )

$$e_x = 1 - [V_{\text{CaS}} + (V_{\text{CaSO}_4} - V_{\text{CaS}}) X_{\text{SS}}] / V_{\text{CaCO}_3} \quad (18)$$

V závislosti na teplotě a koncentraci kyslíku se vedle reakce (17) může více či méně uplatnit také reakce

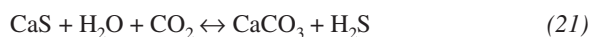


a při teplotách vyšších než 900–950 °C případně i reakce mezi dvěma tuhými sloučeninami



Snahy vyvinout pro sulfidované vápencové nebo dolomitové aditivum regenerační proces<sup>24,25</sup> založený na reakci





při teplotách kolem 650 °C nebyly úspěšné. Koncentrace H<sub>2</sub>S v plynu opouštějícím regenerační jednotku byla příliš nízká (2–3 %) a během regenerace docházelo ke drobení a oteru tuhých částic.

Jiný, zatím jen uvažovaný regenerační postup<sup>26</sup>, zahrnuje oxidaci CaS oxidem siřičitým



regenerační reakci (20) a tvorbu SO<sub>2</sub>



Finálním produktem tohoto navrženého procesu je elementární síra.

## 7. Závěr

Za podmínek spalování v cirkulační fluidní vrstvě (850–900 °C, 4–5 % O<sub>2</sub>) jsou při odsířování oxidem vápenatým (sulfatace CaO) rovnovážné koncentrace SO<sub>2</sub> prakticky zanedbatelné. Rovnováhy při sulfidační reakci oxidu vápenatého takto příznivé nejsou. Rovnovážný stav je inherentně – a nepříznivě – ovlivňován přítomností vodní páry. Teplota sulfidační reakce CaO by měla být jen o málo vyšší, než je kalcinační teplota CaCO<sub>3</sub>, která je dána parciálním tlakem oxidu uhličitého přítomného v odsířovaném plynu.

Za srovnatelných podmínek je v počátečních stádiích sulfatace částic CaO rychlejší než jejich sulfidace. V důsledku velkého molárního objemu reakčního produktu sulfatace (CaSO<sub>4</sub>) se póry CaO rychle vyplňují tuhou fází. Reakční rychlost velmi rychle klesá až k zanedbatelným hodnotám, aniž se dosáhne vysoké konverze. Molární objem CaS je značně menší, a proto při sulfidaci CaO k tomuto nežádoucímu jevu nedochází.

Sulfát vápenatý je málo rozpustná a vcelku inertní sloučenina, kterou je možno deponovat na skládky; jisté problémy může vyvolávat nezreagovaný CaO přítomný v sulfatovaných částicích.

Sulfid vápenatý není stabilní, prakticky významné je jeho sulfatační pražení. Regenerace CaS je obtížná a provozní řešení této operace dosud chybí.

## Seznam symbolů

|                          |  |
|--------------------------|--|
| $dX/d\tau$               | reakční rychlost, s <sup>-1</sup>                                      |
| $\Delta H^0$             | standardní reakční enthalpie, J.mol <sup>-1</sup>                      |
| $e_c$                    | pórovitost (porozita) kalcinované částice                              |
| $e_x$                    | pórovitost (porozita) sulfatované nebo sulfidované částice             |
| $K$                      | rovnovážná konstanta reakce  |
| $M_{\text{CO}_2}$        | molární hmotnost oxidu uhličitého (= 44,010), g.mol <sup>-1</sup>      |
| $M_{\text{CaCO}_3}$      | molární hmotnost karbonátu vápenatého (= 100,087), g.mol <sup>-1</sup> |
| $M_{\text{H}_2\text{S}}$ | molární hmotnost sirovodíku (= 34,082), g.mol <sup>-1</sup>            |
| $M_{\text{H}_2\text{O}}$ | molární hmotnost vody (= 18,015), g.mol <sup>-1</sup>                  |

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| $M_{\text{SO}_2}$              | molární hmotnost oxidu sírového (= 80,064), g.mol <sup>-1</sup>        |
| $P$                            | tlak, kPa  |
| $P_{\text{CO}_2}$              | parciální tlak CO <sub>2</sub> , kPa                                   |
| $R$                            | plynová konstanta, J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>                |
| $t$                            | teplota, °C  |
| $T$                            | termodynamická teplota, K  |
| $V_{\text{CaO}}$               | molární objem oxidu vápenatého, cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>     |
| $V_{\text{CaCO}_3}$            | molární objem karbonátu vápenatého, cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> |
| $V_{\text{CaS}}$               | molární objem sulfidu vápenatého, cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>   |
| $V_{\text{CaSO}_4}$            | molární objem sulfátu vápenatého, cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>   |
| $w_0$                          | počáteční hmotnost částice karbonátu, g                                |
| $w_{\text{rel}} = w(\tau)/w_0$ | relativní hmotnost reagující částice                                   |
| $w(\tau)$                      | aktuální hmotnost reagující částice, g                                 |
| $X_C$                          | konverze karbonátu vápenatého na oxid                                  |
| $X_S$                          | konverze oxidu vápenatého na sulfát nebo sulfid                        |
| $X_{\text{SS}}$                | konverze sulfidu vápenatého na sulfát vápenatý                         |
| $y_{\text{CO}_2}$              | molární zlomek oxidu uhličitého  |
| $y_{\text{H}_2\text{O}}$       | molární zlomek vodní páry  |
| $y_{\text{H}_2\text{S}}$       | molární zlomek sirovodíku  |
| $y_{\text{O}_2}$               | molární zlomek kyslíku   |

## Řecké symboly

$\tau$  čas, s

*Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury AV ČR (granty č. 4072711 a 4072801).*

## LITERATURA

- Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Veselý V.: Chem. Listy 93, 315 (1999).
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Veselý V.: Chem. Listy 93, 99 (1999).
- Allen D., Hayhurst A. N.: *Proceedings of 23<sup>rd</sup> Symp. on Combustion*, str. 935. The Combust. Inst., London 1990.
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O.: Chem. Pap. 54, 302 (2000).
- Hartman M., Trnka O., Svoboda K.: Acta Montana IRSM AS CR, Ser. B. 9 (5), 112 (1999).
- Hartman M., Trnka O.: AIChE J. 39, 615 (1993).
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 157 (1999).
- Hartman M., Trnka O., Veselý V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 1885 (1993).
- Hartman M., Martinovský A.: Chem. Eng. Commun. 111, 149 (1992).
- Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances* (Platzki G., ed.), 3. vyd. VCH, Weinheim 1995.
- Hartman M., Coughlin R. W.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 13, 248 (1974).
- Hartman M., Pata J., Coughlin R. W.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, 411 (1978).
- Weast R. C.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 49. vyd. The Chemical Rubber Co., Cleveland 1968.

14. Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Čermák J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2351 (2001).
15. Hartman M., Coughlin R. W.: *AIChE J.* 22, 490 (1976).
16. Hartman M., Hejna J., Beran Z.: *Chem. Eng. Sci.* 34, 475 (1979).
17. Hartman M., Pata J.: *Chem. Prum.* 27, 230 (1977).
18. Hartman M., Pata J.: *Int. Chem. Eng.* 18, 712 (1978).
19. Borgwardt R. H., Harvey R. D.: *Environ. Sci. Technol.* 6, 350 (1972).
20. Heesink A. B. M., Brilman D. W. F., van Swaaij W. P. M.: *AIChE J.* 44, 1657 (1998).
21. Agnihotri R., Chauk S. S., Mahuli S. K., Fan L.-S.: *Chem. Eng. Sci.* 54, 3443 (1999).
22. Agnihotri R., Chauk S. S., Misro S. K., Fan L.-S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3802 (1999).
23. Chauk S. S., Agnihotri R., Jadhaw R. A., Misro S. K., Fan L.-S.: *AIChE J.* 46, 1157 (2000).
24. Sun C.C., O'Neill E. P., Keairns D. L.: *Thermochim. Acta* 26, 283 (1978).
25. Adánez J., Garcia-Labiano F., Abad A., de Diego L. F., Gayán P.: *Energy Fuels* 15, 85 (2001).
26. van der Ham A. G. J., Heesink A. B. M., Prins W., van Swaaij W. P. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 1487 (1996).

**M. Hartman, O. Trnka, K. Svoboda, and V. Veselý**  
(*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Reactions of Calcium and Magnesium Materials in High-Temperature Desulfurization of Flue and Fuel Gases**

Basic aspects are investigated of the use of limestone and dolomite in removing  $\text{SO}_2$  from flue gas and  $\text{H}_2\text{S}$  from coal gas at high temperatures. While  $\text{CaO}$  is capable of removing essentially all  $\text{SO}_2$  from the flue gas, this is not the case for removal of  $\text{H}_2\text{S}$  with  $\text{CaO}$  from coal gas because of equilibrium constraints under practical conditions.  $\text{MgO}$  is effective in sorbing  $\text{SO}_2$  at much lower temperatures than  $\text{CaO}$ . Unlike  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$  has a large molar volume and, consequently, a strong interparticle diffusion resistance develops very quickly in the course of sorption. As a result, the initially fast reaction rapidly slows down and only incomplete conversions of  $\text{CaO}$  to  $\text{CaSO}_4$  are attained. The sulfidation reaction of  $\text{CaO}$  is also rapid but, in contrast to sulfation, high conversions to  $\text{CaS}$  can be obtained. In contrast to  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$  is a stable and quite inert compound. The solid formed in the sulfidation must be stabilized before disposing, usually by oxidizing to  $\text{CaSO}_4$ , or regenerated. Neither of these processes is straightforward.

# AROMATICKÉ NITROSLOUČENINY: KONTAMINANTY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ A POTENCIÁLNÍ KARCINOGENY PRO ČLOVĚKA

MARIE STIBOROVÁ

*Katedra biochemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 40 Praha 2*  
*e-mail: stiborov@natur. cuni. cz*

Došlo dne 14.III.2002

Klíčová slova: aromatické nitroslooučeniny, polutanty, mechanismus působení, karcinogenese, aktivace a detoxikace karcinogenů

## Obsah

1. Úvod
2. Nitroaromáty a lidské zdraví
  - 2.1. Molekulární mechanismus karcinogenese
  - 2.2. Metabolická aktivace karcinogenních nitroaromátů
  - 2.3. Mechanismus působení karcinogenního 2-nitroanisolu
3. Závěr

## 1. Úvod

Aromatické nitroslooučeniny jsou významnou skupinou toxických a karcinogenních kontaminantů životního prostředí představující značný rizikový faktor pro zdraví lidské populace. Již od konce 70. let je zřejmé, že jsou přítomny ve všech složkách životního prostředí<sup>1-3</sup>. Nitroaromáty jsou významnou součástí výfukových plynů a vzdušných prachových částic, na jejichž povrch jsou adsorbovány<sup>1,4</sup>. Byly rovněž detegovány v říčních sedimentech<sup>1,5</sup>. Regionální znečištění těmito sloučeninami je spojeno s řadou procesů. Jejich obsah v životním prostředí vzrůstá především proto, že vznikají z oxidů dusíku produkovaných všemi vysokoteplotními procesy (spalování fosilních paliv, tepelná likvidace odpadů, zpracování kovů) a dalších vzdušných polutantů, polycyklických aromatických uhlovodíků<sup>6,7</sup>; ty provázejí silnou automobilovou dopravu. V ovzduší se vyskytují až v koncentracích 10<sup>2</sup> ng.m<sup>-3</sup>, tedy v koncentracích o několik řádů nižších než aromatické uhlovodíky. Lokální znečištění aromatickými nitroslooučeninami je vyvoláno především úniky z technologií jejich zpracování<sup>2</sup>. Přítomny jsou rovněž v cigaretovém kouři a vznikají i při úpravě některých potravin, např. masných výrobků grilování<sup>1,2</sup>. Nitrofurany a nitroimidazoly jsou používány jako léčiva<sup>8</sup>.

Aromatické nitroslooučeniny jsou někdy z hlediska vlivu na zdraví člověka považovány za jednotnou skupinu sloučenin. Jednotliví zástupci však vykazují speciální působení, které vyplývá z heterogenity jejich metabolismu a enzymů podílejících se na tomto procesu v organismech. Většina aro-

matických nitroslooučenin vykazuje mutagenní aktivitu v bakteriálních i savčích systémech a jsou karcinogeny vyvolávající nádorové procesy<sup>2,5</sup>. Cílovými orgány jsou především játra, plíce a prsní žlázy. Ačkoliv jejich podíl na vývoji nádorových procesů v lidském organismu nebyl dosud jednoznačně prokázán, epidemiologické studie u pacientů trpících nádorovým onemocněním prsu<sup>9</sup> a plic<sup>10,11</sup> naznačují potenciální podíl těchto sloučenin na etiologii onemocnění u obyvatelstva žijícího v prostředí jimi kontaminovaném<sup>9-12</sup>. Navíc pracovníci provozů chemického průmyslu vyrábějící a zpracovávající aromatické nitroslooučeniny a jejich redukční partnery (aromatické aminy) jsou též ohroženi nádorovým onemocněním močového měchýře, ledvin či močových cest obecně<sup>12-14</sup>.

## 2. Nitroaromáty a lidské zdraví

Za silně podezřelé z karcinogenity pro lidský organismus byly Národním toxikologickým programem USA označeny 2-nitroanisol, 1-nitropyren, 4-nitropyren, 1,6-dinitropyren, 1,8-dinitropyren, 6-nitrochrysen a nitrofen [(2,4-dichlorfenyl)(4-nitrofenyl)ether] (cit.<sup>15</sup>) (obr. 1). Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer, IARC) se sídlem v Lyonu uvádí ještě 2-nitrofluoren<sup>2</sup> (obr. 1). Z dalších fyziologicky účinných nitroaromátů je nutné zmínit rostlinné produkty aristolochové kyseliny a léčiva používaná v humánní a veterinární medicíně, nitrofurany a nitroimidazoly.

2-Nitroanisol (1-methoxy-2-nitrobenzen, obr. 1) je primárně používán jako prekurzor při výrobě *o*-anisidinu (2-methoxyanilinu) pro výrobu více než 100 různých azobarviv. Je rovněž používán ve farmaceutickém průmyslu jako meziprodukt při syntéze některých léčiv. Jeho toxické a karcinogenní účinky jsou detailně diskutovány v další části tohoto sdělení.

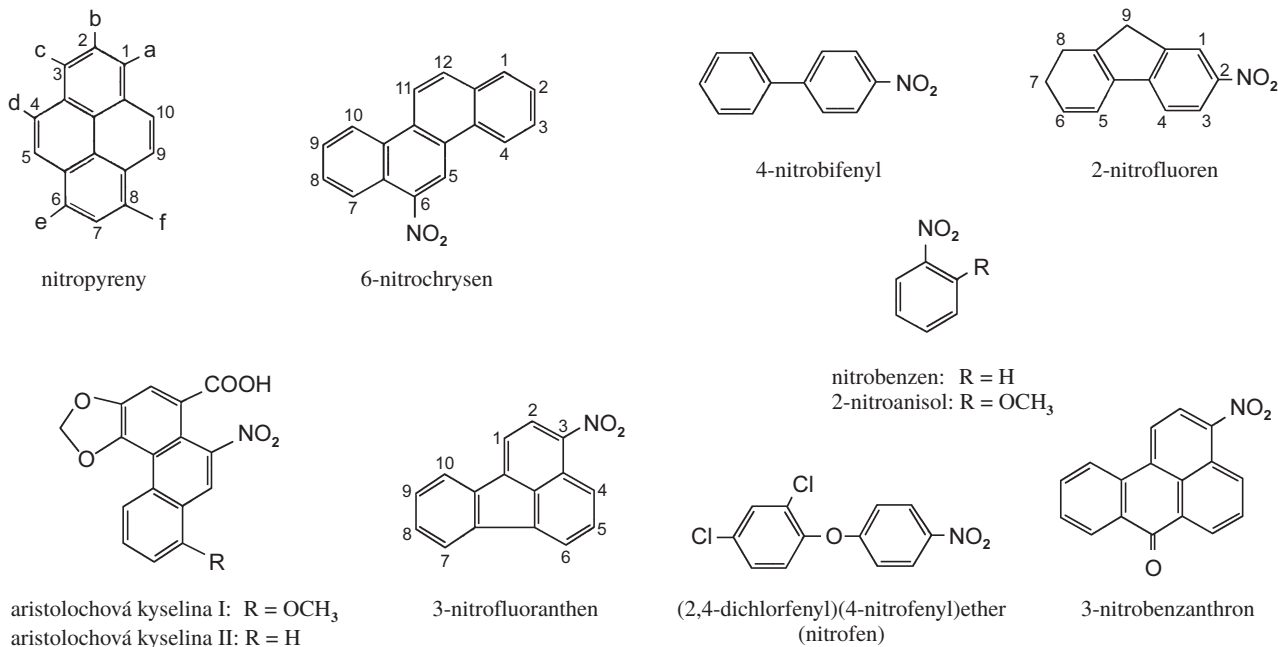
Nitropyreny jsou vzdušnými polutanty<sup>1,4</sup>. 1-Nitropyren je jednou z hlavních mutagenních komponent výfukových plynů, zatímco dinitropyreny (substituované v polohách 1,3, 1,6 a 1,8) jsou složkami minoritními<sup>1,4</sup>. Všechny mono- a dinitropyreny jsou pro experimentální zvířata karcinogenní<sup>9,13</sup>. Z těchto sloučenin jsou nejnebezpečnější 1-nitropyren, který je dokonce spojován s vývojem nádorového onemocnění (plicní nádory) v lidském organismu<sup>10,11</sup> a 6-nitrochrysen. Ten iniciuje v organismech experimentálních zvířat nádory plic, jater a prsních žláz<sup>16,17</sup>. Z dalších silně karcinogenních nitroaromátů je třeba zmínit 2-nitrofluoren (obr. 1), dinitrofluoreny (2,5, 2,7) a 9-oxoderiváty nitrofluorenů. Jsou mutagenní a karcinogenní pro hlodavce<sup>18-20</sup>.

3-Nitrobenzanthron (obr. 1) je nově objevenou sloučeninou znečišťující životní prostředí jako součást výfukových plynů<sup>21</sup>. Patří mezi nejsilnější dosud nalezené mutageny<sup>21-23</sup>. 4-Nitrobifenyl (obr. 1) a jeho redukční derivát, 4-aminobifenyl, jsou polutanty pracovního prostředí chemického průmyslu, které vyvolávají nádory močového měchýře<sup>24,25</sup>. Nitrofen (obr. 1) byl dlouhodobě používán jako kontaktní herbicid v ochraně kulturních plodin, jako jsou rýže, květák, brokolice,

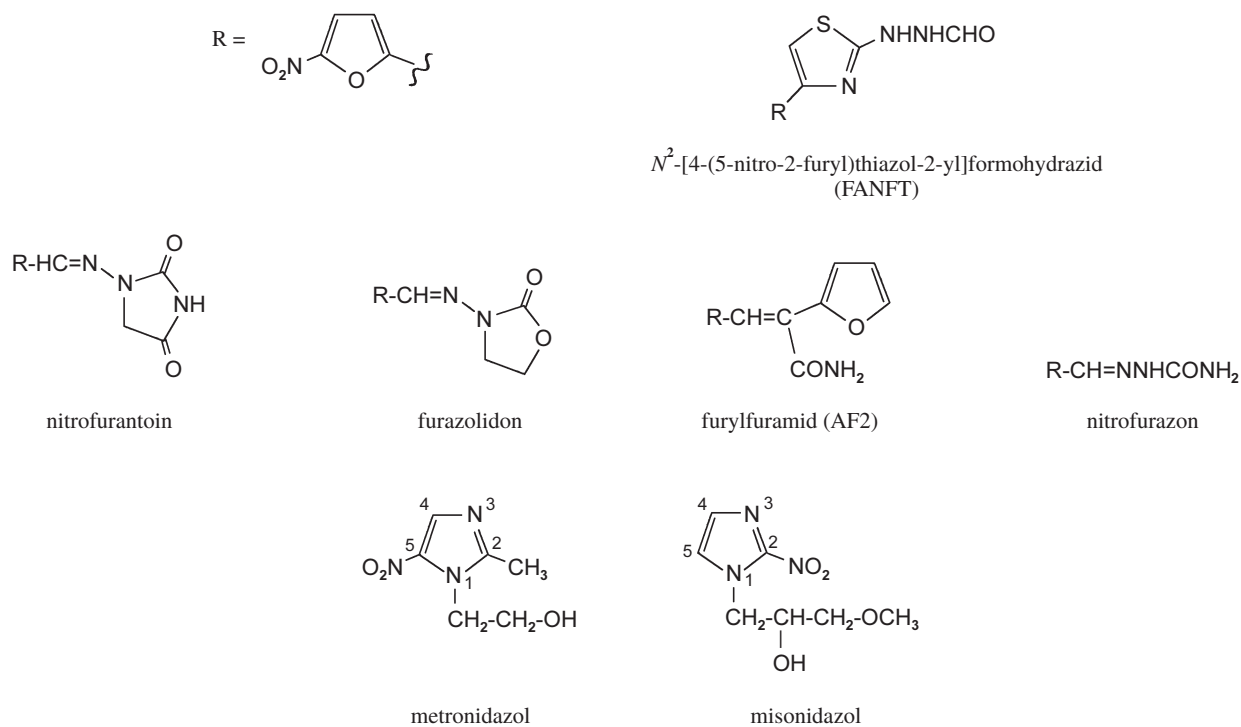


zelí, cibule, česnek a celer. Vzhledem k jeho hromadění v půdě, její kontaminaci a rovněž kontaminaci samotných zemědělských produktů a silným karcinogenním účinkům nitrofenů na experimentální zvířata bylo jeho používání zakázáno<sup>26,27</sup>.

Nitrofurany a nitroimidazoly (obr. 2) jsou používány v lidské a veterinární medicíně vzhledem ke svým antibakteriálním účinkům<sup>28</sup>. 5-Nitroimidazoly (např. metronidazol) jsou účinné proti *Trichomonas vaginalis* a jiným infekčním onemocněním



Obr. 1. **Struktura nitroaromátů rizikových pro lidský organismus**; pro nitropyreny: a je NO<sub>2</sub> a b–f jsou vodíky (H) pro 1-nitropyren, b je NO<sub>2</sub> a a–f jsou H pro 2-nitropyren, d je NO<sub>2</sub> a a–c, e a f jsou H pro 4-nitropyren, a a c jsou NO<sub>2</sub> a b a d–f jsou H pro 1,3-dinitropyren, a a e jsou NO<sub>2</sub> a b–d a f jsou H pro 1,6-dinitropyren, a a f jsou NO<sub>2</sub> a b–e jsou H pro 1,8-dinitropyren



Obr. 2. **Struktura nitrofuranů a nitroimidazolů**



ma molekulami DNA (intermolekulární zesítnění) i mezi DNA a proteinem<sup>49</sup>.

Z hlediska karcinogeneze je za nejzávažnější modifikaci DNA považována tvorba kovalentních aduktů. Více než 90 % sloučenin prokázanych jako karcinogeny pro člověka totiž iniciuje nádorové procesy právě kovalentními vazbami na DNA (cit.<sup>38,49</sup>). Ačkoliv většina aduktů je z DNA eliminována opravnými mechanismy, některé perzistentní adukty způsobují permanentní mutace ve výše uvedených důležitých genech kontrolujících růst a diferenciaci buněk. Výsledkem je aberantní buněčný vývoj a nádorové procesy<sup>42-44</sup> (obr. 3).

## 2.2. Metabolická aktivace karcinogenních nitroaromátů

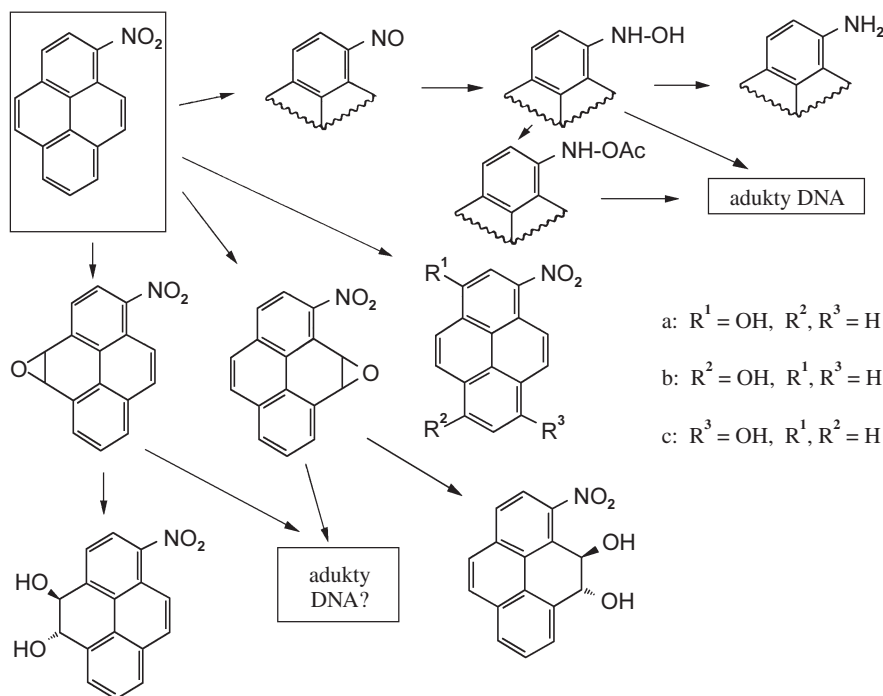
Základem pro karcinogenní působení sloučeniny je její dostatečná afinita k nukleofilním centrům v DNA a blízkost k cílovým molekulám. Většina karcinogenů pro to, aby mohla tvořit adukty s DNA, vyžaduje metabolickou aktivaci<sup>38,39</sup>. Z tzv. pro-karcinogenních forem jsou přeměňovány na formy reaktivní (ultimate carcinogens), které jsou silnými elektrofilními vlastními adukty s DNA (obr. 3).

Metabolická aktivace karcinogenů probíhá v průběhu jejich biotransformace v organismu. Je vedlejší, negativní cestou metabolismu, který je jinak nutný pro vyloučení karcinogenních sloučenin z organismu. Aktivace probíhá především oxidačními, popřípadě redukčními nebo hydrolytickými reakcemi v průběhu tzv. první fáze biotransformace karcinogenních látek. Druhá fáze biotransformace, konjugace s endogenními sloučeninami (např. kyselinou glukuronovou, glutathionem, aktivním sulfátem či acetátem), je ve většině případů fází detoxikační. Konjugace některých karcinogenů s aktivním sulfátem nebo acetátem je však rovněž reakcí aktivační (obr. 3).

Klíčovými místem metabolické aktivace aromatických ni-

trosloučenin je nitroskupina<sup>8,50-53</sup>. Její redukcí vzniká hydroxylamin, který je nestabilní a ochotně tvoří nitreniový ion, který buď sám či přeměněný na karbeniový ion reaguje s nukleofilními centry molekul DNA za tvorby aduktů<sup>51,54</sup>. Tvorbu nitreniového (následně i karbeniového iontu) zvyšuje konjugace hydroxylaminového derivátu s aktivním sulfátem nebo acetátem. Tyto konjugáty jsou totiž velmi nestabilní a rozpadají se na nitreniové ionty ochotněji než samotné hydroxylaminové deriváty<sup>50,51,54</sup>. K aktivaci nitroaromátů v některých případech také přispívá jejich oxidační metabolismus (tvorba epoxidů, obr. 4 a 5), avšak v mnohem menší míře než redukce<sup>8</sup>. Oxidace těchto sloučenin vede spíše k jejich detoxikaci. Jako příklad shrnující aktivaci nitroaromátů je na obrázku 4 uveden metabolismus 1-nitropyrenu. Cílovými místy pro kovalentní vazbu aktivovaných nitroaromátů v DNA jsou především purinové báze adenin a guanin<sup>8,50,51,54,55</sup>. Nitreniové a karbeniové ionty tvořené redukcí karcinogenních nitroaromátů jsou vázány především na exocyklickou aminoskupinu obou purinových bází. Dalším místem ataku je atom uhlíku v poloze 8 guaninových zbytků v DNA (cit.<sup>8,50,51,55</sup>, obr. 5).

Vývoj nádorových procesů vyvolaných nitroaromáty však nemusí vyplývat pouze z tvorby kovalentních aduktů cílových onkogenů či tumorových supresorových genů. Předpokládá se, že mohou působit i jako epigenetické karcinogeny, prostřednictvím iniciace radikálových procesů. Jejich výsledkem jsou hydroxylované deriváty purinových bází DNA, např. 8-hydroxyguanin. Pozorován byl i nárůst jednořetězových i dvouřetězových zlomů v DNA (cit.<sup>8</sup>). Shrnutí metabolické aktivace nejvýznamnějších nitroaromátů diskutovaných v tomto článku je uvedeno na obrázku 5. Všechny procesy aktivace nitroaromátů jsou v organismech zprostředkovány enzymově katalyzovanými reakcemi. Reduktasami aktivujícími nitroaromáty v organismech jsou především cytoplasmatické enzymy xanthinoxidasa, DT-diaforasa a aldehydoxidasa, dále



Obr. 4. Metabolismus 1-nitropyrenu



v cytogenetických testech, kdy pouze za vysokých koncentrací indukuje nepatrný nárůst chromosomových abrací a sesterských chromatidových výměn (sister chromatid exchange)<sup>61</sup>. Tyto výsledky, spolu se známým silným karcinogenním účinkem 2-nitroanisolu, vyvolávají otázku, jakým mechanismem se uvedená sloučenina uplatňuje v procesu karcinogeneze, zda je karcinogenem genotoxickým nebo epigenetickým a jaké fáze karcinogeneze (iniciační, promoční, progresní) se vlastně účastní.

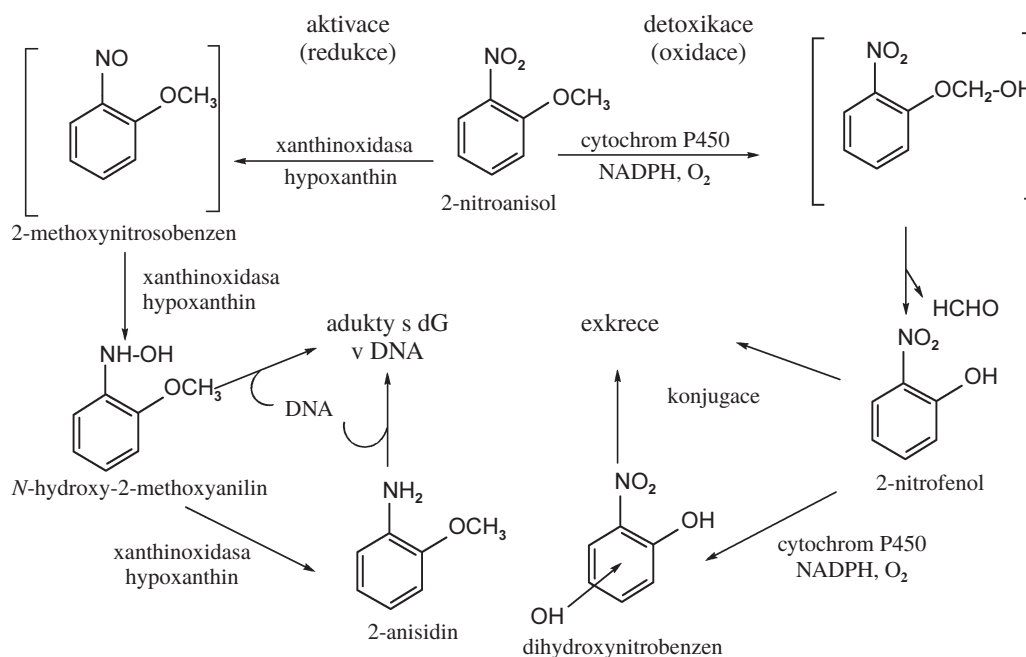
U požárníků pracujících na místě nehody, a tedy vystavených zvýšené koncentraci 2-nitroanisolu, byl pozorován nárůst jednořetězových a dvořetězových zlomů v DNA. Ten po třech měsících od nehody poklesl na normální hladinu, pravděpodobně díky opravným mechanismům poškozené DNA (cit.<sup>64</sup>). To mluví pro epigenetický charakter karcinogenu. Zda je 2-nitroanisol zodpovědný za tvorbu perzistentních kovalentních aduktů v DNA u obyvatelstva postižené oblasti, dosud sledováno nebylo. Je tomu tak proto, že detekce potenciálně tvořených kovalentních aduktů v DNA nebyla donedávna experimentálně zvládnuta. Interdisciplinárním přístupem k řešení problematiky mechanismu karcinogenity 2-nitroanisolu, zabezpečeným účastí biochemiků, chemiků a lékařů, se v rámci grantového projektu podporovaného Grantovou agenturou ČR (grant 203/99/1003) a Německým centrem výzkumu rakoviny v Heidelbergu podařilo nejen rozluštit mechanismus působení této látky, ale i vyvinout citlivou metodu pro určování kovalentní modifikace DNA sledovaným karcinogenem.

Biochemické studie přispěly k určení enzymů metabolizujících 2-nitroanisol (obr. 6). Cytochromy P450 podrodiny 2B a cytochrom P450 2E1 jsou nejefektivnější enzymy oxidující 2-nitroanisol v živočišných modelech (potkan, králík)<sup>65,66</sup>. Xanthinoxidasa pak účinně studovaný karcinogen redukuje<sup>62</sup>. Pomocí těchto enzymů byly určeny detoxikační i aktivační metabolity 2-nitroanisolu. K určení struktury metabolitů přispěly výsledky práce organických chemiků, syntetiků a fyz-

ikálních chemiků (spektrální studie). Detoxikační reakce 2-nitroanisolu vedou k jeho demethylaci na 2-nitrofenol, popř. následně hydroxylaci uhlíků aromatického kruhu a po konjugaci se sulfátem nebo kyselinou glukuronovou k vyloučení z organismu<sup>66</sup> (obr. 6). Aktivační cestou je redukce jeho nitroskupiny na *N*-(2-methoxyfenyl)hydroxylamin (cit.<sup>62,66</sup>) (obr. 6), prekursor tvorby kovalentních aduktů s deoxyguanosinovými zbytky v DNA (cit.<sup>67</sup>). Pro detekci aduktů tvořených z 2-nitroanisolu byla naším pracovištěm ve spolupráci s Německým centrem výzkumu rakoviny vyvinuta originální metoda. Jde o modifikovanou metodu, poprvé popsanou K. Randerathem, využívající odlišných chromatografických vlastností aduktů s karcinogeny od vlastností nemodifikovaných nukleotidů DNA (cit.<sup>49</sup>). Použitím této metody byly v cílových orgánech karcinogenního působení 2-nitroanisolu (močový měchýř, ledviny, játra) laboratorního potkana uvedené adukty poprvé detegovány<sup>67</sup>. Tyto výsledky prokazují genotoxický charakter 2-nitroanisolu. Použitím nové metody lze sledovat míru poškození DNA, a tím i riziko, které únik daného karcinogenu v lidském organismu vyvolává. Metoda si tedy zaslouží využití při biomonitorování obyvatelstva postižené oblasti. Stěžejním úkolem budoucího výzkumu bude poznání, které enzymy z rodiny cytochromů P450 detoxikují 2-nitroanisol a které reduktasy aktivují sledovaný karcinogen v lidském organismu. Využitím takových poznatků lze určit skupiny lidí náchylných k toxickému (karcinogennímu) působení 2-nitroanisolu, zavést účinnou terapii ke snížení hladin aduktů v DNA, a tím zabránit karcinogenním procesům. Proto výzkum této problematiky pokračuje.

### 3. Závěr

Výsledky získané výše uvedenou studií, ke kterým přispěly metody chemické, biochemické a biomedicínální, jsou pří-



Obr. 6. Metabolická aktivace a detoxikace 2-nitroanisolu v organismu potkana



kladem toho, že rozvoj chemických oborů využitelných v lékařství je nezbytný. Je zřejmé, že choroby způsobené intoxikací lidské populace ze znečištěného životního prostředí lze „léčit“ nejen až po jejich propuknutí v plné síle klasickými přístupy. Využitím metod vyvinutých v chemických a biochemických laboratořích a diagnostikujících změny v lidském organismu již na molekulární úrovni, lze zabránit prvotním fázím poškození organismu. Takové obory zasluhují, aby byly rozvíjeny, a ne zatracovány. Výsledky prezentované v tomto článku jsou pobídkou k zahájení veřejné diskuse, která by přispěla k vyvrácení nesprávného názoru o negativní úloze „chemie“ a k ocenění její pozitivní úlohy.

*Problematika tohoto výzkumu je podporována Německým centrem výzkumu rakoviny, GA ČR (grantem 203/99/1003) a MŠMT ČR (grantem MSM 1131 00001).*

#### LITERATURA

- Rosenkranz H. S., Mermelstein R: *Mutat. Res.* 114, 217 (1983).
- IARC: *Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes* (Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans), sv. 46. IARC, Lyon 1989.
- Tokiwa H., Ohnishi Y.: *Crit. Rev. Toxicol.* 17, 23 (1986).
- Rosenkranz H.S., Mermelstein R: *J. Environ. Sci. Health, Part C* 3, 221 (1985).
- Moller L.: *Environ. Health Perspect.* 102 (Suppl. 4), 139 (1994).
- Pitts Jr. J. N., van Cauwenberghe K. A., Grosjean D., Schmidt J. P., Fitz D. R., Belser Jr. W. L., Knudson G. B., Hynds P. M.: *Science* 202, 515 (1978).
- Jager J.: *J. Chromatogr.* 152, 574 (1978).
- Purohit V., Basu A.: *Chem. Res. Toxicol.* 13, 673 (2000).
- El-Bayoumy K.: *Chem. Res. Toxicol.* 5, 585 (1992).
- Tokiwa H., Sera N., Horikawa K., Nakanishi Y., Shigematu N.: *Carcinogenesis* 14, 1933, (1993).
- National Toxicology Program*, Toxicology Publication 34. U.S. Department of Health and Human Services, Washington, D.C. 1996.
- Silverman D. T., Levin L. I., Hoover R. N., Hartge P.: *J. Natl. Cancer Inst.* 81, 1472 (1989).
- El-Bayoumy K., Rivenson A., Johnson B., DiBello J., Little P., Hecht S. S.: *Cancer Res.* 48, 4256 (1988).
- Stiborová M., Mikšanová M., Havlíček V., Schmeiser H. H., Frei E.: *Mutat. Res., Fund. Molecular Mech. Mutagenesis* 500, 49 (2002).
- Eight Report on Carcinogens*. National Toxicology Program. U.S. Department of Health and Human Services, Washington, D.C. 1998.
- El-Bayoumy K., Shiue G., Hecht S. S.: *Carcinogenesis* 10, 369 (1989).
- El-Bayoumy K., Shiue G., Amin S., Hecht S. S.: *Carcinogenesis* 10, 1685 (1989).
- Cui X.-S., Torodal U.-B., Eriksson L. C., Moller L.: *Carcinogenesis* 16, 2135 (1985).
- Cui X. S., Bergman J., Moller L.: *Mutat. Res.* 369, 147 (1996).
- Kitchin R. M., Bechtold W. E., Brooks A. L.: *Mutat. Res.* 206, 367 (1988).
- Enya T., Suzuki T., Watanabe T., Hirayama T., Hisamatsu Y.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 2772 (1997).
- Bieler C. A., Wiessler M., Erdinger L., Suzuki H., Enya T., Schmeiser H. H.: *Mutat. Res.* 439, 307 (1999).
- Arlt V. M., Bieler C. A., Mier W., Wiessler M., Schmeiser H. H.: *Int. J. Cancer* 93, 450 (2001).
- Shirai T., Fysh J. M., Lee M. S., Vaught J. B., King C. M.: *Cancer Res.* 41, 4346 (1981).
- Deichman W. B., MacDonald W. M., Coplan M. M., Woods F. M., Anderson W. A. D.: *Ind. Med. Surg.* 27, 634 (1958).
- Costlov R. D., Manson J. M.: *Toxicology* 26, 11 (1983).
- Milman H. A., Ward J. M., Chu K. C.: *J. Environ. Pathol. Toxicol.* 1, 829 (1978).
- Cohen S. M., v knize: *Carcinogenesis* (Bryan G. T., ed.), sv. 4, str. 171. Raven Press, New York 1978.
- Wiessler M., v knize: *DNA Adducts: Identification and Biological Significance* (IARC Scientific Publication 125) (Hemminki K., Dipple A., Shuker D. E. G., Kadlubar F. F., Segerback D., Bartsch H., ed.), str. 165. International Agency for Research on Cancer, Lyon 1994.
- Voogd C. E.: *Mutat. Res.* 86, 243 (1981).
- Stiborová M., Fernando R. C., Schmeiser H. H., Frei E., Pfau W., Wiessler M.: *Carcinogenesis* 15, 1187 (1994).
- Schmeiser H. H., Frei E., Wiessler M., Stiborová M.: *Carcinogenesis* 18, 1055 (1997).
- Schmeiser H. H., Bieler C. A., Wiessler M., van Ypersele de Strihou C., Cosyns J.-P.: *Cancer Res.* 56, 2025 (1996).
- Bieler C. A., Stiborová M., Wiessler M., Cosyns J.-P., van Ypersele de Strihou C., Schmeiser H. H.: *Carcinogenesis* 18, 1063 (1997).
- Nortier J. L., Muniz Martinez M. C., Schmeiser H. H., Arlt V. M., Bieler C. A., Petein M., Depierreux M. F., De Pauw L., Abramowicz D., Vereerstraeten P., Vanherweghem J. L.: *New Engl. J. Med.* 342, 1686 (2000).
- Stiborová M., Frei E., Schmeiser H. H.: *Chem. Listy* 94, 186 (2000).
- Doll R., Peto R.: *J. Natl. Cancer Inst.* 66, 1191 (1981).
- IARC: *Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Overall Evaluations of Carcinogenicity* (Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42, Suppl. 7), str. 224. IARC, Lyon 1987.
- Miller E. C., Miller J. A.: *Cancer (Philadelphia)* 47, 2327 (1981).
- Hemminki K.: *Arch. Toxicol.* 52, 249 (1983).
- Beach A. C., Gupta R. C.: *Carcinogenesis* 13, 1053 (1992).
- Bishop J.: *Cell* 64, 235 (1991).
- Harris C.: *Cancer Res.* 51, 5023 (1991).
- Aaronson S.: *Science (Washington, D.C.)* 254, 1146 (1991).
- Balmain A., Brown K.: *Cancer Res.* 51, 147 (1988).
- Arlt V. M., Wiessler M., Schmeiser H. H.: *Carcinogenesis* 21, 235 (2000).
- Hussain S. P., Harris C. C.: *Cancer Res.* 58, 4023 (1998).
- Arlt V. M., Schmeiser H. H., Pfeifer G. P.: *Carcinogenesis* 22, 133 (2001).
- Stiborová M., Frei E., Bieler C. A., Schmeiser H. H.: *Chem. Listy* 92, 661 (1998).
- Fu P. P.: *Drug Metab. Rev.* 22, 209 (1990).
- Beland F. A., Marques M. M.: *DNA Adducts of Nitropolylicyclic Aromatic Hydrocarbons* (IARC Scientific Pub-

- lication 125), str. 229. International Agency for Research on Cancer, Lyon 1994.
52. Kedderis G. L., Miwa G. T.: *Drug Metab. Rev.* 19, 33 (1988).
  53. Howard P. C., Beland F. A.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 104, 727 (1982).
  54. Stiborová M., Mikšanová M., Martínek V., Frei E.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 65, 297 (2000).
  55. Beland F. A., Kadlubar F. F., v knize: *Handbook on Experimental Pharmacology* (Cooper C. S., Grover P. L., ed.), sv. 94/1, str. 267. Springer-Verlag, Berlin 1990.
  56. Stiborová M., Hájek M., Vošmiková H., Frei E., Schmeiser H. H.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 959 (2001).
  57. Stiborová M., Frei E., Sopko B., Wiessler M., Schmeiser H. H.: *Carcinogenesis* 23, 617 (2002).
  58. Stiborová M., Hájek M., Frei E., Schmeiser H. H.: *Gen. Physiol. Biophys.* 20, 375 (2001).
  59. Stiborová M., Frei E., Wiessler M., Schmeiser H. H.: *Chem. Res. Toxicol.* 14, 1128 (2001).
  60. Chae Y.-H., Thomas T., Guengerich F. P., Fu P. P., El-Bayoumy K.: *Cancer Res.* 59, 1473 (1999).
  61. Anonym: *Toxicology and Carcinogenesis. Studies of o-Nitroanisole* (NTP Technical Report). National Institute of Health, U.S. Department of Health and Human Services, Washington, D.C. 1991.
  62. Stiborová M., Schmeiser H. H., Frei E.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 857 (1998).
  63. Traupe H., Menge G., Kandt I., Karmaus W.: *Dermatology* 195, 112 (1997).
  64. Hengstler J. G., Fuchs J., Bolmaudorff U., Meyer S., Oesch F.: *Scand. J. Work Environ. Health* 21, 36 (1995).
  65. Stiborová M., Mikšanová M., Frei E.: *Chem. Listy* 94, 1063 (2000).
  66. Stiborová M., Mikšanová M., Schmeiser H. H., Wiessler M., Frei E.: *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 127, S31 (2001).
  67. Stiborová M.: *Závěrečná zpráva projektu GA ČR 203/99/1003*. Grantová agentura ČR, Praha 2002.

**M. Stiborová** (*Department of Biochemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Nitroaromatic Compounds: Environmental Pollutants with Carcinogenic Potential for Humans**

Nitroaromatic compounds, ubiquitous in nature, are potent mutagens and carcinogens for humans. Exposure to nitroaromatic compounds occurs in a variety of ways. Polycyclic aromatic hydrocarbons react with nitrogen oxides to form nitroaromatics under the conditions that might be expected in polluted air and in combustion processes. As a result, nitroaromatic compounds are present in many mixtures such as cigarette smoke, fly ash and diesel exhaust. One or more nitro groups in aromatics profoundly influence their binding to DNA, and thus their carcinogenic potential. For most compounds, reduction of nitro groups plays a major role in mutagenesis and carcinogenesis, while the role of ring hydroxylation seems to be mainly detoxification or it is still unclear. This review describes details concerning carcinogenicity of 2-nitroanisole, the mechanism of which has not yet been explained. This compound continues to pose a threat to human health in the contaminated area in Germany due to an accident in the Hoechst company in 1993. Therefore, future studies should employ specific metabolites and DNA adducts as markers for risk assessment, which will provide useful data for epidemiological studies. Specific 2-nitroanisole metabolites were found and a novel method for sensitive detection of adducts of DNA and 2-nitroanisole *in vivo* was developed.

# VLIV ADSORPCE POLUTANTŮ NA RYCHLOST JEJICH FOTOKATALYTICKÉ DEGRADACE

KAMILA BEZDĚKOVÁ a MICHAL VESELÝ

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno  
e-mail: bezdekova@fch.vutbr.cz

Došlo dne 5.II.2002

Klíčová slova: fotokatalýza, degradace, TiO<sub>2</sub>, sol–gel, adsorpce

## Obsah

1. Úvod
  - 1.1. Oxid titaničitý
  - 1.2. Aplikace fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub>
2. Kinetika fotokatalytických reakcí
  - 2.1. Mechanismus Langmuira a Hinshelwooda
3. Adsorpce organických polutantů
4. Používané sorbenty
  - 4.1. Oxid křemičitý
  - 4.2. Oxid hlinitý
  - 4.3. Aktivní uhlí
  - 4.4. Zeolity
5. Metody přípravy systému sorbent–fotokatalyzátor
  - 5.1. Proces sol–gel
  - 5.2. Příprava TiO<sub>2</sub> hydrolyzou TiCl<sub>4</sub>
  - 5.3. Suspenze TiO<sub>2</sub>
  - 5.4. Zapouzdření TiO<sub>2</sub> v zeolitu
6. Charakteristika fotochemických reakcí
  - 6.1. Kvantový výtěžek
  - 6.2. Relativní účinnost fotonů
7. Závěr

## 1. Úvod

Odstraňování organických polutantů z odpadních vod a ovzduší představuje vzhledem k rozmachu průmyslu velice aktuální problém. Doposud používané metody jako adsorpce, spalování, extrakce, membránová separace apod. často jednoduše přenášejí polutant z jedné fáze do jiné, trvalé odstranění je však problémem<sup>1,2</sup>.

Fotochemické reakce, konkrétně využití záření s vhodnou vlnovou délkou a příslušného polovodiče jako fotokatalyzátoru, vedou k redoxnímu odbourávání látek organických i anorganických. Výhodami těchto reakcí je práce při laboratorní teplotě, tlaku, využití vzdušného kyslíku jako oxidantu, relativně široké použití a v neposlední řadě práce bez přídavku rozpouštědel. Dominantní postavení mezi práškovými fotokatalyzátory (ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnS, CdS) připadá fotoaktivním polovodičům na bázi TiO<sub>2</sub>.

Problematikou fotokatalytických degradačních reakcí však stále zůstává jejich relativně nízká rychlost. Řešením by mo-

hlo být dopování částic oxidu titaničitého kovy, např. platinou a rovněž zvýšení koncentrace degradovaného substrátu na povrchu TiO<sub>2</sub> prostřednictvím vhodného sorbentu, který nevykazuje fotoaktivitu (kap. 3.).

### 1.1. Oxid titaničitý

Oxid titaničitý TiO<sub>2</sub> má vlastnosti vhodné k použití ve fotokatalytických reakcích: vysoká účinnost, fotostabilita, biologická nezávadnost, nerozpustnost ve vodě a nízká cena.

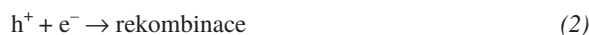
Jeho katalytická aktivita je dána především velikostí jeho částic, povrchovou plochou, schopností adsorbovat látky, distribucí pórů, krystalickou formou. Odlišnosti tří modifikací souvisejí s fázovými tepelnými přeměnami. Dvě ze tří modifikací TiO<sub>2</sub>, rutil a anatas (šířka zakázaného pásu je pro rutil 3,02 eV a pro anatas 3,2 eV), patří mezi fotokatalyticky nejvíce používané, přičemž anatas vykazuje nejvyšší fotokatalytickou aktivitu. Vzhledem k šířce zakázaného pásu je TiO<sub>2</sub> polovodič, který absorbuje UV-A oblast slunečního spektra.

Není ovšem využíván pouze k částečné či totální mineralizaci látek, ale také k jejich syntézám<sup>3</sup>. Fotokatalytické reakce nejsou specifické, lze je využít k degradaci širokého spektra látek. Mezi organické sloučeniny, které byly fotokatalýzou úspěšně mineralizovány ve vodných roztocích, patří např. fenol<sup>4–8</sup>, chlorované deriváty fenolu<sup>9–12</sup>, nitroderiváty<sup>13–16</sup> a amidoderiváty<sup>14</sup>.

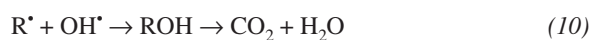
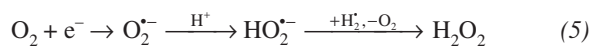
Ozařováním částic TiO<sub>2</sub> UV zářením s vlnovou délkou pod 400 nm dochází v polovodiči ke generaci páru elektron/díra ( $e_{cb}^- / h_{vb}^+$ )



Vznikající částice mohou reagovat navzájem



nebo s částicemi adsorbovanými na povrchu polovodiče, což vede ke vzniku různých radikálů



Nerovnovážná distribuce elektronů a děr způsobuje re-

dukční nebo oxidační procesy s adsorbovanými částicemi nebo povrchovými skupinami na  $\text{TiO}_2$ .

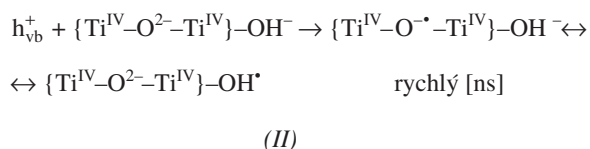
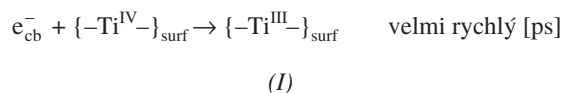
Řídící silou pro heterogenní transfer elektronu je rozdíl energií mezi vodivostním pásem polovodiče a redukčním potenciálem akceptorního redox páru<sup>13</sup>, obecně  $A/A^-$ .

$$\Delta E = E_{cb} - E_{A/A^-} \quad (11)$$

Ve vodných provzdušňovaných suspenzích fotogenerované elektrony ochotně reagují s povrchově adsorbovaným molekulárním kyslíkem za vzniku superoxidového radikálu (5), z něhož vzniká následnými reakcemi peroxid vodíku<sup>17</sup>.

Pozitivní díry jsou zachyceny na povrchu polovodiče, kde reagují buď s povrchově vázanými molekulami vody nebo hydroxidovými ionty sorbovanými na částici za vzniku hydroxylových radikálů (rovnice 3, 4); o těchto se předpokládá, že jsou hlavními reakčními částicemi. Na povrchu polovodičové částice tak probíhají redukční a oxidační pochody. Celkový objem vrstvy separace náboje (oblast, kde se účinně separují elektrony a díry) je pro fotokatalyzátor dané kvality tím vyšší, čím menší jsou jeho částice. Elektrony a díry snadněji dosáhnou povrchu v době svého života, jestliže je jejich střední volná difuzní dráha větší než průměr částic. Snahou je tedy připravovat polovodičové fotokatalyzátory koloidních rozměrů, což ovšem s sebou nese problémy s jejich odstraňováním.

Přítomnost povrchově adsorbovaných radikálů  $\text{OH}^\bullet$  je obtížně experimentálně prokazatelná z důvodu krátké doby života těchto částic ve vodném prostředí, nicméně experimenty „spin-trapping“ s koloidním oxidem titaničitým ozařovaným UV zářením prokázaly přítomnost volných radikálů generovaných pravděpodobně reakcemi hydroxylových radikálů<sup>18</sup>. Tyto částice nemigrují daleko od povrchových aktivních center a reakce radikálů s molekulami organického substrátu probíhají buď na povrchu  $\text{TiO}_2$  nebo ve vzdálenosti několika atomů od povrchu<sup>19,20</sup>. Síly působící mezi adsorbovaným radikálem  $\text{OH}^\bullet$  a iontem  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  totiž brání radikálům  $\text{OH}^\bullet$  migrovat z povrchu oxidu titaničitého (schéma I, II).



Děje probíhající na povrchu částice  $\text{TiO}_2$  jsou bezpochyby velice ovlivňované adsorpcí, a tedy povrchovým nábojem, který je dán hodnotou  $\text{pH}$  roztoku.

## 1.2. Aplikace fotokatalyzátoru $\text{TiO}_2$

Nejčastější aplikace fotokatalyzátoru spočívá ve vytvoření jeho suspenze ve vodném roztoku mineralizované látky. Vzhledem k nutnosti odstraňování polovodičových částic ze suspenze po reakci (opětovné použití fotokatalyzátoru) je snahou imobilizovat fotokatalyzátor na různé nosiče, což ovšem také

vede ke snížení jeho specifického povrchu, a tedy ke snížení účinnosti reakce.

Materiály sloužící jako nosiče fotokatalyzátoru jsou velmi různorodé, např. oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$ , a to v různé formě (písek, deska, síť), aktivní uhlí, zeolity, oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , polyethylenový film, teflon (viz kap. 3.).

Krátkou zmínku si rovněž zaslouží možnost využití slunečního záření pro degradaci látek. Slunce dodává 0,2–0,3 molu fotonů  $\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . V podstatě se používají dva typy reaktorů, a to nejčastěji v oblastech USA, Španělska, Portugalska a Austrálie<sup>21</sup>, kde jsou pro tyto systémy vhodné klimatické podmínky.

## 2. Kinetika fotokatalytických reakcí

Fotokatalytické degradace organických látek probíhající v jejich vodných roztocích v přítomnosti polovodiče coby fotokatalyzátoru jsou reakce heterogenní. Jde o reakce uskutečňující se na fázovém rozhraní roztok organické látky – tuhý  $\text{TiO}_2$ . Tyto procesy se často popisují kinetickým modelem Langmuira a Hinshelwooda (model L–H); a jejich mechanismus je obdobný mechanismu katalytického cyklu<sup>22</sup>.

### 2.1. Mechanismus Langmuira a Hinshelwooda

Model vychází z předpokladů, že při rovnováze je počet adsorpčních míst konstantní, na jedno adsorpční místo se váže pouze jedna molekula substrátu, nedochází k žádnému ireverzibilnímu blokování adsorpčního místa a rychlost adsorpce je vyšší než následná chemická reakce<sup>20</sup>.

Fotokatalytická oxidace organických sloučenin na povrchu ozařeného polovodiče může probíhat čtyřmi způsoby<sup>23</sup>:

- i) mezi dvěma adsorbovanými částicemi,
- ii) mezi radikálem v roztoku a adsorbovaným substrátem,
- iii) mezi radikálem vázaným na povrchu částice a substrátem v roztoku,
- iv) mezi částicemi v roztoku.

O způsobu reakce rozhoduje chemická povaha reagujících částic, resp. jejich schopnost adsorpce na povrchu fotokatalyzátoru. V případě použití sorbentu se předpokládá, že reakce probíhá na povrchu polovodiče.

Pokud se průběh závislosti rovnovážného množství látky adsorbované určitým množstvím adsorbentu na koncentraci látky (adsorpční isoterma) podobá Langmuirově adsorpční isotermě, je mechanismus typu L–H (cit.<sup>24</sup>).

Rychlost fotokatalytické degradace organických látek na povrchu  $\text{TiO}_2$  polovodiče v přítomnosti kyslíku pak může být dobře popsána modifikovanou rovnicí L–H

$$r = k \Theta_{\text{O}_2} \Theta \quad (12)$$

kde  $r$  je rychlost reakce,  $\Theta_{\text{O}_2}$  frakce povrchu katalyzátoru obsazená kyslíkem a  $\Theta$  frakce povrchu obsazená substrátem.

Selektivní adsorpci substrátu na centrech  $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{OH}$  lze popsat vztahem

$$\Theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (13)$$

kde  $K$  je adsorpční konstanta substrátu a  $c$  jeho koncentrace.

Podobným vztahem lze vyjádřit i adsorpci kyslíku, jehož

Tabulka I  
Kinetické mechanismy oxidačních reakcí<sup>25</sup>

| Mechanismus  | Kinetická rovnice  | Lineární tvar rovnice  |
|--|--|--|
| Marsův-van Krevelenův                                    | $r = \frac{k_{\text{ox}}k_{\text{red}}P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{k_{\text{ox}}P_{\text{O}_2}'' + k_{\text{red}}P_{\text{R}}''}$                 | $\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{\text{red}}P_{\text{R}}''} + \frac{1}{k_{\text{ox}}P_{\text{O}_2}''}$                                     |
| Stavově ustálená adsorpce                                | $r = \frac{k_{\text{ox}}k_{\text{red}}P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{k_{\text{ox}}P_{\text{O}_2}'' + a k_{\text{red}}P_{\text{R}}''}$               | $\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{\text{red}}P_{\text{R}}''} + \frac{a}{k_{\text{ox}}P_{\text{O}_2}''}$                                     |
| Eleyův-Ridealův  | $r = \frac{kK_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{1 + K_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}''}$   | $\frac{1}{r} = \frac{1}{kP_{\text{R}}''} \left( 1 + \frac{1}{K_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}''} \right)$                              |
| Langmuirův-Hinshelwoodův<br>(jeden typ aktivních center) | $r = \frac{kK_{\text{O}_2}''K_{\text{R}}''P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{(1 + K_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}'' + K_{\text{R}}''P_{\text{R}}'')^2}$  | nemá lineární formu, $r$ prochází maximem, které odpovídá hodnotě $k/4$  |
| Langmuirův-Hinshelwoodův<br>(dva typy aktivních center)  | $r = \frac{kK_{\text{O}_2}''K_{\text{R}}''P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{(1 + K_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}'')(1 + K_{\text{R}}''P_{\text{R}}'')}$ | $\frac{1}{r} = \frac{1}{kK_{\text{O}_2}''K_{\text{R}}''} (K_{\text{O}_2}'' + 1/P_{\text{O}_2}'')(K_{\text{R}}'' + 1/P_{\text{R}}'')$ |

Pozn.:  $r$  je rychlost reakce,  $k$  je rychlostní konstanta,  $k_{\text{ox}}$ ,  $k_{\text{red}}$  jsou rychlostní konstanty oxidace, resp. redukce,  $K_{\text{O}_2}$  a  $K_{\text{R}}$  jsou adsorpční koeficienty  $\text{O}_2$  a R, R je oxidující se látka,  $a$  je stechiometrický koeficient.

koncentrace v průběhu reakce zůstává konstantní, a tudíž ji lze zahrnout do konstanty  $k'$ . Diferenciální rovnice změny koncentrace látky v průběhu fotodegradace má po úpravách tvar

$$r = -\frac{dc}{dt} = k' \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (14)$$

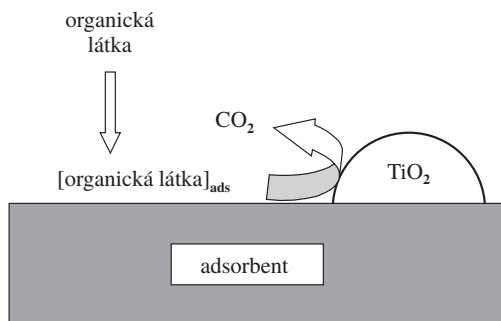
Kromě zmiňovaného mechanismu L–H se používají pro popis fotodegradací reakcí další mechanismy<sup>25</sup>. Mechanismus Mars-van Krevelena se týká oxidačně-redukčních dějů na povrchu katalyzátoru. Pevná látka se chová jako „mezireaktant“, anionty kyslíku na jejím povrchu jsou oxidujícími částicemi, které jsou regenerovány plynným kyslíkem. Mechanismus Eleyův-Ridealův popisuje reakce mezi adsorbova-

ným kyslíkem a plynným reaktantem R. Pro všechny tlaky  $P_{\text{R}}$  zůstává rychlost reakce prvního řádu vzhledem k R. V některých případech je nutno tento mechanismus využít v kombinaci s modelem L–H pro výpočet kinetických dat v určitých oblastech tlaků, např. při fotokatalytické degradaci plynného propan-2-olu na ZnO nebo oxidu uhelnatého na  $\text{TiO}_2$  (cit.<sup>24</sup>). V případě modelu L–H se rozlišují dva případy, rozdíl spočívá v tom, zda jsou reaktanty adsorbované na stejných typech aktivních center nebo na rozdílných. Poslední z uvedených modelů označovaný jako model SSA (stationary – state adsorption) je založen na oxidačně-redukční reakci adsorbované fáze.

### 3. Adsorpce organických polutantů

Částice  $\text{TiO}_2$  (polární, amfoterní) mají obvykle nízkou schopnost adsorbovat organické polutanty<sup>26</sup>, a tudíž se organické látky, označované jako terčové, vyskytují v nízkých koncentracích (ppm) na adsorpčních centrech fotokatalyzátoru, kde samotná degradace probíhá<sup>27</sup>. Lze tedy předpokládat, že rychlost fotodekompozice polutantů bude malá. Možnou strategií zvýšení rychlosti fotodegradace je použití adsorbentů jako nosičů pro  $\text{TiO}_2$ ; ty zajišťují vysokou koncentraci terčové látky v okolí fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$  (obr. 1). Mezi používané adsorbenty patří aktivní uhlí<sup>26,28</sup>, oxid křemičitý a hlinitý<sup>29–31</sup> a zeolity<sup>26,29,32</sup>.

Terčová sloučenina musí být výhradně adsorbovaná na sorbentním nosiči a dále musí být rychle oxidovaná fotokatalyzátorem. Volba nosiče je velice důležitá. Pokud je totiž



Obr. 1. Reakční model fotoindukované mineralizace látky na systému sorbent– $\text{TiO}_2$  (cit.<sup>33</sup>)



adsorpce substrátu na něj příliš silná, nevede to ke zvýšení rychlosti fotodekompozice a adsorpce látky je zodpovědná za snížení koncentrace. V případě zanedbatelné adsorpce zase nedochází ke zvýšení koncentrace substrátu v blízkosti katalyzátoru, a tedy ani ke zrychlení reakce.

Rychlost fotokatalytického degradačního procesu, při kterém dochází k dekompozici molekul adsorbované látky, není pro většinu látek výrazně ovlivněna aktuálním umístěním molekul, tj. tím, zda se molekuly nachází v roztoku, na povrchu katalyzátoru nebo na povrchu jiného inertního nosiče. Vysoká rychlost výměny molekul sloučeniny může být příčinou rychlého „zásobení“ reaktivního povrchu molekulami degradované látky. Ke vzrůstu fotoaktivity dochází vlivem zvýšení adsorpce organické látky na povrch fotokatalyzátoru, zvětšení povrchové plochy na nosič ukotvených polovodičových částic a v případě zeolitů také vlivem účinnější separace fotogenerovaných elektronů a děr elektrickým polem mřížky zeolitů.

Důležitým parametrem je velikost částic nosiče; menší částice nosiče umožňují  $\text{TiO}_2$  lépe se dispergovat na jejich povrchu. Při kalcinaci fotokatalyzátoru, tj. fáze jeho přípravy procesem sol–gel, je tak omezeno sintrování částic. Částice fotokatalyzátoru jsou tedy menší ve srovnání s fotokatalyzátorem, při jehož přípravě nebyl nosič použit. Ovšem se zmenšováním částic nosiče se objevují problémy se separací fotokatalyzátoru.

## 4. Používané sorbenty

### 4.1. Oxid křemičitý

Oxid křemičitý je často používaný, jeho mřížka nemá náboj a patří mezi polární sorbenty<sup>33</sup>. Vzniká vysrážením gelu kyseliny křemičité z roztoku křemičitanu sodného přidávkem HCl. Velikost pórů bývá 5–20 nm a dá se regulovat podmínkami zpracování.

Substrátem často studovaným fotokatalytickou degradací jsou barviva. Použitím fotokatalyzátoru obsahujícího adsorbent ( $\text{SiO}_2$ ) lze dosáhnout výrazného urychlení reakce, jak dokazuje fotodegradace Rhodaminu-6G (R-6G) (cit.<sup>34</sup>). Oxid titaničitý není vzhledem ke svým vlastnostem schopen jej sorbovat na svém povrchu na rozdíl od oxidu křemičitého. Rychlost dekompozice závisí na poměru zastoupení jednotlivých oxidů ve fotokatalyzátoru ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), při hodnotě 30/70 je reakce třikrát rychlejší v porovnání se samotným  $\text{TiO}_2$  (komerční označení Degussa).

Oxid křemičitý působící jako sorbent ovlivňuje i rychlost degradace fenolu<sup>33</sup>. Příčinou se zdá být existence fáze  $\text{TiOSi}$  na rozhraní  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , která má vlastnosti silných kyselin. Rychlostní konstanta pro degradaci fenolu v přítomnosti samotného  $\text{TiO}_2$  je  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , pro systém  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  je  $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

Ze skupiny ketonů byla studována fotodekompozice acetofenonu<sup>33</sup>. V rámci této studie byl zkoumán i vliv použitého alkoholu při přípravě fotokatalyzátoru. Alkohol sloužící jako část rozpouštědla se zúčastňuje výměny ligandů při procesu sol–gel a ovlivňuje difúzi pozitivně nabitých částic  $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OR})_y^{n+}$ . Poněvadž methanol je polárnější a má menší viskozitu než pentan-2-ol, hydrolyza a difúze probíhají lépe a částice  $\text{TiO}_2$  jsou větší než v prostředí pentan-2-olu. Během tepelného

zpracování sice dochází ke zvětšení částic, ale jejich konečná velikost je dána především jejich velikostí v koloidu. Zvýšení fotoaktivity samotného  $\text{TiO}_2$  od methanolu k pentan-2-olu svědčí o tom, že fotoaktivita je úměrná poklesu velikosti krystalů, a to pravděpodobně z důvodu větší řídicí síly pro přenos náboje, který byl excitován v částicích oxidu. Alkohol ovlivňuje nejenom velikost částic, ale i krystalickou strukturu připraveného oxidu titaničitého. Rozdíl v množství odbouraného acetofenonu při použití samotného  $\text{TiO}_2$  a v přítomnosti adsorbentu činí okolo 25 %, pokud byl použit při přípravě methanol a ethanol. Pro propan-2-ol, butan-1-ol a pentan-2-ol se tyto procentuální rozdíly acetofenonu zmenšují. Při degradaci byly použity dva typy adsorbentu, které se liší velikostí částic, a to 8,3 nm a 7,7 nm. V případě, kdy byl použit fotokatalyzátor s menšími částicemi sorbentu, došlo za 1 hodinu ke 40 % odbourání acetofenonu, u větších částic došlo za stejnou dobu ke 31 % ztrátě látky. Menší částice oxidu křemičitého umožňují účinnější rozptýlení částic  $\text{TiO}_2$ , takže výsledný fotokatalyzátor má vyšší fotoaktivitu<sup>33</sup>.

Na příkladu chlorovaných derivátů fenolu, konkrétně 2,4-dichlorfenolu (2,4-DCP), byl studován také vliv velikosti částic použitého sorbentu<sup>35</sup>. K přípravě systému byl použit  $\text{SiO}_2$  o velikosti částic 0,06–0,20 mm a s průměrem pórů 10 nm ( $\text{SiO}_2$  100) a dále  $\text{SiO}_2$  58 s částicemi velkými 4–8 mm o průměru pórů 14 nm. Reaktivity fotokatalyzátorů s různými sorbenty připravenými z tetraisopropoxidu titaničitého byly srovnány s fotokatalyzátorem, na jehož přípravu byl použit  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Na povrch dvou typů adsorbentu  $\text{SiO}_2$  100 a 58 byl Degussa P25 ukotven termicky<sup>35</sup>. S růstem obsahu  $\text{TiO}_2$  ve fotokatalyzátoru se zvyšuje i množství spotřebovaného 2,4-dichlorfenolu, např. při zastoupení  $\text{TiO}_2$  0,83 hm.% jde o 9 % spotřebu 2,4-DCP, při 2,8 hm.%  $\text{TiO}_2$  je spotřeba polutantu 38 %. V případě použití termicky ukotvené Degussy P25 je spotřeba 2,4-DCP 23 %, obsah  $\text{TiO}_2$  je přibližně 16,7 hm.% (cit.<sup>35</sup>).

### 4.2. Oxid hlinitý

Připravuje se vypálením hydroxidu nebo dusičnanu hlinitého, ztrátou vody vzniká velké množství úzkých pórů.

Chlorované a fluorované deriváty fenolů jsou častými polutanty, a jsou tedy i předmětem studia. Vliv adsorpce na rychlost jejich fotokatalytické degradace byl studován v přítomnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cit.<sup>36</sup>) dekafluorobifenyl (DFBP) je na tento typ nosiče silně adsorbován a výměna mezi oxidem hlinitým a titaničtým je pomalá, což se projeví na hodnotě rychlostní konstanty ( $(7,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), jako fotokatalyzátor byl použit  $\text{TiO}_2$  P25. Naopak pokud je DFBP sorbován na oxid křemičitý a dekompozice probíhá vlivem  $\text{TiO}_2$  P25, je rychlost jeho degradace vyšší, rychlostní konstanta je  $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . V případě, kdy je použit pouze  $\text{TiO}_2$ , probíhá reakce rychle, rychlostní konstanty jsou  $(7,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  při  $h\nu \geq 300 \text{ nm}$  a  $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  při  $h\nu \geq 340 \text{ nm}$ . Je třeba zdůraznit, že při použití sorbentů není nutné odstraňovat fotokatalyzátor, dochází k jeho samovolné sedimentaci. Rychlejší výměny mezi povrchy oxidů je schopen pentafluorofenol (PFP), důsledkem je rychlejší degradace. Molekuly DFBP jsou tedy silně sorbované, rychlost degradace je malá a výměna molekul této látky mezi póry, příp. povrchem inertního nosiče a aktivními místy fotokatalyzátoru je krokem, který určuje rychlost celé reakce.

Přítomnost oxidu hlinitého ovlivňuje rovněž rychlost fotokatalytické degradace fenolu. Koncentrace tohoto sorbentu ovlivňuje hodnotu rychlostní konstanty už méně, čemuž nasvědčují hodnoty rychlostních konstant<sup>30</sup> pro poměry zastoupení jednotlivých oxidů  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pro poměr 25/75 je rychlostní konstanta  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , pro 50/50 je  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  a pro 75/25 je její hodnota  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Výrazněji ovlivňuje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rychlost degradace kyseliny salicylové<sup>30</sup>. Při procentuálním zastoupení  $\text{TiO}_2$  ve fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  75–90 % je zmíněný fotokatalyzátor dvakrát účinnější než  $\text{TiO}_2$  Degussa. Při přípravě fotokatalyzátoru byl použit postup sol-gel a vzniklý systém oxidů spolu jen velmi málo chemicky interaguje. Takto připravený  $\text{TiO}_2$  má menší specifický povrch než  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tzn. velikost specifického povrchu systému oxidů je dána obsahem oxidu hlinitého. Optimální vlastnosti  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  při poměru 75/25 jsou dány příznivou rovnováhou mezi zvýšením reaktivity samotných aktivních míst  $\text{TiO}_2$  vlivem adsorpce molekul kyseliny salicylové v blízkosti těchto míst a ztrátou aktivity fotokatalyzátoru, která je zapříčiněna náhradou  $\text{TiO}_2$  fotoinaktivním  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.3. Aktivní uhlí

Aktivní uhlí (AC) patří mezi nepolární adsorbenty. Povrch aktivního uhlí je často tvořen až z 90 % mikropóry. Přípravuje se zuhelněním dřeva, kostí, krve, cukru a jiných organických látek.

V suspenzním uspořádání reakce byla provedena fotokatalytická degradace fenolu<sup>37</sup> tak, že v roztoku fenolu byla suspendována směs oxidu titaničitého a aktivního uhlí. Synergický účinek dokazuje zvýšení rychlostní konstanty 1. řádu 2,5 krát. V průběhu této reakce byl sledován vznik hlavních meziproductů, hydrochinonu a benzochinonu, a byl porovnán s reakcí, při které byl použit samotný  $\text{TiO}_2$ . Identifikovány byly stejné meziproducty, ovšem v mnohem menší koncentraci, a došlo rovněž k rychlejší degradaci. Z uvedeného lze usuzovat, že reakční mechanismy v případě použití směsi  $\text{TiO}_2$  + fotoinaktivní aktivní uhlí a samotného  $\text{TiO}_2$  jsou stejné. Synergický efekt je způsoben silnou adsorpcí molekul fenolu na aktivní uhlí následovanou jejich transferem k oxidu titaničitému, kde dochází k jejich fotokatalytické degradaci. Transfer probíhá přes rozhraní  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  a hnací silou je koncentrační gradient. Toto rozhraní je vytvořeno pouhým smícháním obou látek v suspenzi. Stopy fenolu zůstávají sorbovány na aktivním uhlí, i když veškerý fenol z roztoku byl podroben fotodekompozici.

Aktivní uhlí bylo dále využito při degradaci herbicidní látky propyzamidu, tj. 3,5-dichlor-*N*-(1,1-dimethylprop-2-yn-1-yl)benzamid<sup>28,38</sup>. K přípravě fotokatalyzátoru se sorbentem AC bylo opět využito procesu sol-gel. Dekompozice

propyzamidu na  $\text{CO}_2$  při použití samotného  $\text{TiO}_2$  proběhla asi z 15 % za 120 minut. Dále byly použity fotokatalyzátory s různým množstvím  $\text{TiO}_2$  ukotveného na AC, vyjádřeno v hm.%  $\text{TiO}_2/\text{AC}$ . Použitím 33 %  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  bylo dosaženo asi 33% dekompozice na  $\text{CO}_2$  za stejnou dobu. Kompletní degradace propyzamidu na  $\text{CO}_2$  proběhla za 1 hodinu při použití 80 %  $\text{TiO}_2/\text{AC}$ .

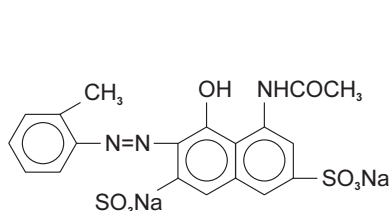
Stejná látka byla dekomponována v přítomnosti různých sorbentů, přičemž množství  $\text{TiO}_2$  se neměnilo. S rostoucí hodnotou adsorpční konstanty roste i rychlost produkce  $\text{CO}_2$ . Nejvyšší je pro aktivní uhlí, následují oxid křemičitý, mordenit a pro  $\text{TiO}_2$  bez adsorbentu je rychlost nejmenší<sup>28</sup>. Rovněž byl prostudován mechanismus reakce a srovnán její průběh v přítomnosti samotného  $\text{TiO}_2$  a při použití AC jako sorbentu. Mezi mechanismy reakcí nebyly pozorovány rozdíly, co se týče vzniku meziproductů. Rozdílné je ovšem jejich chování; v případě  $\text{TiO}_2$  bez sorbentu jsou intermediáty rozpuštěné v kapalně fázi, zatímco v přítomnosti AC je jich velká část sorbována. To znamená, že sorbent kumuluje nejenom samotný polutant, ale i látky vznikající v průběhu jeho degradace. Jakmile tedy substráty difundují k rozhraní adsorbent/ $\text{TiO}_2$ , fotokatalytická reakce proběhne postupně a vede až ke kompletní mineralizaci bez akumulace meziproductů. Použití sorbentu zajistí rychlý transport molekul degradované látky k  $\text{TiO}_2$ , reakce probíhající na povrchu fotokatalyzátoru je tedy rychlejší ve srovnání s reakcí probíhající v roztoku, tj. v případě použití samotného oxidu titaničitého.

Prostudovány byly také chlorované deriváty methanu<sup>26</sup> v přítomnosti AC. Opět bylo zaznamenáno zvýšení rychlosti ve srovnání s reakcí pouze s  $\text{TiO}_2$ .

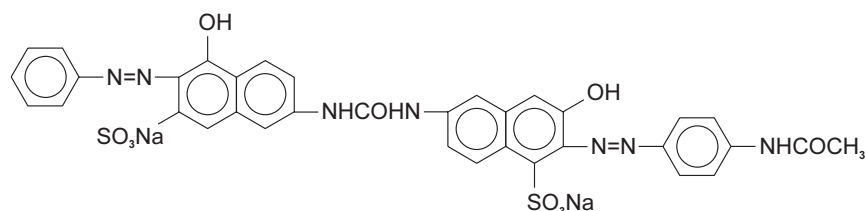
#### 4.4. Zeolity

Zeolity jsou krystalické aluminosilikáty obecného vzorce  $\text{M}_{x/m}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  s  $x/y \leq 1$ , kde  $m$  je počet molekul vody. Mají velkou povrchovou plochu a adsorpční kapacitu. Adsorpční vlastnosti zeolitů mohou být kontrolovány a modifikovány z hydrofobních na hydrofilní. Velikost pórů se pohybuje v rozmezí 0,5–1,2 nm; aktivní místa mohou být vytvořena pro specifické použití<sup>39</sup>.

Azobarviva představují nejširší skupinu průmyslově používaných barviv, okolo 50 % všech používaných barviv. Jejich odstraňování je stále velkým problémem, jsou odolné biologických procesům. Pro azobarviva je typická vazba  $-\text{N}=\text{N}-$ , která je nejreaktivnější a podléhá oxidaci pozitivními dírami nebo hydroxylovými radikály nebo redukcí elektrony z vodivostního pásu. Hydroxylové radikály jsou převládajícími částicemi způsobujícími degradaci při vysokém pH. Při degradaci dochází k odbarvování systému, porušuje se tedy konjugovaný systém dvojných vazeb zahrnující azoskupiny;



Acid Red 3B



Direct Fast Scarlet 4BS

(III)

ale dochází i k destrukci benzenových a naftalenových kruhů v molekule.

Fotodegradace dvou vybraných barviv, Acid Red 3B a Direct Fast Scarlet 4BS (schéma III) byla provedena v přítomnosti  $\text{TiO}_2$  ukotveného na adsorbentech, kterými byly různé typy zeolitů, 13-X, Na-Y, 4A (cit.<sup>40</sup>). Tyto zeolity se liší poměrem Si/Al. Pro 13-X je jeho hodnota 1,8, pro Y je 3,2 a pro 4A je hodnota poměru 1,2. Jejich polaritu se tedy liší, což se projeví na schopnosti sorbovat molekuly barviv a posléze na rychlosti jejich dekompozice. Větší poměr Si/Al znamená nižší polaritu zeolitu, hliník působí jako kyselá centra Lewisovské povahy, která jsou schopna stabilizovat reaktivní meziprodukty. Je potřeba zohlednit i velikost degradovaných molekul. Specifický povrch a velikost otvorů jsou pro sorbent typu 13X větší než pro Y a 4A. Tyto faktory způsobují, že zeolity podporují adsorpci molekul vody, hydroxylových iontů a molekul barviv, a to vede ke zvýšení fotoaktivity. Podle fotokatalytické aktivity lze seřadit připravené fotokatalyzátory následovně: zeolit 13X>Y>4A (cit.<sup>40</sup>).

Zeolity typu X a Y byly použity pro přípravu fotokatalyzátoru, jehož aktivita byla studována na degradaci acetofenu. Oba typy zeolitů mají průměr pórů okolo 0,74 nm a jde o aluminosilikáty, které se liší poměrem Si/Al. U zeolitu X je tento poměr 1,4, zeolit Y je polárnější, poměr Si/Al má hodnotu 2,4. Fotoaktivita je silně ovlivněna způsobem jejich přípravy a také teplotou kalcinace. Nejvyšší fotoaktivitu vykazoval fotokatalyzátor, jehož nosič má nižší hodnotu poměru Si/Al.

Rombický typ zeolitu sumárního vzorce  $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mordenit, se vyznačuje výbornými sorpčními schopnostmi. Vliv adsorpce, resp. velikosti adsorpční konstanty na rychlost fotodekompozice, byly sledovány na propionaldehydu<sup>41,42</sup>. V případě, že adsorbent má malou adsorpční konstantu, množství sorbovaného propionaldehydu je malé z důvodu nízké adsorpční síly, rychlost dekompozice je určena množstvím sorbovaného propionaldehydu. Se zvýšením adsorpční konstanty se zvyšuje i množství adsorbovaného propionaldehydu. Ovšem pokud je adsorpční konstanta příliš vysoká, adsorbovaný aldehyd není schopen transferu k aktivnímu místu oxidu titaničitého. Rychlost dekompozice je určena rychlostí zásobování částic  $\text{TiO}_2$  adsorbovaným propionaldehydem z nosiče, který přiléhá k částici  $\text{TiO}_2$ . Nejvyšší rychlosti dekompozice polutantu bylo dosaženo v případě, kdy adsorbent vykazuje střední hodnotu adsorpční konstanty; v tomto případě je adsorbováno velké množství aldehydu a zároveň jsou jeho molekuly ještě mobilní. Nárůst adsorpční konstanty na čtyřnásobek při použití různých adsorbentů má za následek až řádové zvětšení rychlostní konstanty degradace propionaldehydu<sup>41</sup>. Na druhé straně zvýšení konstanty adsorpce 10 krát při použití aktivního uhlí s sebou nese pokles hodnoty rychlostní konstanty na polovinu maximální hodnoty rychlostní konstanty, které bylo dosaženo při použití mordenitu jako adsorbentu<sup>41</sup>.

Organické sloučeniny obsahující dusík jsou předmětem zájmu jakožto polutanty, které jsou toxickými pesticidy a herbicidy. Příkladem je pyridin, hořlavina široce používaná při syntéze vitaminů, léků, při výrobě pryže, jako fungicid<sup>32</sup>. Aktivita fotokatalyzátoru připraveného procesem sol-gel s mordenitem jako sorbentem je větší než v případě samotného  $\text{TiO}_2$ . Systém  $\text{TiO}_2$ /mordenit byl imobilizován na skleněnou desku. Pyridin je schopný sorbovat na oxid titaničitý, ovšem tato adsorpce je slabší než na mordenit. Rychlost degradace

pyridinu je pak třikrát větší při použití  $\text{TiO}_2$ /mordenit ve srovnání s  $\text{TiO}_2$  (cit.<sup>32</sup>).

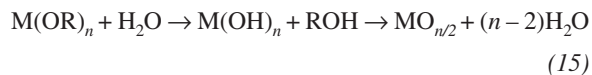
## 5. Metody přípravy systému sorbent-fotokatalyzátor

Jak už bylo uvedeno v předcházejícím odstavci, systém sorbent-fotokatalyzátor může vykazovat při fotokatalytické degradaci látek synergický efekt; dochází tedy ke zvýšení účinnosti degradace ve srovnání s reakcemi, kde byl použit pouze fotokatalyzátor. V následující části je uvedeno několik způsobů přípravy tohoto systému.

### 5.1. Proces sol-gel

Použitím procesu sol-gel lze připravit fotokatalyzátor s velkým specifickým povrchem, vysoké čistoty a homogenity. Touto metodou je také možné získat relativně jednoduše dopované materiály.

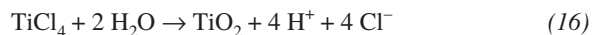
Podstatou solu-gelu je tvorba vazby mezi kovem a kyslíkem M-O-M při nízkých teplotách regulovatelným způsobem (volba rozpouštědla a jeho množství, pH reakční směsi apod.). Jako prekurzory oxidů kovů se používají jejich alkokidy  $\text{M}(\text{OR})_n$ . Tyto mají snahu reagovat se všemi sloučeninami obsahujícími hydroxylové skupiny, tedy i s vodou. Při hydrolyze se alkylová skupina nahrazuje vodíkem. Alkokidy ve vodném prostředí hydrolyzují a polykondenzací vytvářejí lineární nebo prostorové polymerní útvary; roztok alkokidů se tak mění na sol a v dalším průběhu reakce na gel. Souhrnně lze tento proces vyjádřit rovnicí



Nejčastěji používanými alkokidy kovů jsou tetraizopropoxid a tetrabutoxid titaničité. Tetrabutoxid titaničitý se často používá pro přípravu imobilizovaných vrstev oxidu titaničitého na různé nosiče, např. na skleněné tkaniny<sup>43</sup>.

### 5.2. Příprava $\text{TiO}_2$ hydrolyzou $\text{TiCl}_4$

Jako prekurzory nanokrystalického oxidu titaničitého mohou být použity anorganické titaničité soli. Jejich výhodou je ve srovnání s alkokidy nižší cena. Nejčastěji je tímto prekurzorem chlorid titaničitý  $\text{TiCl}_4$  (cit.<sup>36,44,45</sup>). Bylo zjištěno, že přídavek malého množství síranu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ovlivňuje velikost částic  $\text{TiO}_2$  a také jeho modifikaci. Vzniklé částice jsou jemnější než při použití alkokidu, produktem je anatas<sup>45</sup>. Proces tvorby lze popsat následující rovnicí vyjadřující hydrolyzu  $\text{TiCl}_4$



Z vodného roztoku  $\text{TiCl}_4$  byl za teploty okolo 273 K syntetizován nanokrystalický oxid titaničitý ve formě anatasu nebo směsi anatasu a rutilu. Přídavek malého množství síranu amonného podporuje vznik anatasu a inhibuje transformaci anatasu na rutil, prášek je tedy anatasem po kalcinaci při 923 K a 2 hodinách tepelného zpracování, přeměna na rutil probíhá při 923 K. Pokud nebyl při reakci použit  $\text{SO}_4^{2-}$ , byl vznikající

prášek směsí obou modifikací a při kalcinaci při 873 K se anatas začal transformovat na rutil. Tato teplota je přibližně stejná jako při použití alkoxydového prekurzoru. Koncentrace síranových iontů má vliv na velikost vznikajících částic. Jejich přídavek podporuje vznik anatasové fáze při nižší teplotě, velikost částic připraveného fotokatalyzátoru je menší než 7 nm a velikost specifického povrchu stanovená pomocí izothermy BET byla větší než  $189 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Přítomnost síranů totiž urychluje růst klastrů  $\text{TiO}_2$  v anatasové fázi.

### 5.3. Suspenze $\text{TiO}_2$

Jiný způsob přípravy systému fotokatalyzátor–sorbenť vyháází ze suspenze  $\text{TiO}_2$  ve vodě (pH–2,5), k níž se přidá nosič (příprava systému v ultrazvuku). Většina rozpouštědla je poté odpařena zahřáním za stálého míchání a dosušením, posledním krokem je kalcinace<sup>35,42</sup>. Nevychází se tedy ze žádného prekurzoru oxidu titaničitého, ale přímo z komerčně dostupného  $\text{TiO}_2$ .

### 5.4. Zapouzdření $\text{TiO}_2$ v zeolitu

Jde o metodu inkorporace oxidu titaničitého do dutin zeolitu typu  $\text{NH}_4\text{Y}$ , příp.  $\text{NaY}$  prostřednictvím iontové výměny mezi zeolitem a vodným roztokem soli titanu  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (částice  $\text{TiO}^{2+}$  mají větší pozitivní náboj ve srovnání s  $\text{NH}_4^+$ ) (cit.<sup>46</sup>). Analýzou takto připraveného systému fotokatalyzátor–sorbenť bylo zjištěno, že všechny částice Ti jsou přítomné uvnitř dutin zeolitu, a dále, že zapouzdřené částice Ti jsou shluky malých částic  $\text{TiO}_2$  různé velikosti a mají charakter polovodiče  $\text{TiO}_2$ . Účinnost tohoto systému byla posuzována prostřednictvím fotochemické redukce barviva sumárního vzorce  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichlorid) na jeho radikál<sup>46</sup>. Byly porovnávány tři systémy lišící se typem fotokatalyzátoru, a to: Degussa P25, fotokatalyzátor připravený iontovou výměnou a samotná sůl titanu  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Za daných podmínek posledně jmenovaný systém nevykazoval vznik radikálů  $\text{MV}^{++}$  vůbec a koloidní P25 měl dvakrát menší účinnost než systém připravený iontovou výměnou<sup>46</sup>.

## 6. Charakteristika fotochemických reakcí

### 6.1. Kvantový výtěžek

Základní charakteristikou každé fotochemické reakce je její kvantový výtěžek<sup>47,48</sup>. Je definován jako poměr rychlosti fotochemické reakce  $v_f$  a rychlosti absorpce záření  $v_a$ . Pro případy obtížně geometricky definovatelných reaktorů a pro rozsáhlé intervaly vlnových délek užívaného záření je vhodnější užít fotochemickou definici kvantového výtěžku v homogenní fázi: celkový kvantový výtěžek  $\Phi_{\text{celkový}}$  vyjadřuje podíl množství molekul přeměněných reaktantů nebo vzniklých produktů  $N_{\text{mol}}$  a množství kvant absorbovaných reaktantem (reaktanty) nebo fotokatalyzátorem  $N_f$

$$\Phi_{\text{celkový}} = \frac{N_{\text{mol}}}{N_f} \left[ \frac{\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}}{\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}} \right] = \frac{\text{rychlost reakce}}{\text{rychlost absorpce záření}} \quad (17)$$

Protože množství absorbovaných fotonů  $N_f$  je experimentálně obtížně stanovitelné z důvodu odrazu, rozptýlu, propustnosti (pro transparentní koloidy) a absorpce suspendovanými částicemi, nelze použít vztah pro výpočet kvantového výtěžku zahrnující dopadající záření, aniž bychom se nedopustili u heterogenních systémů poměrně velké nepřesnosti. Stanovení této charakteristiky fotoreakcí je ztíženo skutečností, že ovlivňujícími faktory jsou i geometrie reaktoru, zdroj světla a vlastnosti fotokatalyzátoru.

Kvantový výtěžek může být tedy popsán v heterogenním prostředí stejným způsobem jako pro homogenní fotochemii, pokud množství skutečně absorbovaných fotonů nebo část záření absorbovaná pevným katalyzátorem může být stanovena vhodnou spektroskopickou metodou<sup>49</sup>. Uváděný kvantový výtěžek je zdánlivý kvantový výtěžek, ve skutečnosti nižší hodnota skutečného kvantového výtěžku<sup>50</sup> (zdánlivý kvantový výtěžek je často označován jako fotochemická účinnost založená na celkovém množství fotonů dopadajících do reaktoru).

### 6.2. Relativní účinnost fotonů

Pro heterogenní fotokatalýzu je jednodušší provést jakýsi odhad účinností procesů. Přesněji, pomocí standardní organické látky a standardního fotokatalyzátoru se získá hodnota standardního kvantového výtěžku  $\Phi_{\text{stand}}$ . Kvantový výtěžek  $\Phi$  pro fotodegradaci daného substrátu je pak dán součinem  $\Phi_{\text{stand}}$  a relativní účinnosti fotonů  $\xi_r$

$$\Phi = \xi_r \cdot \Phi_{\text{stand}} \quad (18)$$

Jako standardní látka byl zvolen fenol<sup>47</sup>. Molekulární struktura fenolu je totiž přítomná v mnohých organických polutanech. Standardním fotokatalyzátorem byl oxid titaničitý Degussa P25.

Pokud jsou účinnosti fotonů  $\xi_r$  pro testovaný substrát a pro standardní aktinometr (fenol) získány za stejných experimentálních podmínek, není potřeba měřit tok fotonů. Platí tedy

$$\xi_r = \frac{\text{rychlost rozkladu substrátu}}{\text{rychlost rozkladu fenolu}} \quad (19)$$

pokud byly obě rychlosti naměřeny při stejných podmínkách.

Užití relativní účinnosti fotonů  $\xi_r$  umožňuje srovnání účinností reakcí prováděných v různých laboratořích. Hodnoty  $\xi_r$  mohou dále poskytovat informace o ochotě různých organických substrátů podléhat fotodegradaci a o rychlosti takovýchto degradačních reakcí. Ovšemže je  $\xi_r$  významná z hlediska jejího použití k odhadu kvantového výtěžku. Metoda relativní účinnosti fotochemické reakce je jednoduchá a nevyžaduje složité přístrojová vybavení. Může být upravena na kvantový výtěžek pro fotokatalytickou oxidaci daného substrátu.

## 7. Závěr

Fotochemická reakce s aplikací polovodiče–fotokatalyzátoru je velmi důležitou reakcí v oblasti environmentální chemie. Ke kompletní oxidaci polutantů dochází v průběhu několika hodin bez vzniku cyklických produktů.

V poloprovodních podmínkách byly odzkoušeny fotore-



aktory určené k mineralizaci organických nečistot ve vodě. Tyto pokusy však ukázaly značné nároky na vyšší účinnost použitého fotokatalyzátoru. A právě tento problém by mohl řešit synergický efekt systému TiO<sub>2</sub>-adsorbent, kde fotoaktivní místa na povrchu oxidu titaničitého jsou zásobována molekulami polutantů prostřednictvím adsorbentu, jenž má větší schopnost adsorpce polutantů než samotný TiO<sub>2</sub>. Vhodnými sorbenty se ukázaly být oxid křemičitý, aktivní uhlí a zeolity.

## LITERATURA

- Rajeshwar K.: Chem. Ind. (London) 1996, 454.
- Weichgrebe D., Volgelpohl A., Bockelmann D., Bahnmann D.: J. Catal. 56, 128 (1991).
- Sclafani A., Palmisano L., Farneti G.: Chem. Commun. 1997, 529.
- Brezová V., Blažková A., Karpinský L., Grošová J., Havlínová B., Jorík V., Čeppan M.: J. Photochem. Photobiol., A 109, 177 (1997).
- Tsai S.-J., Cheng S.: Catal. Today 33, 227 (1997).
- Blažková A., Csölleová I., Brezová V.: J. Photochem. Photobiol., A 113, 251 (1998).
- Chen D., Ray A. K.: Appl. Catal., B 23, 143 (1999).
- Augugliaro V., Palmisano L., Sclafani A.: Toxicol. Environ. Chem. 16, 89 (1988).
- Theurich J., Lindner M., Bahnmann D. W.: Langmuir 12, 6368 (1996).
- Stafford U., Gray K. A., Kamat P. V.: J. Catal. 167, 25 (1997).
- Guillard Ch., Disdier J., Herrmann J.-M., Lehaut C., Chopin T., Malato S., Blanco J.: Catal. Today 54, 217 (1999).
- Giménez J., Curcó D., Qeral M. A.: Catal. Today 54, 228 (1999).
- Brezová V., Blažková A., Šurina I., Havlínová B.: J. Photochem. Photobiol., A 107, 233 (1997).
- Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Serpone N., Hidaka H.: J. Photochem. Photobiol., A 109, 171 (1997).
- Tanaka K., Luesaiwong W., Hisanaga T.: J. Mol. Catal. 122, 67 (1997).
- Sánchez L., Peral J., Doménech X.: Electrochim. Acta 42, 1877 (1997).
- Tada H.: Langmuir 12, 966 (1996).
- Brezová V., Staško A.: J. Catal. 147, 79 (1994).
- Tada H., Akazawa M., Kubo Y., Ito S.: J. Phys. Chem. 102, 3782 (1998).
- Kratochvílová K., Klíma J., Ludvík J.: Chem. Listy 89, 470 (1995).
- Dillert R., Bahnmann D.: Newsletter 52, 33 (1994).
- Junkers J. C. a kol.: Chemická kinetika. NČAV, Praha 1963.
- Fernández-Ibáñez P., Malato S., Nieves F. J.: Catal. Today 54, 195 (1999).
- Sabate J., Anderson M. A., Kikkawa H., Edwards M., Hill C. G.: J. Catal. 127, 167 (1991).
- Serpone N., Pelizzetti E.: Photocatalysis, Fundamentals and Applications. Wiley, New York 1987.
- Torimoto T., Okawa Y., Takeda N., Yoneyama H.: J. Photochem. Photobiol., A 103, 153 (1997).
- Pozzo R. L., Baltanás M. A., Cassano A. E.: Catal. Today 39, 219 (1997).
- Torimoto T., Ito S., Kuwaba S., Yoneyama H.: Environ. Sci. Technol. 30, 1275 (1996).
- Xu Y., Langford C. H.: J. Phys. Chem. 101, 3115 (1997).
- Anderson C., Bard A. J.: J. Phys. Chem. 101, 2611 (1997).
- Nishikawa H., Takahara Y.: J. Mol. Catal. 172, 247 (2001).
- Sampath S., Uchida H., Yoneyama H.: J. Catal. 149, 189 (1994).
- Xu Y., Zheng W., Liu W.: J. Photochem. Photobiol., A 122, 57 (1999).
- Anderson C., Bard A. J.: J. Phys. Chem. 99, 9882 (1995).
- Lepore G. P., Persaud L., Langford C. H.: J. Photochem. Photobiol., A 98, 103 (1996).
- Minero C., Catozzo F., Pelizzetti E.: Langmuir 8, 481 (1992).
- Matos J., Laine J., Herrmann J.-M.: Appl. Catal., B 18, 281 (1998).
- Uchida H., Itoh S., Yoneyama H.: Chem. Lett. 1993, 1995.
- Tomkiewicz M.: Catal. Today 58, 115 (2000).
- Zhu C.: Chemosphere 41, 303 (2000).
- Takeda N., Torimoto T., Sampath S., Kuwabata S., Yoneyama H.: J. Phys. Chem. 99, 9986 (1995).
- Takeda N., Ohtani M., Torimoto T., Kuwabata S., Yoneyama H.: J. Phys. Chem. 101, 2644 (1997).
- Mikula M., Brezová V., Čeppan M., Pach L., Karpinský L.: J. Mater. Sci. Lett. 14, 615 (1995).
- Howe R. F., Grätzel M.: J. Phys. Chem. 89, 4495 (1985).
- Zhang Q.-H., Gao L., Guo J.-K.: Nanostruct. Mater. 11, 1293 (1999).
- Liu X., Iu K.-K., Thomas J. K.: Chem. Phys. Lett. 195, 163 (1992).
- Serpone N.: J. Photochem. Photobiol., A 94, 191 (1996).
- Bezděková K., Veselý M., Lapčík L.: Chem. Pap. 53, 149 (1999).
- Sun L., Bolton R.J.: J. Phys. Chem. 100, 4127 (1996).
- Cunningham J., Sedlák P.: J. Photochem. Photobiol., A 77, 255 (1994).

**K. Bezděková and M. Veselý (Chemical Faculty, Technical University, Brno): The Influence of Adsorption of Pollutants on the Rate of Their Photocatalytic Degradation**

Photocatalytic degradation of various organic pollutants has been proposed as a viable alternative in decontamination of waste water or drinking water. The rate of photoinduced heterogeneous reactions on semiconductor particles is usually influenced by the concentration of pollutants. Since the concentrations of the pollutants to be decomposed often lie in the ppm range or less, their low-frequent collision with TiO<sub>2</sub> photocatalysts makes the mineralization rate very low. In addition, the rate is also influenced by the adsorption ability of the polar surface of TiO<sub>2</sub>. A promising way to achieve the goal could be the use of adsorbents (SiO<sub>2</sub>, activated carbon, zeolites) as supporting materials for TiO<sub>2</sub>. Titanium dioxide can be anchored to supports using various procedures, e.g. hydrolysis of alkoxides. Inert supports for TiO<sub>2</sub> loading are effective in enhancing the photodecomposition rate because they concentrate substrates around TiO<sub>2</sub> particles.



# POJIVA A ADITIVA PRO CHEMICKOU STABILIZACI NEBEZPEČNÝCH ODPADŮ

ZDENĚK KAFKA a JANA PUNČOCHÁŘOVÁ

*Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: zdenek.kafka@vscht.cz*

Došlo dne 31.III.2001

---

Klíčová slova: stabilizace, pojiva, aditiva

---

## Obsah

1. Úvod
2. Princip stabilizace a požadavky na zneškodňované odpady
3. Základní druhy pojiv
4. Aditiva
  - 4.1. Přírodní materiály
  - 4.2. Průmyslové odpadní produkty
5. Nepříznivé účinky kontaminantů na chemickou stabilizaci
6. Závěr

## 1. Úvod

Odpady zahrnují širokou škálu typů látek včetně složek, které mohou různým způsobem poškozovat životní prostředí. Tyto kontaminanty se stávají velkým ekologickým problémem zejména v případě, začnou-li se ekosystémem nekontrolovane šířit. Jedná se např. o různé rozpustné soli (sloučeniny rtuti, olova a chromu), polární organické látky (fenoly) nebo organické látky silně rezistentní vůči přírodnímu rozkladu (PCB). Imobilizace nebezpečných složek odpadů je proto jedním ze základních požadavků ochrany životního prostředí.

Při nakládání s odpady je z hlediska bezpečnosti i z hlediska ekonomického velmi důležitá konzistence odpadových materiálů. Zvláště problematické jsou látky polotuhé s proměnným množstvím vody (kaly, filtrační koláče) a sypké materiály (popílky); v těchto případech je výhodné převést příslušný odpad do tuhé formy.

Současný celosvětový vývoj v odpadovém hospodářství směřuje k procesům fyzikálně-chemické úpravy odpadů. V souvislosti se změnami koncepce nakládání s odpady v zemích EU, zejména v oblasti skládkování, smí být na skládku ukládán pouze upravený odpad. Jednou z progresivních metod fyzikálně-chemické úpravy nebezpečných odpadů je jejich stabilizace<sup>1-3</sup>. Při úpravě tohoto typu dochází zpravidla k imobilizaci přítomných kontaminantů za vzniku nerozpustných produktů, které se vyznačují trvale sníženou vyluhovatelností.

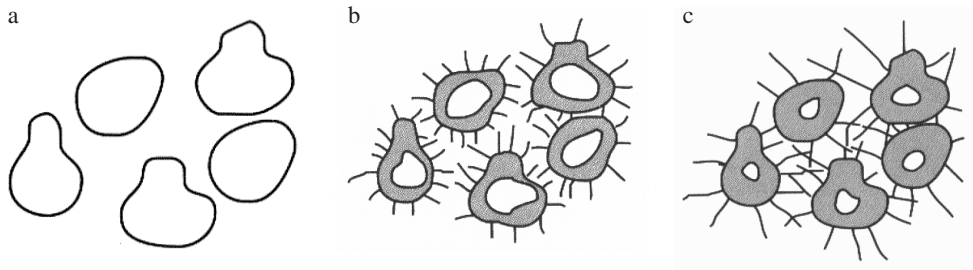
## 2. Princip stabilizace a požadavky na zneškodňované odpady

V procesu stabilizace se většinou jedná o účelovou chemickou reakci, při které dochází k přeměně na nerozpustný produkt, vyznačující se sníženou vyluhovatelností jednotlivých složek, nebo jejich zachycení na vhodný sorbent. Chemické látky jsou v odpadu obvykle chemicky vázány s přidávaným materiálem, jako jsou hydraulická nebo organická pojiva, speciální aditiva a aktivátory nebo akcelerátory. Ve většině případů přitom dochází ke zpevňování (solidifikaci) odpadu a k vytváření bariéry mezi částicemi odpadu a prostředím. Proto se úpravy tohoto typu v odborné literatuře označují často jako technologie S/S (stabilizace/solidifikace). Přítomné kontaminanty se chemicky vážou na matici tvořenou anorganickou nebo organickou látkou do inertního produktu, což je výhodné zejména z praktického hlediska (lepší manipulace, omezená vyluhovatelnost). Pokud malé částičky odpadu (molekuly nebo atomy) reagují se složkami solidifikačního média chemicky nebo s ním vytvářejí směsi, jedná se o fixaci. Takový případ nastává u některých organických odpadů, které se rozpouštějí v roztaveném bitumenu, a po jeho ztuhnutí vzniká pevná slitina. Když je zpevňujícím médiem sklotvorný materiál, stávají se jednotlivé atomy složek odpadů součástí mřížky vznikajícího skla. Pokud složky odpadů nejsou schopny vytvářet sloučeniny nebo se mísit se solidifikačním médiem, ale solidifikující médium malé částičky odpadu obaluje, a tím je izoluje od životního prostředí, jedná se o enkapsulaci. Jako příklad lze uvést vitrifikaci odpadu obsahujícího chrom, jehož atomy nejsou schopny vytvářet se sklotvornými materiály skla, a dochází pouze k obalení shluků oxidu chromu sklem.

Pro využití procesu stabilizace odpadů je třeba splnit některé požadavky a před vlastní solidifikací je výhodné odpady určitým způsobem upravit. Jedná se zejména o převedení nebezpečných složek odpadu do málo rozpustné formy, což je důležité především v přítomnosti těžkých kovů nebo jiných anorganických látek. Těžké kovy lze srážet v alkalickém prostředí jako málo rozpustné hydroxidy. Dalším požadavkem je odstranění vlhkosti nebo těkavých složek odpadu. Hlavním důvodem tohoto procesu je nebezpečí pěnění při aplikaci fixačních metod založených na vnášení odpadu do roztavené hmoty (síra, asfalty). Důležité je rovněž převedení pastovitých, kapalných nebo prachových nebezpečných odpadů do granulované formy, která umožňuje dokonalejší smíšení s obalovou látkou při solidifikaci.

Mezi odpady, které lze zneškodňovat procesy S/S patří zejména:

- půdy kontaminované polychlorovanými bifenoly,
- půdy kontaminované polyaromatickými uhlovodíky,
- půdy kontaminované různými oleji,
- kaly obsahující organické látky,
- kaly obsahující oleje a tuky,
- některé odpady z petrochemického průmyslu,
- odpady z výroby fenolových pryskyřic,



Obr. 1. Hydratace cementu

– radioaktivní odpady (včetně odpadů se silnou radioaktivitou).

Největší zkušenosti s využitím technologií S/S jsou však v oblasti zneškodňování anorganických odpadů obsahujících těžké kovy. Jako příklady nebezpečných odpadů zneškodňovaných popsanou technologií s využitím nejčastěji používaných hydraulických pojiv lze uvést:

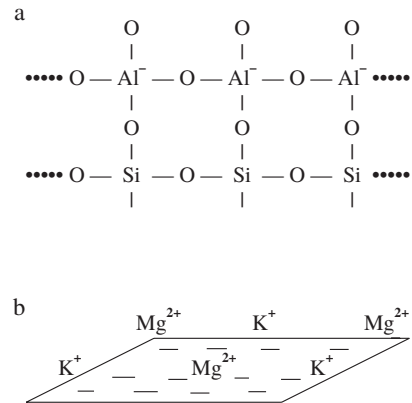
- popílký obsahující kadmium, olovo, arsen a některé další kovy,
- odpady z výroby herbicidů obsahující převážně arsen,
- filtrační koláč např. z procesu čištění odpadních plynů obsahující zinek,
- kontaminované půdy obsahující různé těžké kovy,
- zbytky katalyzátorů obsahující měď,
- kaly z úpraven kovů obsahující zinek, kadmium a chrom,
- kaly z barvíren obsahující různé těžké kovy,
- slévárenské kaly obsahující různé těžké kovy.

### 3. Základní druhy pojiv

Z celé řady pojiv, která jsou vhodná pro procesy stabilizace nebezpečných odpadů, se nejčastěji využívají cement a vápno.

Cementotvorné látky<sup>4</sup> jsou někdy označovány jako hydraulická pojiva, která po smíchání s vodou tuhnou na vzduchu i pod vodou. Podle typu vstupních surovin při výrobě se rozlišují dva základní druhy těchto materiálů. Jedná se o cement portlandský, který se vyrábí z vápence a jílu, a cement puzzolánový (fímský), kdy vstupními surovinami pro výrobu jsou vápenc a popel, původně sopečný, nyní převážně struskový. Technologie s využitím puzzolánických cementů jsou žádoucí zejména z důvodu možnosti zpracování odpadního produktu (popílků), což se může projevit v nižších nákladech v důsledku úspory relativně drahého cementového pojiva<sup>5</sup>. Po smíchání cementu s vodou jsou nehydratovaná zrna cementu dispergována ve vodě (obr. 1a). Po proniknutí vody do suchých cementových zrn se začínají tvořit krystaly hydratovaných vápenatých hlinitokřemičitanů vyrůstající jako jemná vlákna ze zrn (obr. 1b) a postupně vzniká pevná matrice. Pevnost cementu se zvyšuje s růstem krystalů a následně tvorbou překrývající se a do sebe zapadající krystalové sítě (obr. 1c). Při stabilizaci odpadních materiálů jsou složky odpadů fixovány právě touto krystalickou maticí.

Potřebná volná voda se může vyskytovat v samotném odpadu, nebo je třeba ji zvlášť přidávat. Poměr množství přidané volné vody k množství cementu je hlavním faktorem, který ovlivňuje porozitu a pevnost výsledného stabilizátu<sup>7</sup>. Kvalita stabilizátu včetně množství potřebné vody je samozře-



Obr. 2. Struktura jílových minerálů

jmě ovlivněna i typem zneškodňovaného odpadu a jeho formou (jemný prášek, zrnitý materiál atd.) a dále přidávkem různých aditivních látek. Příkladem může být chlorid vápenatý, který již ve velmi malých koncentracích značně urychlí vytvrzení cementu, nebo jemné adhezivní materiály, které mohou pokrývat částice cementu, a bránit tak růstu hlinitokřemičitanových krystalů a cementových zrn<sup>8</sup>.

Vápno<sup>9-11</sup> je další materiál, který se velmi často využívá k solidifikaci problematických odpadů. Vápené materiály bývají někdy označovány jako nehydraulická neboli vzdušná pojiva, neboť tvrdnou pouze na vzduchu. Tuhnutí je způsobeno karbonizací atmosférickým oxidem uhličitým. K nejčastěji používaným patří bílé vápno a vápený hydrát. Vápno (oxid vápenatý CaO), přechází přidávkou vody na hydroxid vápenatý Ca(OH)<sub>2</sub> (vápený hydrát, hašené vápno), který reakcí s oxidem uhličitým vytvoří tuhý uhličitý vápenatý CaCO<sub>3</sub>. Přidávkou sklotvorných křemičitanových materiálů (např. písku) nastává propojení s fází uhličitánu vápenatého prostřednictvím vazeb –Si–O–Ca<sup>2+</sup> v pevný celek.

Vzhledem k alkalické reakci vápených materiálů lze vápno jako pojivo s výhodou využít pro stabilizaci odpadu obsahujícího kyselou složku.

### 4. Aditiva

Aditivum představuje pro daný odpad chemické činidlo, které buď reaguje s přítomnými polutanty, nebo tyto polutanty váže do matrice příslušného stabilizátu, a tvoří tak z hlediska životního prostředí neškodný produkt<sup>12</sup>. Úkolem aditiv, přidávaných v různém množství k pojivům, je další snížení vylu-

hovatelnosti kontaminantů z produktů připravených stabilizací. Vzhledem k tomu, že obsah toxických kontaminantů je ve většině reálných vzorků relativně nízký, stačí v řadě případů i nepatrný přídavek příslušného aditiva, který je stechiometricky řádově vyšší, a tudíž pro dosažení žádaného efektu dostatečný. Často se naopak jedná o náhradu relativně drahých surovin používaných jako pojiva (cement, vápno) levnějšími materiály, někdy i odpadními, které lze v tomto procesu využít. Platí to zejména o popílku<sup>13</sup> nebo síranu vápenatém, které vznikají ve velkých objemech jako odpadní produkty, a jejich potenciální využití je tudíž z ekonomického hlediska výhodné.

Jako aditiva se často používají přírodní materiály na bázi jílu nebo průmyslové odpadní produkty.

#### 4.1. Přírodní materiály

Přírodní materiály používané jako aditiva k příslušným pojivům, např. různé typy jílu<sup>14,15</sup>, bentonit<sup>16</sup> a zeolity mají schopnost fixovat do svých krystalových struktur, vyznačujících se vrstevnatostí, různé atomy nebo molekuly, které případně mohou být i nebezpečnými komponentami odpadních produktů<sup>17</sup>. Jílové materiály se používají buď ve své původní formě, kdy jsou v mezivrstevním prostoru přítomny kationty např. alkalických kovů, kovů alkalických zemin a proměnlivý obsah vody, nebo je vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami vhodným způsobem rozšířena. Uvedená úprava vede ke zlepšení sorpčních a vazebných schopností těchto materiálů.

Jíly<sup>18</sup> jsou přírodní sekundární minerály vznikající zvětráváním primárních křemičitanových hornin. Podle velikosti základních částic se dělí na jíly fyzikální o průměru částic pod 2 μm a jemnější jíly koloidní s průměrem částic pod 0,1 μm.

Jíly obsahují vrstevnaté struktury podobné deskám (obr. 2a), přičemž se pravidelně střídají vrstvy Si–O s vrstvami Al–O. „Křemičitanová vrstva“ je tvořena tetraedry Si–O, kde každý atom křemíku je obklopen čtyřmi atomy kyslíku. Z těchto čtyř kyslíkových atomů jsou tři sdíleny s dalším tetraedrem. „Hlinitanová vrstva“ sestává z oktaedrů Al–O, kde je každý atom hliníku obklopen šesti atomy kyslíku, z nichž část je sdílena se sousedními atomy hliníku a některé propojují sousední oktaedrickou a tetraedrickou vrstvu. Protože jádra atomů hliníku obsahují o jeden proton méně než jádra atomů křemíku, jeví se vrstva alumooktaedrů jako záporně nabitá (obr. 2b). Jílové strukturální vrstvy mohou nabýt negativního náboje také náhradou křemíku a hliníku kationty kovů podobné velikosti, ale s menším nábojem ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Negativní náboj jílových struktur musí být vyvážen vazbou s kationty.

V půdním prostředí jíly vážou většinou kationty alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo amoniových kationtů  $NH_4^+$ . Jílové materiály však především velmi ochotně vážou vodu, resp. ionty  $H_3O^+$ . V jílech se tak tvoří vrstvy vody, které se ve vhodných podmínkách opět uvolňují. Tyto procesy odpovídají botnání a smršťování jílu. Jestliže jsou jíly použity jako aditiva při stabilizačních technologiích, chovají se jako měniče kationtů a poutají velmi pevně např. toxické kationty těžkých kovů. Jako složka půd v životním prostředí mohou adsorbovat i různé organické látky, zejména z vodné fáze. Tyto sorbované organické látky mohou být navíc biodegradovány mikrobiálními procesy probíhajícími na povrchu jílových částic.

Mezi často používané hlinítokřemičitanové s vrstevnatou strukturou patří bentonit. Je to reziduální hornina vznikající

zvětráváním pyroklastických hornin (tj. hornin tvořených sopečnými vyvřelinami – vulkanickým sklem a krystaly minerálů z lávy). Velká adsorpční schopnost souvisí s vysokou hodnotou měrného povrchu bentonitů a u nejlepších druhů dosahuje  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (pro srovnání – měrný povrch kaolinu se pohybuje v rozmezí  $3\text{--}70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , u illitických jílu jde o hodnoty  $70\text{--}150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Organofilní jíly jsou přirozené jíly s podílem humusu nebo jíly cíleně upravované. Jílové vrstevnaté silikáty mají vhodnou stavbu pro různé modifikace jejich struktury vedoucí ke změně fyzikálních i chemických vlastností výsledných produktů<sup>19</sup>. Mezi vrstvy krystalové mřížky je totiž možno za určitých teplotních a tlakových podmínek včlenit např. kationty kovů, molekuly vody, ale i objemnější molekuly organických látek nebo komplexní ionty. Druh a koncentrace hostitelské molekuly pak určuje vlastnosti výsledného produktu. Tento proces známý pod názvem interkalace by mohl přispět k vývoji nových materiálů s požadovanými mimořádnými vlastnostmi<sup>19</sup> pro technologii S/S. Příkladem může být jílový montmorillonit modifikovaný kvarterními amoniiovými solemi<sup>20</sup>.

#### 4.2. Průmyslové odpadní produkty

Z průmyslových odpadních produktů je ekonomicky výhodné využít odpadního síranu vápenatého, tzv. energosádrovce, který vzniká ve velkých objemech jako odpad při mokré vápencové vypírce kouřových plynů<sup>21</sup>, a dále popílku produkovaného při spalování uhlí<sup>22</sup> nebo tuhých odpadů, který je zachycován v prvním stupni čištění spalin spočívajícím v odlučování tuhých látek na elektrostatických filtrech.

Síran vápenatý existuje v několika hydratovaných formách, lišících se přítomností (nebo nepřítomností) určitého počtu molekul vody. Jsou to:

- anhydrit – bezvodý síran vápenatý  $CaSO_4$ , romboický minerál,
- sádra – dehydratovaná hornina  $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ ; vyrábí se žiháním sádrovce,
- sádrovec –  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ , monoklinický minerál.

Pro účely stabilizace se používá především energosádrovec<sup>23</sup>, který je produktem reakce mezi vápencem a kyselými složkami kouřových plynů, zejména oxidu siřičitého, a následné oxidace. Z hlediska chemického složení je tvořen z 80–95 %  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ . Dále obsahuje 1–10 %  $SiO_2$ , 0,5–5 %  $Al_2O_3$ , 0,5–3 %  $CaCO_3 + MgCO_3$  a v koncentracích do 1 % mohou být přítomny  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SO_2$ , fluor a chlor. Střední velikost částic bývá 70–90 μm v závislosti na konkrétní technologii odsíření. Odpadní energosádrovec je produkován s určitým obsahem vody (přibližně 10 %) zpravidla v suspenzní formě. Obsah kontaminujících kovů bývá obvykle o 1 až 2 řády nižší než u popílku.

Složení odpadních popílků, které se s výhodou používají jako puzzolanické aditivní složky v solidifikačních technologiích, je proměnlivé v závislosti na typu spalovaného uhlí. Chemicky se jedná o látky s vysokým obsahem sklotvorného materiálu. Obsahují průměrně 45–55 %  $SiO_2$ , 17–30 %  $Al_2O_3$ , 5–18 %  $Fe_2O_3$ , jednotky procent  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  a  $SO_3$ . Velikost částic popílku je řádově  $10^{-7}\text{--}10^{-3}$  m. Obsah kovů (Cu, Zn, Pb, As, Co, Cr, Ni, Mn) se pohybuje v rozmezí desítek až stovek ppm, přičemž vyšší koncentrace bývají dosahovány na jemnějších frakcích. Při stabilizaci se využívá tzv. puzzolanických vlastností popílku, což je schopnost za ur-

Tabulka I  
Nepříznivé účinky chemických látek na stabilizační procesy<sup>24</sup>

| Chemická látka   | Nepříznivé účinky   |
|--|---|
| Těžké kovy (Zn, Cd, Hg, Pb, As, Cr)  | zpomalení tuhnutí při cementaci   |
| Oxidační činidla (HNO <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) | rozpad stabilizační matrice organických polymerů  |
| Rozpustné soli mědi, zinku, hořčíku, cínu a olova  | nabotnění a tvorba prasklin v cementové nebo vápenné matrici, zvětšení povrchu přístupného k vyluhování                         |
| Anionty v kyselých rozpouštědlech, které tvoří rozp. vápenaté soli (např. chloridy, uhličitany, acetáty) | kation-výměnné reakce, které vedou k vyloužení vápníku, zvyšují propustnost a snižují pevnost příslušného vápenného stabilizátu |
| Oleje a tuky   | tvorba hydrofobního povlaku na částicích cementu, zamezení hydratace, tuhnutí a zrání cementu, snížení pevnosti                 |
| Polární organické látky (alkoholy, fenoly, glykoly, organické kyseliny)                                  | zpomalení tuhnutí cementu, snížení dlouhodobé stálosti a pevnosti   |
| Nepolární organické látky  | zpomalení tuhnutí cementu, snížení dlouhodobé stálosti, zvýšení odpařování těkavých látek během míchání                         |
| Těkavé organické látky   | odpařování působením reakčního tepla, nelze je účinně imobilizovat  |
| Fenoly   | snížení pevnosti  |
| Alifatické a aromatické uhlovodíky   | zpomalení tuhnutí při cementaci   |

čítých podmínek hydraulicky tuhnout a tvrdnout. Tato schopnost se obvykle iniciuje v alkalickém prostředí, tedy v přítomnosti cementu nebo vápna, jakožto nejčastěji používaných pojiv, a vody. Produkty stabilizace dosahují po zatvrdnutí pevnosti okolo 10 MPa.

## 5. Nepříznivé účinky kontaminantů na chemickou stabilizaci

Stabilizační procesy mohou být ovlivněny přítomností některých chemických látek v odpadu nebo i jiným způsobem, např. poměrem odpadu k použitému pojivu, obsahem vody, dobou tuhnutí nebo teplotou. Nepříznivé účinky chemických látek se projevují zejména

- zabráněním zabudování odpadu do matrice pojiva,
- zpomalením tuhnutí,
- snížením stability matrice produktu, a tím zvýšením vyluhovatelnosti odpadu,
- snížením mechanické pevnosti konečného odpadu.

Příklady některých chemických látek, které mají nepříznivé účinky na stabilizační procesy, jsou uvedeny v tabulce I.

## 6. Závěr

Čtené laboratorní experimenty i pokusy s reálnými odpadovými materiály dokázaly schopnost stabilizovaných či solidifikovaných forem snížit kombinací fyzikálních a chemických mechanismů mobilitu příslušných kontaminantů. Přesnou povahu těchto mechanismů však není možné obecně popsat. Důležitým požadavkem na kvalitu solidifikátu je za-

držení kontaminujících složek po dlouhou dobu. Provedení dlouhodobých expozic přímo v environmentálních podmínkách bývá obvykle technicky špatně schůdné. Realizace kvalitních dlouhodobých laboratorních testů je obtížná, protože všechny environmentální faktory, které ovlivňují odpady, lze těžko definovat. Laboratorní testy také nikdy neodrážejí dokonale realitu životního prostředí.

Hlavním problémem při definování obecných principů procesů S/S ale zůstává velká druhová pestrost zneškodňovaných odpadů. Navíc jsou technologické parametry procesů S/S velmi často předmětem výrobního tajemství firem zabývajících se úpravou odpadů. Vzhledem k budoucí strategii nakládání s odpady musí být technologie S/S koncipovány vždy pro daný druh konkrétního odpadu na základě znalostí fyzikálních a chemických principů možných a realizovatelných vazeb vhodných pojiv (případně aditiv) a jednotlivých složek příslušných odpadů. Za nejdůležitější efekt úpravy odpadů vedoucí ke snížení vyluhovatelnosti by vedle zmenšení specifického povrchu měla být považována především účinná chemická stabilizace kontaminantů, které jsou v odpadech přítomny.

## LITERATURA

1. Kafka Z., Vošický J.: Chem. Listy 92, 789 (1998).
2. Kuraš M.: *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. ČEÚ/VŠCHT, Praha 1994.
3. Kuraš M.: *Odpadové fórum* 6, 17 (2001).
4. Jiříček M.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2001.
5. Ben K., Temini M., Camps J. P., Laquerbe M.: *Mater. Struct.* 30, 335 (1997).
6. Lowe J. N.: *Chemistry, Industry and Environment*. W. C. Brown Publishers, Dubuque 1994.



7. Means J. L., Smith L. A., Nehring K. W., Brauning S. E., Gavaskar A. R., Sass B. M., Wiles C. C., Mashni C. I.: *Solidification/Stabilization to Waste Materials*. Lewis Publishers, Boca Raton 1995.
8. Revíková M.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2001.
9. Helan B., Klement K.: *Vápno – výroba a použití*. SNTL, Praha 1960.
10. Kafka Z., Březina M.: *Odpady 2000* (3), 18.
11. Landsmann K.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2000.
12. Dutre V., Vandecasteele C.: *Waste Manage. Res.* 16, 625 (1997).
13. Vempati R. K., Mollah Y. A., Chintala A. K., Cocke D. L., Beegly J. H.: *Waste Manage. Res.* 15, 433 (1995).
14. Temini M., Amor K. B., Camps J. P.: *Appl. Clay Sci.* 13, 245 (1998).
15. Xeidakis G. S.: *Eng. Geol.* 44, 107 (1996).
16. Dweck J., Mauricio P.: *J. Environ. Sci. Health, Part A* 35, 715 (2000).
17. Yousuf M., Mollah Y. A., Vempati R. K., Lin V. C., Cocke D. L.: *Waste Manage. Res.* 15, 2 (1995).
18. Čapková P.: *Vesmír* 1999 (4), 197.
19. Čapková P.: *Vesmír* 2000 (11), 617.
20. Kuraš M.: *EKO* 1999 (1), 26.
21. Kafka Z., Březina M., Vošický J.: *EKO* 1999 (3), 13.
22. Vaněk V.: *Odpady* 1994 (5), 26.
23. Prokopec L.: *Odpady z energetiky. Odpady, jejich využití a zneškodňování*, sborník přednášek. VŠCHT, Praha 1997.
24. U.S. Environmental Protection Agency. 1989g. *Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes: Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening, and Field Activities*. EPA/625/6-89/022.

**Z. Kafka and J. Punčochářová** (*Department of Chemistry of Environment Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Binders and Additives for Chemical Stabilization of Dangerous Wastes**

The article deals with evaluation of various types of binders and additives utilized for chemical stabilization of dangerous wastes. Attention is focused on cement and lime, on natural materials of clay type, and on industrial waste products such as calcium sulfate or fly ash. A principle of stabilization and requirements for disposal of wastes are described, and examples are given of some dangerous wastes envisaged for the use of the stabilization/solidification technology. Adverse effects of contaminants on chemical stabilization are also discussed.



## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### MOŽNOSTI BIOLOGICKÉHO ODSTRAŇOVANIA MEDI Z ODPADNÝCH VÔD

ALENA LUPTÁKOVÁ<sup>a</sup> a JANA KADUKOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 043 53 Košice, <sup>b</sup>Ústav metalurgie a materiálov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika

e-mail: [luptakal@saske.sk](mailto:luptakal@saske.sk), [kadukova@hfnov.tuke.sk](mailto:kadukova@hfnov.tuke.sk)

Došlo dňa 16.XI.2001

Kľúčové slová: sulfát-redukujúce baktérie, biosorpcia, *Chlorella kessleri*, zelené riasy, ťažké kovy

### Úvod

Ochrana kvality vody reprezentuje jednu z kľúčových úloh environmentálnej politiky vyspelých štátov sveta. Kvalita vôd je závislá od prírodných podmienok (hydrometeorologických, hydrogeologických, hydrochemických a pod.). Sekundárne ju ovplyvňujú antropogénne vplyvy (priemyselná činnosť, poľnohospodárske aktivity a osídlenie). Typickými predstaviteľmi rizikových polutantov antropogénneho pôvodu vo vodách sú ťažké kovy. Ich výskyt vo vodách je zvlášť nežiadúci z dôvodu ich toxicity a vysokej mobility v kvapalnom prostredí, v ktorom môžu byť v niektorých prípadoch transformované na ešte toxickejšie zlúčeniny<sup>1</sup>.

Existuje mnoho rôznych technológií na odstraňovanie ťažkých kovov z vôd. V súčasnej dobe však rastie záujem o rozvoj technológií, ktoré by účinne a pokiaľ možno nevratne, s čo najmenším dopadom na životné prostredie znížili koncentráciu daných rizikových faktorov. Vysokú mieru aktuálnosti majú v tomto smere biotechnológie, t.j. biologické procesy, ktoré riadene využívajú vhodné mikroorganizmy alebo ich metabolické produkty na technologické účely. Priemyselný biologický proces čistenia odpadových vôd od kovov možno chápať ako riadené zintenzívnenie environmentálnych procesov bežne prebiehajúcich v prírodných vodách, ku ktorým dochádza na základe bioakumulácie kovov, prostredníctvom metabolickej činnosti mikroorganizmov v aeróbných alebo anaeróbných podmienkach<sup>2</sup>.

Procesy, ktorými mikroorganizmy alebo aj ich produkty reagujú s ťažkými kovmi, sú rozdielne a ich znalosť z hľadiska biochemických a fyzikálnych pochodov, ktorými dochádza k väzbe kovu na živú alebo mŕtvu organickú hmotu, umožňuje špecifikovať a riadiť tieto mikrobiálne procesy tak, aby sa zvýšilo množstvo, rýchlosť a selektivita akumulácie kovov. Z hľadiska spôsobu akumulácie kovov mikroorganizmami rozlišujeme päť hlavných mechanizmov<sup>3</sup>:

- väzba kovu k povrchu bunky (biosorpcia),
- intracelulárna (vnútrobunková) akumulácia,

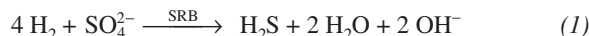
- volatizácia (vyparovanie),
- extracelulárna (mimobunková) akumulácia, ktorú predchádza tvorba komplexov kovov,
- extracelulárne (mimobunkové) zrážanie kovov.

### Teoretická časť

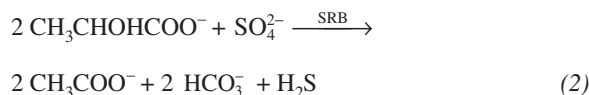
Precipitácia ťažkých kovov aplikáciou sulfát-redukujúcich baktérií

Sulfát-redukujúce baktérie (SRB) sa v prírode vyskytujú v anaeróbných zónach pôdy, vôd (banské, stokové, odpadové), ale aj v črevách človeka a zvierat.

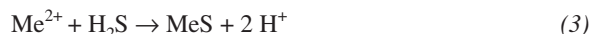
Sulfát-redukujúce baktérie majú nenahraditeľnú funkciu v kolobehu síry v prírode a predstavujú skupinu chemoorganotrófnych, striktno anaeróbných, gramnegatívnych a nespórotvorných (okrem rodu *Desulfotomaculum*) baktérií. Charakteristická je pre nich schopnosť využívať pri anaeróbných respiračných pochodoch ako akceptory elektrónov sulfáty, ktoré redukujú na sulfidy, a vzhľadom na túto skutočnosť sa proces nazýva bakteriálna redukcia sulfátov<sup>4</sup>. Donorom elektrónov môže byť plynný vodík (autotrófna sulfát-redukcia):



alebo organický substrát (heterotrófna sulfát-redukcia):



Sulfát-redukujúce baktérie tak produkujú značné množstvo sulfánu, ktorý vo vodnom prostredí ľahko reaguje s kationmi ťažkých kovov za vzniku málo rozpustných sulfidov:



Prírodné biologické aktivity sulfát-redukujúcich baktérií popísané uvedenými rovnicami (1), (2) a (3) je možné, ako už bolo vyššie uvedené, použiť pre odstránenie ťažkých kovov a aj sulfátov z odpadových vôd. Je to nekonvenčná biologicko-chemická metóda, ktorú z hľadiska mechanizmu akumulácie kovu mikroorganizmami klasifikujeme ako extracelulárne zrážanie kovov.

Biosorpcia ťažkých kovov aplikáciou zelených rias

Druh *Chlorella kessleri* patrí medzi zelené riasy (oddeľenie Chlorophyta)<sup>5</sup>. Bunky sú sférické alebo široko elipsoidné, relatívne malé, 2–12 μm v priemere, s hladkou bunkovou stenou, bez škrobu. Zvyčajne vytvára 4 autospóry, uvoľňujúce sa prasknutím materskej bunkovej steny. Niekedy sú bunky

do vytvorenia autospór usporiadané tetraedricky. Vyskytuje sa v pôdach a vo vodách<sup>6,7</sup>.

Biosorpcia je pasívna schopnosť buniek zachytávať kovy. Je zapríčinená množstvom fyzikálno-chemických mechanizmov závisiacich od existencie rôznych vonkajších faktorov, typu kovu, jeho iónovej formy v roztoku a od typu aktívnych väzbových miest na povrchu bunky. Dôležitým znakom biosorpcie je, že tieto procesy môžu prebiehať aj v čase, keď je bunka neaktívna alebo mŕtva. V širšom slova zmysle ju môžeme chápať ako proces zachytenia a akumulácie kovu z prostredia bunkou.

Biosorpciu bunkou riasy môžeme rozdeliť do dvoch fáz<sup>8,9</sup>:

- prvá je rýchla, nezávislá od metabolizmu,
- druhá je pomalá, od metabolizmu závislá.

Prvá zahŕňa akumuláciu kovu v zložkách bunkovej steny a trvá asi 5–10 minút. Druhá súvisí s transportom kovu do bunky, je oveľa pomalšia a je inhibovaná metabolickými inhibítormi, ako je nízka teplota, nedostatok energetických zdrojov (svetlo) a pod.

Pri biosorpcii sa uplatňuje mnoho rôznych mechanizmov viazania kovov. Za základné sú považované chemisorpcia (iónová výmena, tvorba komplexných zlúčenín, tvorba chelátov), fyzikálna adsorpcia a mikroprecipitácia, ale predpodobne dochádza aj ku oxidačným a redukčným reakciám. Je možné, že na biosorpcnom procese sa podieľajú viaceré mechanizmy súčasne v závislosti na type biosorbentu a zložení roztoku.

## Experimentálna časť

### Materiál a metódy (sulfát-redukujúce baktérie)

Sulfát-redukujúce baktérie boli vyizolované metódou podľa J. Postgata<sup>10</sup>, za použitia selektívneho živného média DSM-63, zo vzorky odpadovej vody používanej na umývanie strojov v hutníckych prevádzkach. Voda bola značne znečistená, s ostrým zápachom po H<sub>2</sub>S a s pH 7,5.

Modelové roztoky s koncentráciou Cu<sup>2+</sup> 5, 10 a 20 mg.l<sup>-1</sup> boli pripravené z CuSO<sub>4</sub>.5 H<sub>2</sub>O (stupeň čistoty p.a.) a ich pH bolo upravené na vhodnú hodnotu s 2 M-HCl alebo 2 M-NaOH.

Boli použité nasledujúce analytické metódy – koncentrácia sulfátov v priebehu sulfát-redukcie bola sledovaná nefelometricky vo forme koloidného BaSO<sub>4</sub>; koncentrácia Cu<sup>2+</sup> bola stanovovaná atómovou absorpčnou spektroskopiou (Spektrometer AA – 30, Varian); meranie pH bolo realizované pH-metrom a kombinovanou sklenenou elektródou s nasýtenou kalomelovou elektródou (SKE); koncentrácia CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S bola sledovaná analyzátorom plynov OLDHAM MX-21.

Precipitácia Cu<sup>2+</sup> z modelového roztoku so sulfát-redukujúcimi baktériami prebiehala v troch po sebe naväzujúcich etapách:

1. mikrobiálna produkcia H<sub>2</sub>S – bola uskutočnená za anaeróbných podmienok v diskontinuálnom a hermeticky uzavretom vsádkovom reaktore pri teplote 30 °C, pH 7,5, staticky a za použitia selektívneho živného média podľa DSM-63,
2. precipitácia Cu<sup>2+</sup> mikrobiálne vyprodukovaným H<sub>2</sub>S – nasledovala po naštartovaní bakteriálnej sulfát-redukcie v prvom reaktore. Prebiehala kontinuálnym privádzaním

plynnej fázy z prvého reaktora do druhého reaktora naplneného modelovým roztokom,

3. separácia precipitátov, t.j. sulfidov medi.

### Materiál a metódy (zelené riasy)

Čistú kultúru riasy *Chlorella kessleri* sme získali z Botanického ústavu SAV v Bratislave. Biomasa bola pomnožená v médiu Z (ZEHNDER in STAUB 1961). Počas pomnožovania bola kultúra prevzdušňovaná a osvetľovaná 4 žiarivkami s výkonom 40 W. Počet buniek bol stanovovaný počítaním v Bürkerovej komôrke, prepočet na suchú hmotu bol urobený na základe experimentu. Suchá mŕtva biomasa bola získaná sušením pri teplote 50–55 °C.

Sorpčné experimenty boli robené v umelo pripravenom médiu s objemom 50 ml. Riasy v koncentrácii 3,33 g.l<sup>-1</sup> (približne 10<sup>7</sup> buniek v 1 ml) boli prefiltrované cez membránový filter a pridané do média s kovom. pH bolo udržiavané na hodnote 5, bolo merané digitálnym pH-metrom (testo 252) a upravované pridávaním 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 10% NaOH. Teplota sa počas pokusu pohybovala v rozmedzí 23 a 24 °C. Vzorky s objemom 10 ml boli odobraté po 60 a 120 minútach a 24 hodinách z média s nižšou koncentráciou medi a po 30, 60, 90, 120 a 360 minútach a 24 hodinách od začiatku pokusu z média s vyššou koncentráciou medi. Množstvo kovu bolo stanovené atómovou absorpčnou spektroskopiou (Perkin-Elmer 3100). Okrem toho bola stanovená vstupná koncentrácia kovu pred pridaním rias.

Špecifická adsorpcia  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) bola vypočítaná na základe vzťahu:

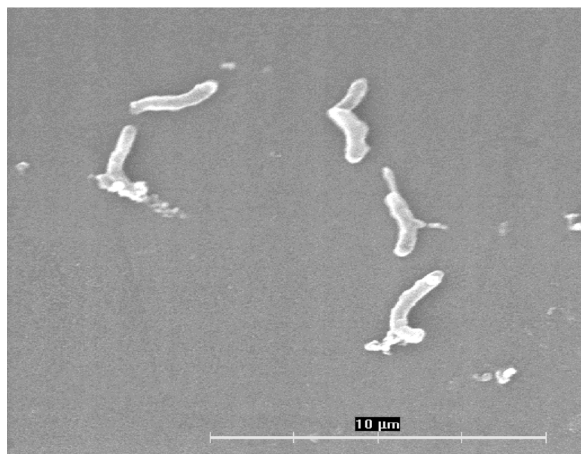
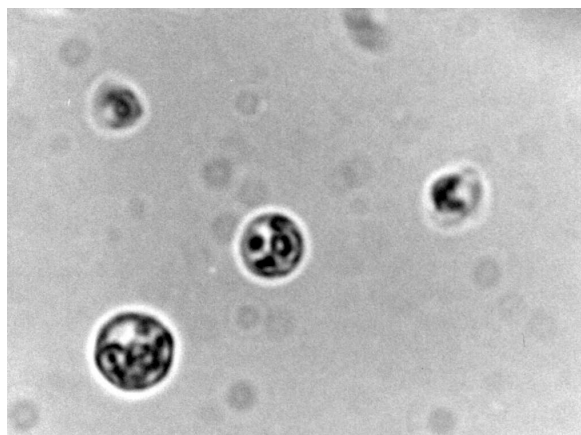
$$q = V(c_i - c_f) / S \quad (4)$$

kde  $V$  (l) je objem média,  $c_i$  (mg.l<sup>-1</sup>) vstupná a  $c_f$  (mg.l<sup>-1</sup>) rovnovážna koncentrácia kovu a  $S$  (g) je hmotnosť pridaného sorbentu.

## Výsledky a diskusia

Izolácia sulfát-redukujúcich baktérií bola pozitívna v skúmanej vzorke odpadovej vody, čo sa vizuálne prejavilo po uplynutí 7–9 dní intenzívnym sčernaním živného média v dôsledku tvorby sekundárnych sulfidov železa podľa reakcie (1), (2) a (3) a charakteristickým zápachom po sulfáne. Na základe mikroskopického pozorovania morfológie, charakteru bunkovej steny (gramnegatívna) a charakteristickej produkcie sulfánu môžeme konštatovať, že bakteriálna kultúra sulfát-redukujúcich baktérií obsahovala prednostne baktérie *Desulfovibrio* sp. (obr. 1).

Vyizolované sulfát-redukujúce baktérie boli ďalej testované v experimentoch eliminácie mednatých kationov z modelových roztokov s obsahom Cu<sup>2+</sup> 5, 10 a 20 mg.l<sup>-1</sup> pri hodnote pH 2,5. Koncentrácia iónov Cu<sup>2+</sup> v roztoku v druhom reaktore od počiatku kontinuálneho privádzania plynnej fázy z 1. etapy procesu, t.j. z prvého reaktora, klesla v dôsledku zrážania sa iónov Cu<sup>2+</sup> sulfánom (3). Plyná fáza v počiatkovej fáze obsahovala okrem H<sub>2</sub>S (15 ppm) aj CO<sub>2</sub> (5000 ppm), CO (6 ppm) a H<sub>2</sub> (24 ppm). Koncentrácie uvedených plynov sa v priebehu procesu znižovali a pri kontinuálnom priebehu dosahovali koncentrácie H<sub>2</sub>S 5 ppm, CO<sub>2</sub> 1000 ppm, CO 1 ppm

Obr. 1. Snímka baktérií *Desulfovibrio sp.* (elektrónový rastrovací mikroskop)<sup>11</sup>Obr. 3. *Chlorella kessleri* (zväčšené 1000×)

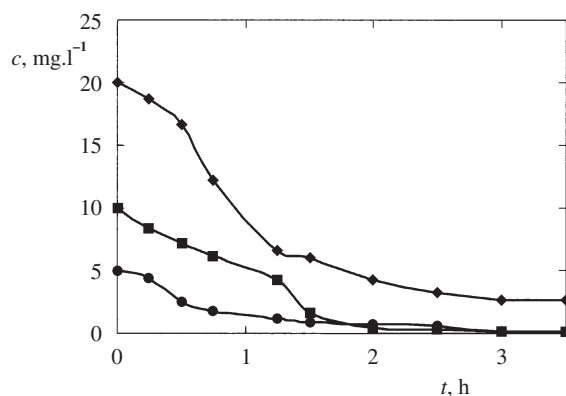
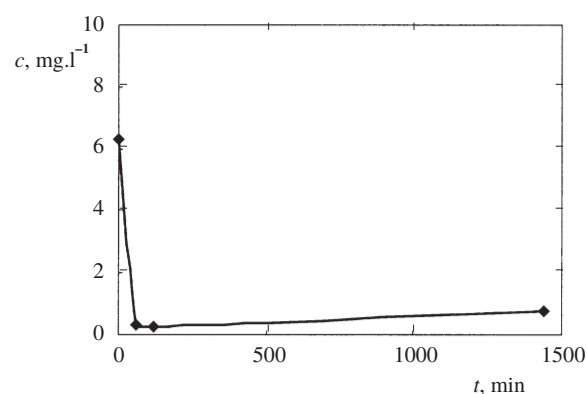
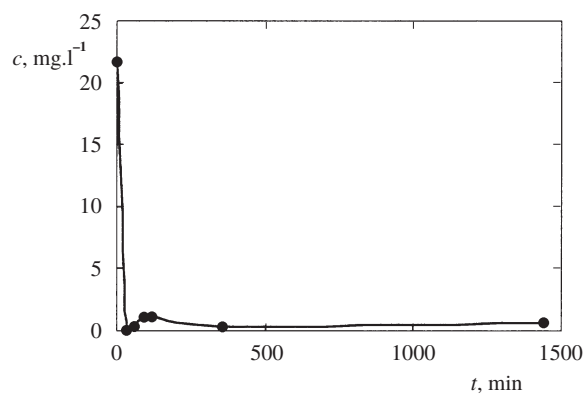
Tabuľka I  
Porovnanie špecifickej adsorpcie  $q$  pre živú a suchú biomasu *Chlorella kessleri*

| Forma biomasy | Vstup. konc. $\text{Cu}^{2+}$ [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ] | $q$ [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ] |
|---------------|---|---------------------------------------|
| Bunky živé    | 6,288   | 1,69                                  |
| živé          | 21,61   | 7,6                                   |
| suché         | 15,38   | 10,87                                 |

a  $\text{H}_2\text{S}$  8 ppm. Výsledky precipitácie  $\text{Cu}^{2+}$  mikrobiálne vyprodukovaným  $\text{H}_2\text{S}$  sú znázornené na obrázku 2 a svedčia o efektívnej eliminácii medi (99,9 %) vo forme „hnedo-čiernych“ mednatých sulfidov.

K odstraňovaniu mednatých kationov dochádzalo aj v prípade aplikácie rias *Chlorella kessleri* (obr. 3).

Koncentrácia mednatých iónov v roztoku po pridaní bun-

Obr. 2. Precipitácia  $\text{Cu}^{2+}$  z modelového roztoku pri pH 2,5;  $c$  – koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $t$  – čas, ● 5  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , ■ 10  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , ◆ 20  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Obr. 4. Zníženie koncentrácie medi po pridaní riasy *Chlorella kessleri* (vstupná koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$  bola 6,3  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )Obr. 5. Zníženie koncentrácie  $\text{Cu}^{2+}$  po pridaní riasy *Chlorella kessleri* (vstupná koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$  bola 21,61  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )

kovej suspenzie poklesla prudko už v prvých minútach. Závislosť koncentrácie medi v roztoku po pridaní riasy od času je uvedená na obrázkoch 4 a 5.

Po počiatočnom prudkom znížení koncentrácie  $\text{Cu}^{2+}$  došlo k jej miernemu zvýšeniu. Tento jav pozorovali aj iní autori<sup>12</sup>. Vyskytuje sa len pri živých bunkách. Pravdepodobne dochá-

Tabuľka II

Porovnanie eliminácie ťažkých kovov aplikáciou sulfát-redukujúcich baktérií (A) a aplikáciou zelených rias *Chlorella kessleri* (B)

| Popis procesu                                   | A  | B   |
|---|--|---|
| Princíp procesu                                 | biosorpcia   | mikrobiálna redukcia sulfátov   |
| Mechanizmus eliminácie                          | adsorpcia a iónová výmena (zachytenie iónu kovu bunkovou stenou organizmu) | extracelulárne zrážanie (tvorba H <sub>2</sub> S a následné vyzrážanie kovu z roztoku vo forme sulfidu) |
| Typ organizmu                                   | zelené riasy (eukaryota)   | baktérie (prokaryota)   |
| Názov organizmu                                 | <i>Chlorella kessleri</i>  | <i>Desulfovibrio sp.</i>  |
| Prostredie                                      | aeróbne  | anaeróbne   |
| Eliminovaný kov                                 | meď  | meď   |
| Forma kovu                                      | CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O                                      | CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O   |
| Vstupná koncentrácia kovu                       | 5, 20 mg.l <sup>-1</sup>   | 5, 10, 20 mg.l <sup>-1</sup>  |
| Optimálne pH                                    | 5  | 2,5–2,8   |
| Optimálna teplota                               | 22 °C  | 30 °C   |
| Doba eliminácie                                 | 10–30 min  | 10–120 min  |
| Priebeh procesu                                 | diskontinuálny aj kontinuálny  | diskontinuálny aj kontinuálny   |
| Separácia biomasy od roztoku                    | membranová filtrácia   | membranová filtrácia  |
| Vzťah účinnosti procesu k metabolizmu organizmu | nezávislý od metabolizmu (možnosť použiť mŕtvu biomasu)                    | závislý od metabolizmu  |
| Konečný produkt                                 | vysoko koncentrovaný roztok kovu   | sulfid kovu (málo rozpustná zrazenina)  |

dza k intoxikácii buniek a následnej čiastočnej strate ich väzbových schopností. Pri použití mŕtvych buniek väzbové schopnosti ostávajú neporušené, pričom špecifická adsorpcia je ešte vyššia ako u živých (tabuľka I). Ich použitie je preto výhodnejšie než použitie živých buniek.

## Záver

V práci sú popísané možnosti aplikácie sulfát-redukujúcich baktérií a zelených rias *Chlorella kessleri* pri odstraňovaní ťažkých kovov z priemyselných odpadových vôd. Dané orientačné výsledky poukazujú, že uvedené biologicko-chemické metódy sú účinné pri eliminácii ťažkých kovov, konkrétne iónov Cu<sup>2+</sup>. Vzájomné porovnanie obidvoch vybraných metód je znázornené v tabuľke II.

*Táto práca vznikla v rámci riešenia grantových úloh č. 2-610 399 a č. 1-7438-20 grantovej agentúry VEGA.*

## LITERATÚRA

1. Ronald M. A.: *Principles of Microbiology, Year Book*. Mosby, New York 1995.
2. Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.: *Biologické čistenie odpadných vod*. SNTL, Praha 1991.
3. Borovec Z.: *Rudy 12*, 375 (1989).
4. Hector F. C., Norris H. W., Andrev O.: *FEMS Microbiol. Ecol.* 31, 1 (1999).
5. Fott B.: *Sinice a riasy*. Academia, Praha 1967.
6. Hindák F.: *Sladkovodné riasy*. SPN, Bratislava 1978.

7. Urban Z., Kalina T.: *Systém a evoluce nižších rostlin*. SPN, Praha 1980.
8. Genter R. B.: *Ecotoxicology of Inorganic Chemical Stress to Algae, Algal Ecology*. Academic Press, New York 1996.
9. Cho D. Y., Lee S. T., Park S. W., Chung A. S.: *J. Environ. Sci. Health, Part A* 29, 389 (1994).
10. Postgate J. R.: *The Sulphate-Reducing Bacteria*, 2. vyd. Cambridge University Press, Cambridge 1984.
11. Luptáková A.: *Dizertačná práca*. ÚGt SAV, Košice 2001.
12. Danihelka P., Chovancová I., Špinková K.: *Proceedings of Sixth International Symposium on Mine Planning and Equipment Selection, Ostrava, September 3–6, 1997*.

**A. Luptáková<sup>a</sup> and J. Kaduková<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia*, <sup>b</sup>*Institute of Metallurgy, Faculty of Metallurgy, Technical University, Košice, Slovak Republic*): **Facilities for Biological Removal of Copper from Waste Water**

There are many technologies of heavy metal removal from water, including biological-chemical processes. The aim of this work was to study and compare two methods suitable for wastewater treatment. The first involves three stages: production of H<sub>2</sub>S by sulfate-reducing bacteria, precipitation of metals by the produced H<sub>2</sub>S and filtration of metal sulfides. The other is biosorption of metals, which proceeds in two phases: a rapid, metabolism-independent phase (5–10 min) and a slow, metabolism-dependent phase. The studies confirm that both methods are able to remove copper and other metals from aqueous solutions.



## STANOVENÍ POLYBROMOVANÝCH DIFENYLETHERŮ METODOU GC-MS/MS

ROMAN GRABIC<sup>a</sup>, ŠÁRKA CRHOVÁ<sup>a</sup>,  
MARTINA ŠEBESTOVÁ<sup>a</sup> a VĚRA PACÁKOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Okresní hygienická stanice Frýdek-Místek, Národní referenční laboratoř pro perzistentní organické polutanty, Palackého 121, 738 02 Frýdek-Místek, <sup>b</sup>Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 2030, 128 43 Praha 2  
e-mail: Grabic@ohsfm.cz, pacakova@natur.cuni.cz

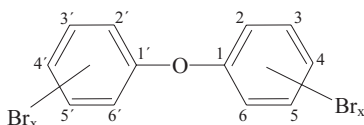
Došlo dne 22.XI.2001

Klíčová slova: polybromované difenylethery, GC-MS/MS, biotické vzorky

### Úvod

Polybromované difenylethery (PBDE) jsou průmyslově vyráběné retardéry hoření. Přidávají se do plastů, textilií, dielektrik apod. Jejich obsah v plastech může činit až 30 %. V roce 1992 byla roční produkce PBDE 40 000 tun a od té doby stále roste<sup>1,2</sup>. PBDE nejsou v plastech kovalentně vázány a jsou postupně uvolňovány do okolního prostředí. Jak vyplývá z jejich struktury (obr. 1), jsou to látky málo těkavé s velkou molekulovou hmotností, tudíž jde o perzistentní polutanty, které jsou silně hydrofobní a dobře rozpustné v tucích. Nalézají se hlavně v rybách (cca ng.g<sup>-1</sup> tuku), v lidských tukových tkáních (0,5–1 ng.g<sup>-1</sup> tuku) a v mateřském mléce. Mají podobné účinky na organismus jako polychlorované bifenyly (PCB). Bylo prokázáno, že způsobují poruchy štítné žlázy. Vzhledem ke stále většímu využívání plastů a nedořešené recyklaci a likvidaci jejich odpadů se PBDE mohou stát významným zdrojem kontaminace životního prostředí, neboť na rozdíl od perzistentních chlorovaných látek, jako jsou polychlorované bifenyly (PCB), polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany (PCDD/F) apod., jejichž koncentrace ve složkách životního prostředí i v mateřském mléce klesá, obsah PBDE exponenciálně roste<sup>3–5</sup>. Proto je stanovení těchto látek aktuální i v České republice.

Komerčně jsou vyráběny tři směsi, které obsahují hlavně deka- (75 % produkce), okta- (15 %) nebo penta-BDE (10 %). Nižší deriváty (penta-BDE) jsou silněji toxické než deka-BDE (cit.<sup>6</sup>). V komerčních produktech, např. v Bromkalu 70-5DE, se vyskytuje podstatně méně kongenerů než ve srovnatelných komerčních směsích PCB. Hlavními složkami Bromkalu 70-5DE jsou tri- až hexabromované kongenery (pro zjednodušení byla zavedena stejná nomenklatura jako u PCB). Stejně jako se používá pro zjednodušení analýz PCB pouze



Obr. 1. Obecný vzorec polybromovaných difenyletherů

stanovení indikátorových kongenerů, tak v případě PBDE jsou většinou analyzovány pouze následující kongenery: PBDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183.

Vzhledem k velmi nízkým koncentračním hladinám PBDE je nejčastěji užívanou metodou plynová chromatografie v kombinaci s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií (GC-HRMS) (cit.<sup>3,4,7–9</sup>). Perspektivní instrumentální technikou dostupnou i v ČR se jeví na základě našich zkušeností GC-MS/MS s použitím metody isotopového ředění nebo vnitřního standardu<sup>10</sup>.

### Experimentální část

#### Reagencie

Standardní směsi nativních a isotopicky značených PBDE byly získány od firmy Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Kanada). Všechny ostatní chemikálie byly od firmy Merck (Darmstadt, Německo). Vzorky lidského podkožního tuku byly získány od SZÚ Praha v rámci programu „Systém monitorování zdravotního stavu populace ve vztahu k životnímu prostředí“<sup>11</sup>. Vzorky pro validaci metody byly uměle připraveny z komerčního vepřového sádla.

#### Aparatura

Byly použity přístroje GC/MS – PolarisQ a GCQ, Thermoquest (Finnigan MAT, San Jose, USA). Pracovní podmínky byly optimalizovány postupem popsáním v práci<sup>10</sup>.

K separaci byly použity kapilární kolony DB-5ms (30 nebo 60 m × 0,25 mm × 0,25 μm) od firmy J & W Scientific, Folsom, USA). Nástřík vzorku byl technikou „splitless“, a to 2 μl vzorku v nonanu. Byl použit následující teplotní program: 1 min isotermálně při 150 °C, potom program 20 °C.min<sup>-1</sup> do 180 °C, dále 2,5 °C.min<sup>-1</sup> do 300 °C a 2 min isotermálně.

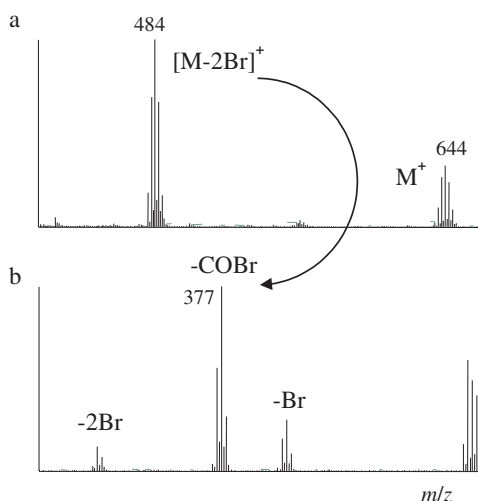
#### Pracovní postup

Extrakce a čištění vzorků i přečištění extraktů použité v této práci jsou analogické stanovením PCB nebo PCDD/F (cit.<sup>10</sup>). Při vyšších koncentracích PBDE (od 0,1 ng.g<sup>-1</sup> tuku) je možné použít pro odstranění tuků a ostatních koextraktů pouze chromatografii na sloupci silikagelu impregnovaného kyselinou sírovou (navážka tuku kolem 0,4 g). V případě nižších koncentrací je výhodné použít dialýzu na polyethylenových membránách (SPM) s následným dočištěním<sup>10</sup>. Chování PBDE při tomto čisticím postupu je shodné s PCDD/F.

### Výsledky a diskuse

Pro látky typu PCB, PBDE (na rozdíl od PCDD/F a polychlorovaných naftalenů (PCN)) neplatí princip stejné molární odezvy (tzn. různé isomery PBDE mají rozdílné odezvy na hmotnostním detektoru). V případě PBDE je tato skutečnost komplikována tím, že ve spektru jsou nejvíce zastoupeny ionty odpovídající isotopovému klastru fragmentu [M–2Br]<sup>+</sup>. Na obr. 2 je uvedeno jak spektrum v plném skenu, tak i spektrum MS/MS. Z tohoto obrázku je patrné, že nejvýraznější zastoupeným iontem ve spektru MS/MS je fragment odpovídající





Obr. 2. Spektra HxBDE v plném skenu (a) a MS/MS spektrum (b)

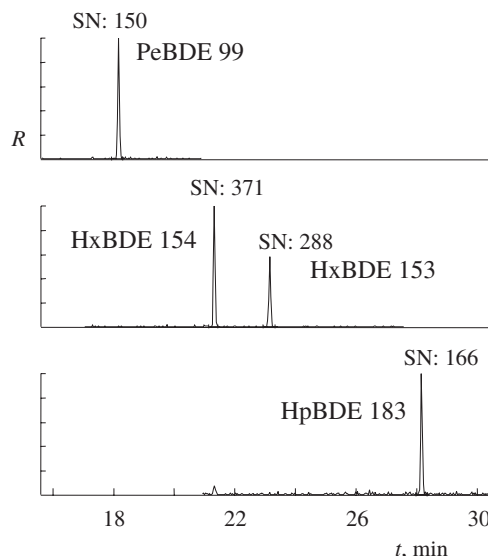
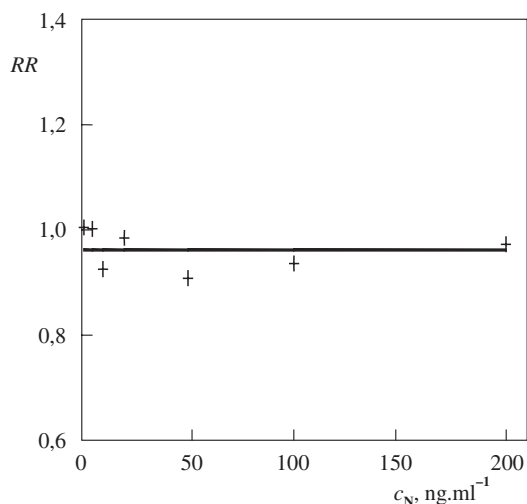
ztrátě COBr. Toto chování je charakteristické jak pro chlorované, tak i pro bromované difenylethery.

Stanovení PBDE na  $m/z$  odpovídajícímu dceřinému iontu  $[M-2Br]^+-COBr$  nám poskytuje dostatečnou selektivitu i citlivost pro dosažení nízkých koncentračních hladin (0,2–0,5 pg v nástřiku).

Obr. 3 ukazuje chromatogram kalibračního standardu penta- až heptaBDE o koncentraci 2 pg v nástřiku. Za podmínek uvedených v experimentální části byla ověřena linearita odezvy, vyjádřené jako poměr plochy nativní látky k ploše isotopicky značeného vnitřního standardu, pro všech sedm kongenerů v rozsahu koncentrací od 1 do 200  $ng \cdot ml^{-1}$  při konstantní koncentraci vnitřních standardů 20  $ng \cdot ml^{-1}$ . Pro všechny body kalibrace byly také vypočteny relativní faktory odezvy.

$$RR = \frac{A_N \cdot c_{IZ}}{A_{IZ} \cdot c_N} \quad (1)$$

kde je  $RR$  relativní faktor odezvy,  $A_N$  plocha píku nativního analytu,  $A_{IZ}$  plocha píku isotopicky značeného standardu v  $ng \cdot ml^{-1}$ ,  $c_N$  koncentrace nativního analytu a  $c_{IZ}$  koncentrace isotopicky značeného standardu v  $ng \cdot ml^{-1}$ .

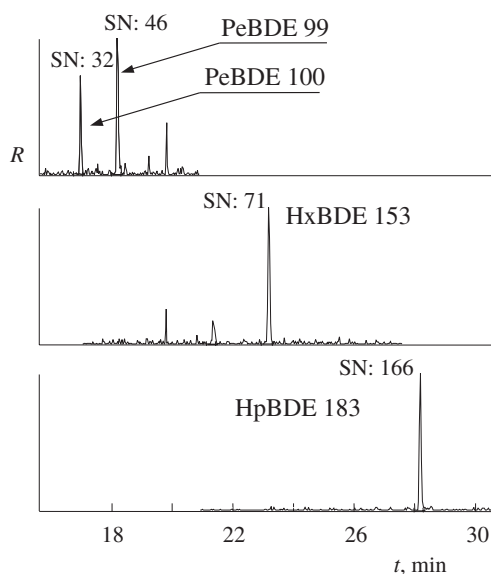
Obr. 3. Chromatogram kalibračního standardu pentaBDE až heptaBDE 1  $ng \cdot ml^{-1}$ ,  $R$  – relativní odezvaObr. 4. Závislost hodnot relativního faktoru odezvy ( $RR$ ) na koncentraci nativního analytu ( $c_N$ ) pro PBDE 99

Tabulka I

Parametry kalibračních závislostí pro stanovení PBDE

| Kongener PBDE | Rovnice kalibrační přímky | Koeficient determinace $R^2$ | Průměrný odezvový faktor | SD <sup>a</sup> | RSD <sup>b</sup> [%] |
|---------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------|----------------------|
| 28            | $y = 0,0317x - 0,0051^c$  | 0,9998                       | 0,612                    | 0,026           | 3,9                  |
| 47            | $y = 0,0475x + 0,0097$    | 0,9999                       | 0,963                    | 0,027           | 2,6                  |
| 99            | $y = 0,0484x - 0,0371$    | 0,9994                       | 0,962                    | 0,039           | 3,7                  |
| 154           | $y = 0,0785x + 0,0966$    | 0,9996                       | 1,637                    | 0,077           | 4,3                  |
| 153           | $y = 0,0536x + 0,0033$    | 1,0000                       | 1,074                    | 0,018           | 1,6                  |
| 183           | $y = 0,0379x - 0,0941$    | 0,9992                       | 0,654                    | 0,069           | 9,8                  |

<sup>a</sup> Směrodatná odchylka, <sup>b</sup> relativní směrodatná odchylka, <sup>c</sup>  $x$  je koncentrace ( $ng \cdot ml^{-1}$ ) a  $y$  je relativní odezva



Obr. 5. Chromatogram pentaBDE až heptaBDE ve vzorku lidského podkožního tuku. *R* – relativní odezva

Rovnice regresních přímek spolu s koeficienty determinace  $R^2$ , průměrnými relativními faktory odezvy a jejich směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tabulce I. Z této tabulky vyplývá, že odezva v daném koncentračním rozmezí je pro všechny testované kongenery lineární. Na obr. 4 je znázorněna závislost relativních faktorů odezvy na koncentraci nativního standardu pro PBDE 99. Je patrné, že tento faktor je konstantní pro uvedený rozsah koncentrací a hodnoty jsou náhodně rozloženy kolem průměrné hodnoty.

Dále byly zjišťovány detekční limity a výtěžnost metody pro dvě úrovně koncentrace a dvě metody úpravy vzorku. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách II a III spolu s relativními směrodatnými odchylkami. Výtěžnost obou postupů je velmi dobrá (84 až 105 %) při opakovatelnosti, která se pohybuje kolem 3 % pro vyšší koncentrační hladinu a mezi 4 až 10 % pro nižší koncentrační hladinu v kombinaci s SPM.

Metoda byla aplikována na stanovení PBDE v lidském podkožním tuku. Na obr. 5 je zobrazen chromatografický záznam analýzy. V tabulce IV jsou uvedeny hodnoty nalezené pro 7 nejdůležitějších kongenerů. Zjištěné hodnoty koncentrací se pohybují mezi úrovněmi kontaminace PCB (řádově stovky  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  tuku) a PCDD/F (řádově jednotky až desítky  $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$  tuku).

Metoda MS/MS je vhodnou alternativou pro stanovení PBDE ve všech typech matric. Zcela zásadním předpokladem úspěšného stanovení je vhodně zvolený způsob přečištění vzorku. Metoda GC-MS/MS je poté velmi robustní, umožňuje mnohonásobné opakované analýzy vzorků bez ztráty citlivosti.

## Závěr

Byla vyvinuta metoda pro stanovení PBDE a aplikována na biotické vzorky. Při použití metody isotopového zředění je dosaženo dobré opakovatelnosti i na nízkých koncentračních

Tabulka II

Výtěžnost, RSD a průměrný detekční limit vybraných kongenerů PBDE na koncentrační úrovni  $5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  tuku (navážka vzorku 0,4 g tuku byla přečištěna na sloupci silikagelu impregnovaného kyselinou sírovou; finální objem vzorku byl  $50 \mu\text{l}$ )

| Kongener PBDE | Výtěžnost [%] | RSD <sup>a</sup> [%] | Průměrný detekční limit [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ tuku] |
|---------------|---------------|----------------------|---|
| 28            | 84            | 4,0                  | 0,05  |
| 47            | 101           | 3,0                  | 0,04  |
| 99            | 104           | 3,0                  | 0,05  |
| 154           | 92            | 3,0                  | 0,05  |
| 153           | 93            | 2,0                  | 0,06  |
| 183           | 85            | 13,0                 | 0,08  |

<sup>a</sup> Relativní směrodatná odchylka

Tabulka III

Výtěžnost, RSD a průměrný detekční limit vybraných kongenerů PBDE na koncentrační úrovni  $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  tuku (navážka vzorku 5 g tuku byla přečištěna dialýzou na SPM a poté celým postupem pro čištění PCDD/F (cit.<sup>10</sup>); finální objem vzorku byl  $100 \mu\text{l}$ )

| Kongener PBDE | Výtěžnost [%] | RSD <sup>a</sup> [%] | Průměrný detekční limit [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ tuku] |
|---------------|---------------|----------------------|---|
| 28            | 108           | 3,6                  | 0,006   |
| 47            | 98            | 4,3                  | 0,004   |
| 99            | 102           | 6,9                  | 0,006   |
| 154           | 85            | 6,0                  | 0,006   |
| 153           | 90            | 8,1                  | 0,012   |
| 183           | 95            | 9,1                  | 0,026   |

<sup>a</sup> Relativní směrodatná odchylka

Tabulka IV

Koncentrační rozsah kongenerů PBDE (*c*) stanovený v osmi vzorcích lidského podkožního tuku

| Kongener PBDE | <i>c</i> [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ tuku] |
|---------------|--|
| 28            | 0,03–0,13                                      |
| 47            | 0,23–1,5                                       |
| 99            | 0,08–0,47                                      |
| 100           | 0,09–2,4                                       |
| 154           | 0,012–0,11                                     |
| 153           | 0,10–1,9                                       |
| 183           | 0,05–0,83                                      |

hladinách. Pro čištění vzorků lze použít standardní postupy vyvinuté pro analýzu PCDD/F.

*Děkujeme Systému monitorování zdravotního stavu populace ve vztahu k životnímu prostředí za poskytnutí vzorků.*

## LITERATURA

1. *Environmental Health Criteria 162: Brominated Diphenyl Ethers*, str. 31. WHO, Geneva 1994.
2. Stanley J. S., Cramer P. H., Thornburg K. R., Remmers J. C., Breen J. J., Schwemberger J.: *Chemosphere* 23, 1185 (1991).
3. Norén K., Meironyté D.: *Organohalogen. Comp.* 35, 1 (1998).
4. Meironyté D., Norén K., Bergman A.: *J. Toxicol. Environ. Health, A* 58, 329 (1999).
5. Paasivirta J.: *Toxicol. Environ. Chem.* 66, 59 (1998).
6. Hooper K., McDonald T. A.: *Environ. Health Perspect.* 108, 387 (2000).
7. Sjödin A., Jakobsson E., Kierkegaard A., Marsh G., Sellström V.: *J. Chromatogr., A* 822, 83 (1998).
8. Haglund P. S., Zook D. R., Buser H.-R., Hu J.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 3281 (1997).
9. Jansson B.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 340, 439 (1991).
10. Grabic R., Novák J., Pacáková V.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 23, 595 (2000).
11. Kliment V.: *Centr. Eur. J. Publ. Health* 5, 107 (1997).

**R. Grabic<sup>a</sup>, Š. Crhová<sup>a</sup>, M. Šebestová<sup>a</sup>, and V. Pacáková<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*District Public Health Department, Frýdek-Místek*, <sup>b</sup>*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers by GC-MS/MS**

A GC-MS/MS method for determination of the title compounds was developed, validated and applied to biotic samples. Standard purification procedures developed for analysis of polychlorinated dibenzodioxines or dibenzofurans were used. Using the isotope dilution method, a good repeatability was attained even at low concentrations.

## UPLATNĚNÍ KATALYZÁTORŮ PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ DEHTU ZE ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

JAN MARŠÁK A SERGEJ SKOBLJA

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Fakulta ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: marsakj@vscht.cz, skobljas@vscht.cz*

Došlo dne 28.VI.2001

Klíčová slova: dehet, zplyňování biomasy, parní reforming, prereforming, katalyzátory

### Úvod

Biomasa představuje bezesporu jeden z nejperspektivnějších obnovitelných zdrojů energie. Ve formě odpadního dřeva a odpadu ze zemědělské výroby se většinou spaluje. Spalování, produkující jen užitkové teplo, ale není jediným možným způsobem využití energie biomasy.

Zplyňováním biomasy vzniká plyn, který lze přímo využít k výrobě tepla nebo elektrické energie. V závislosti na použitém zplyňovacím médiu, typu zařízení<sup>1</sup> a teplotě v reaktoru<sup>2</sup> se složení plynu pohybuje v rozmezí 8–25 % vodíku, 10–30 % oxidu uhelnatého, 45–60 % dusíku, 0–5 % methanu, 0–2 % ethanu<sup>3–5</sup>. Výhřevnost plynu se pohybuje v rozmezí 4,5–8 MJ.m<sup>-3</sup>. Hlavním problémem při výrobě elektrické energie ve spalovacích turbínách a motorech je přítomnost dehtovitých látek a prachových částic. Standardní metody používané při zplyňování nebo karbonizaci uhlí jsou použitelné, ale jejich aplikace u středních a malých jednotek (do 500 kW) vede ke vzniku obtížně zpracovatelných odpadů a značně zvyšuje investiční a provozní náklady.

K alternativním metodám snižování obsahu dehtu v plynu patří v současné době parciální oxidace<sup>6,7</sup> a termické katalytické štěpení<sup>8</sup>. Parciální oxidace snižuje jak koncentraci dehtovitých látek, tak i celkovou výhřevnost plynu. Katalytické čištění umožňuje zachovat, a někdy i zvýšit výhřevnost surového plynu.

V teoretické části práce je popsán mechanismus celkové reakce probíhající na katalyzátoru, vliv teploty, poměru vodní páry k uhlíku (dále S/C) a složení plynu a dehtu na účinnost odstraňování dehtu a odolnost katalyzátoru vůči deaktivaci. V experimentální části je prezentována rychlá a jednoduchá testovací metoda umožňující volbu vhodného katalyzátoru. Testovací metoda je založena na měření konverze modelových látek zastupujících dehet. Aplikace modelových podmínek umožňuje jak zjednodušit experimentální aparatury, tak i minimalizovat celkové náklady na testování. Jákýkoliv model, i ten nejlepší, nemůže dokonale nahradit reálný systém, a proto je u vybraných katalyzátorů nutno ověřit jejich vlastnosti testováním za reálných podmínek. Tento problém je také diskutován a rozebrán na konkrétním příkladu.

### Teoretická část – katalytické čištění plynu

V dnešní době se nejvíce používají parní reformingové katalyzátory a katalyzátory na bázi dolomitu, magnezitu<sup>8</sup> a niklu. Katalyzátory na bázi dolomitu se odlišují od niklových jak příznivou cenou, tak i odolností vůči deaktivaci<sup>9,10</sup>. Hlavně se používají kalcinovaný dolomit a vápenec. Chemicky se jedná o uhličitán vápenato-hořečnatý nebo vápenatý obsahující i různé příměsi<sup>11</sup> (oxidy železa, silikáty apod.). Při kalcinaci přecházejí uhličitany na oxidy (MgO, CaO), které vykazují katalytickou aktivitu. Pracovní teplota se pohybuje v rozmezí 800–900 °C. Při použití zvýšeného tlaku (2 MPa) se účinek dolomitu zvýší; naopak množství vodní páry přítomné v plynu na účinek dolomitu vliv nemá<sup>12</sup>. Pro dosažení 95 % konverze je nutno použít teplotu vyšší než 800 °C. Teplota reálného plynu za reaktorem je většinou nižší, a proto katalyzátory jen na bázi dolomitu často neumožňují kompletní odstranění dehtu. Kvůli zanášení katalyzátoru jemnými částicemi se plyn musí odprášit. Odstraňování prachu za tak vysokých teplot je problematické z hlediska použitých konstrukčních materiálů<sup>13</sup>, přítomnosti alkálií v plynné fázi<sup>14</sup> a spékání popela<sup>14,15</sup>. Proto je uvažování o katalytickém čištění mimo kontext celkového procesu problematické a ztěžuje použití získaných poznatků v reálném technologickém procesu.

Hlavní výhodou niklových reformingových katalyzátorů oproti dolomitu je jejich větší aktivita, a to i za nižších teplot (pod 650 °C). V tomto případě lze odprašování jemných prachových částic provést pomocí keramických a koláčových filtrů bez nebezpečného slinování popelovin a ucpávání filtru. Těkavé alkálie jsou za těchto teplot většinou adsorbované na prachových částicích.

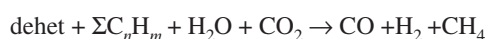
Jako katalyzátory parního reformingu se používají kovy osmé skupiny periodické soustavy. Nikl nanosený na nejrůznějších nosičích je nejběžnějším katalyzátorem. Jako nosiče lze použít aluminu, aluminosilikáty, žáruvzdorné materiály a kalcinované železité rudy<sup>9</sup>. Dalšími přísadami mohou být různé oxidy kovů (např. CuO, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>). Přítomny jsou dále tzv. promotory<sup>16</sup>, např. K<sub>2</sub>O, MgO. Komerční niklové katalyzátory jsou mnohem aktivnější než kalcinované dolomity. Zkušenosti při aplikaci nízkých teplot jsou často spojené s rychlou deaktivací niklových katalyzátorů<sup>9,17</sup>.

Převážná většina prací z oblasti katalytického čištění plynu ze zplyňování biomasy je zaměřena na studium niklových reformingových katalyzátorů za teplot typických pro parní reforming zemního plynu<sup>18</sup>. Neuvádějí se aktivní prereformingové katalyzátory dobře známé z procesu nízkoteplotního adiabatického parního reformingu uhlovodíkových frakcí<sup>19</sup>, propan-butanových směsí<sup>20</sup> a zemních plynů s větším obsahem uhlovodíků<sup>21</sup>. Takzvaný adiabatický prereforming je už více než 30 let úspěšně aplikován jako první stupeň při produkci vodíku z uhlovodíkových frakcí například při výrobě amoniaku<sup>22–24</sup>. Prereformingová jednotka se umísťuje před reformingovým reaktorem a pracuje za adiabatických podmínek při teplotách v rozmezí 300–550 °C. Produkovaný plyn obsahuje jen komponenty C1 (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), vodík a vodní páru<sup>18</sup>. Prereformingové katalyzátory se používaly pro produkci plynu z dieselových (diesel jet fuel) a benzinových frakcí (bod varu 130–360 °C) obsahujících až 30–40 % aromátů<sup>20,25</sup> a pro výrobu plynu bohatého na methan z destilačních ropných frakcí<sup>26</sup>, a to za teplot nižších než 500 °C. Ve všech výše zmíněných případech se uvádí jen pozvolná a velice

pomalá deaktivace katalyzátorů, která se zdá být v rozporu s rychlou deaktivací niklových katalyzátorů při čištění plynu ze zplyňování biomasy při teplotách pod 650 °C. Vysvětlení tohoto zvláštního chování reformingových a prereformingových niklových katalyzátorů spočívá v mechanismu reakce, která probíhá na niklovém povrchu a souvisí s odlišným mechanismem deaktivace při různých teplotách.

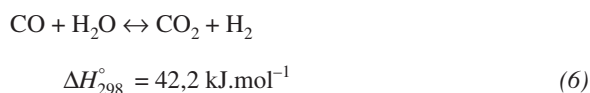
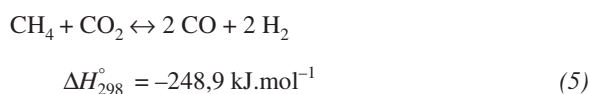
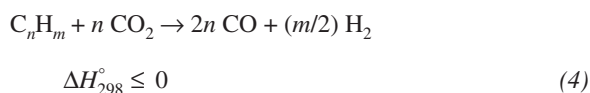
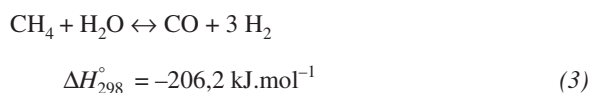
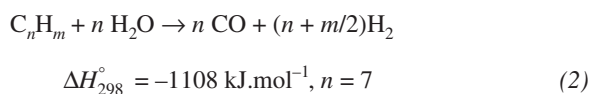
### Reakce probíhající na katalyzátoru

Celkovou reakci probíhající na katalyzátoru je možno popsat rovnicí (1). Z termodynamického hlediska je tato reakce nevratná a endotermní, množství potřebné energie závisí na teplotě, složení dehtu a uhlovodíků  $\Sigma C_n H_m$ :



$$\Delta H_{298}^{\circ} \leq 0 \quad (1)$$

Hlavní reakce snižující množství dehtu v plynu je reakce parního reformingu (2). Tato reakce je endotermní a pro uhlovodíky vyšší než methan i nevratná<sup>18</sup>. Podobným mechanismem probíhá reakce uhlovodíků s oxidem uhličitým (4). Reakce (5) s oxidem uhličitým, neboli reakce suchého reformingu<sup>18</sup>, je endotermnější než reakce (3) s vodní parou a pro dosažení stejného stupně přeměny je nutno použít vyšší teplotu<sup>27</sup>. Zároveň při teplotách nižších než 650 °C se reakce uhlovodíků s CO<sub>2</sub> uplatňují v menší míře a dominantní jsou reakce parního reformingu:



Na katalyzátoru probíhají i jiné reakce, které výrazným způsobem ovlivňují celkové složení plynu. Patří k nim reakce „vodního plynu“ (6) a methanizační reakce reverzní parního reformingu methanu (3). Tyto reakce zvyšují koncentrace methanu a oxidu uhličitého při teplotách pod 500 °C a jsou hlavním zdrojem methanu v plynu produkovaném prereformingem různých uhlovodíkových frakcí a paliv. Složení plynu vy-

stupujícího z katalyzátoru je řízeno termodynamickou rovnováhou skládající se ze všech reakcí probíhajících v systému<sup>18</sup>. Ustálení rovnováhy na katalyzátoru probíhá velice rychle<sup>28</sup>.

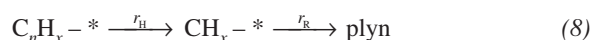
### Mechanismus povrchové reakce

Mechanismus reakce uhlovodíků s vodní parou za podmínek reformingu je poměrně komplikovaný a je diskutovaný ve velkém množství publikací věnovaných problematice parního reformingu<sup>24</sup>; pro zjednodušení může být shrnutý do následujících reakčních kroků:

adsorpce uhlovodíků



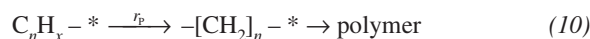
zplyňování



tvorba „vousatého“ (whisker) uhlíku



tvorba polymeru



kde symbol \* je aktivní centrum katalyzátoru.

První krok, adsorpce uhlovodíků na aktivních centrech niklu (7), začíná probíhat při teplotách v rozmezí 100 až 300 °C v závislosti na druhu uhlovodíků a formě použitého katalyzátoru. Dalším krokem je reakce  $\alpha$ -štěpení vazeb C–C vedoucí k tvorbě intermediátu C1 ( $CH_x - *$ ) a jejich následné dehydrogenace (9). Reakce dehydrogenace probíhá až k tvorbě volných atomů uhlíku ( $C - *$ ) adsorbovaných na povrchu niklu. Fragmenty C1, stejně jako i volné atomy uhlíku, podléhají povrchovým reakcím s adsorbovaným kyslíkem za tvorby oxidu uhelnatého. Intenzita adsorpce uhlovodíků na niklovém povrchu závisí na typu adsorbovaných uhlovodíků.

Alkeny a aromáty mají větší afinitu k niklovému povrchu a jejich adsorpce probíhá rychleji než u nasycených uhlovodíků<sup>29</sup>. Naopak štěpení u aromátů a alkenů probíhá pomaleji než u alkanů a může vést k hromadění adsorbovaných uhlovodíků a následné tvorbě povrchových polymerů<sup>29</sup>. Rychlost reakcí vedoucích k tvorbě plynných složek (8) závisí na povrchové koncentraci adsorbovaného kyslíku. Kyslík je produkován disociací adsorbované vodní páry (oxidu uhličitého). Adsorpce vodní páry (oxidu uhličitého) je závislá na vlastnostech systému katalyzátor–nosič a parciálním tlaku vodní páry (oxidu uhličitého). Afinitu vodní páry (oxidu uhličitého) lze zvýšit volbou vhodného nosiče, přidávkem alkálií a oxidů (K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) podporujících adsorpci vody<sup>30</sup> a adicí vhodných promotorů<sup>31</sup> (V, Cu, Mo, Mn).

### Deaktivace katalyzátoru

Deaktivace katalyzátoru se projevuje ztrátou jeho aktivity. Příčiny mohou být značně rozdílné. Deaktivace může být způsobena jak katalytickými jedy (H<sub>2</sub>S) či látkami blokujícími mikroporézní systém katalyzátoru (alkalické kovy, SiO<sub>2</sub>), tak i nevratnými změnami systému nosič–katalyzátor (spékání,



slinování) a blokováním aktivních center katalyzátoru v důsledku zauhlíkování.

K hlavním katalytickým jedům patří u niklových katalyzátorů sloučeniny síry. Přestože v původní biomase je poměrně málo sirných látek, může se v plynu objevovat v koncentracích ppm především sirovodík a v menších množstvích i karbonylsulfid<sup>32</sup>. Sirovodík se váže chemisorpcí na povrchu kovu<sup>32</sup> za tvorby sulfidu niklu (11). Reakce je dynamická a reverzibilní, s klesající teplotou se tolerance katalyzátoru k množství sirovodíku snižuje. Bezpečný pro provoz reformingových katalyzátorů za vyšších teplot je poměr  $H_2S/H_2$  menší než  $7,5 \cdot 10^{-5}$  (cit.<sup>33</sup>). Při teplotách nižších než 500 °C jsou kvantitativně zachycována i podstatně menší množství  $H_2S$  a způsobují pomalou deaktivaci prereformingových katalyzátorů<sup>34</sup>. Regeneraci katalyzátoru lze provést za zvýšené teploty<sup>18</sup> jak vodíkem (redukční prostředí), tak i vodní parou (oxidační prostředí), nebo vymýváním hydroxidy, kyselinami a jinými rozpouštědly<sup>35</sup>



Slinování niklových krystalů probíhá v souladu s Tommanovým pravidlem<sup>18</sup> a může být očekáváno nad hraniční teplotou, která je ekvivalentní 50 % teplotě bodu tání. Pro nikl je tato teplota 591 °C. Jeho rychlost úzce souvisí s teplotou, morfologií povrchu, strukturou nosiče a podmínkami kalcinace a aktivace. Slinováním se zvětšuje velikost niklových krystalků a klesá plocha povrchu metalického niklu. Odolnost vůči slinování se zvýší volbou nosiče s termicky rezistentní mikroporézní strukturou<sup>36</sup>. Bylo také zjištěno, že menší niklové krystalky jsou více rezistentní vůči zauhlíkování<sup>36</sup>.

Deaktivace niklových katalyzátorů zauhlíkováním probíhá třemi odlišnými mechanismy: tvorbou dlouhých vláknitých úsad, zatahováním aktivního povrchu niklu povlakem organických polymerů a tvorbou pyrolyzního uhlíku. Všechny procesy úzce souvisí s mechanismem povrchové reakce, probíhající na katalyzátoru.

Volné atomy uhlíku, produkované v důsledku dehydrogenace fragmentů C1, se rozpouštějí v niklovém krystalu (9), migrují na opačnou stranu krystalu a po dosažení kritické hodnoty koncentrace se začínají vylučovat na povrchu krystalu ve formě uhlíkatých vláken – „vousů“ (whiskers). Růst se začíná uplatňovat při teplotách vyšších než 500 °C, a to pravděpodobně proto, že reakce štěpení adsorbovaných uhlovodíků (9) se stává rychlejší než reakce vedoucí k tvorbě plyných produktů. Vlákna uhlíku nezpůsobují přímo deaktivaci, ale při jejich nadměrném růstu nastává úplná nevratná fyzická destrukce částic katalyzátoru.

Tvorba jednovrstvých polymerních povlaků blokuje aktivní centra nastává naopak při nižších teplotách (reakce (10)) v důsledku zvýšení koncentrace adsorbovaných uhlovodíků a intermediátu C1 a jejich rekombinací<sup>34</sup>. Vznikající polymery jsou poměrně aktivní a jsou převážně složeny z fragmentů  $-CH_2-$ , ovšem časem se transformují na málo aktivní polymery aromatického charakteru. Deaktivace „polymerním uhlíkem“ při teplotách pod 400 °C může být až několikrát rychlejší než deaktivace sirnými látkami. Pro popis a kvantifikaci deaktivace se zavádí pojem rezistentního čísla ( $R'$ ) definovaného jako počet kilogramů uhlovodíků nutný k deaktivaci jednoho gramu katalyzátoru<sup>37</sup>. Větší hodnota  $R'$  znamená pomalejší deaktivaci. S rostoucí teplotou, poměrem S/C

a parciálním tlakem vodíku rychlost deaktivace klesá, naopak s rostoucím bodem varu uhlovodíků a obsahem aromatických látek roste.

Tvorba pyrolyzního uhlíku<sup>18</sup> na katalyzátorech může probíhat při teplotách vyšších než 650 °C. Snadněji probíhá pyrolyza nenasyčených uhlovodíků. Je podporována na nosičích s kyselou aktivitou a může způsobit úplné zanesení katalyzátoru. Dost často tvorba pyrolyzního uhlíku nastává v důsledku snížené aktivity katalyzátoru. Při vyšších teplotách (nad 700 °C) se začíná zvyšovat i rychlost zplyňování uhlíkatých usazenin vodní parou a oxidem uhličitým. Ztrátu aktivity za těchto podmínek lze minimalizovat zvýšením obsahu vodní páry.

Poměr S/C a složení plynu a uhlovodíků jsou hlavní parametry ovlivňující nejen rychlost, ale i mechanismus deaktivace katalyzátoru<sup>18</sup>.

## Experimentální uspořádání

### Popis experimentální aparatury

Testovací aparatura byla složena ze tří částí. První část sloužila pro přípravu plyné směsi, druhá obsahovala katalytický křemenný mikroreaktor a v třetí části se prováděla analýza plynu. Schéma měřicí aparatury je uvedeno na obrázku 1.

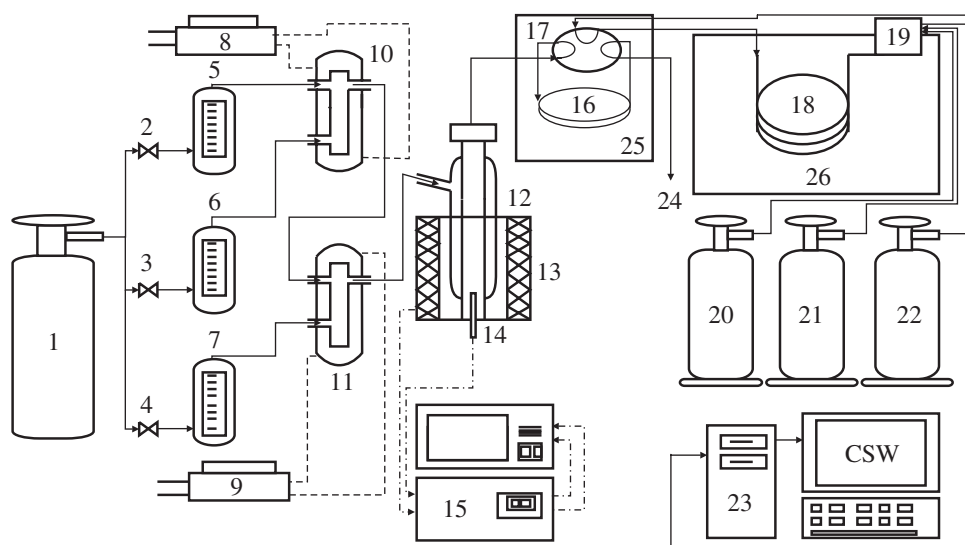
Směs plynu z tlakové láhve (1) se rozděluje do tří proudů. Jeden proudí do sytiče pro modelovou látku (11), druhý do vodního sytiče (10) a třetí se používá pro ředění prvních dvou (6). Průtoky všech proudů jsou regulovány jehlovými ventily (2–4) a aktuální hodnoty jsou měřeny kapilárními průtokoměry (5–7). Koncentrace vody a modelové látky v plynu je nezávisle nastavována pomocí průtoku plynu a konstantních teplot sytičích nádobek. V posledním sytiči probíhá příprava finální plyné směsi a těsně za ní plyn vstupuje do katalytického reaktoru (12).

Katalytický reaktor z křemenného skla je umístěn v elektricky vyhřívané peci (13). Teplota je řízena pomocí regulátoru (15) a je měřena termočlánkem přímo umístěným v katalytickém loži (14). Plyn z reaktoru je po filtraci přes mosazný filtr rozdělován do dvou proudů. První se používá pro analýzu, druhý proudí do manostatu udržujícího konstantní přetlak v reaktoru.

Pro stanovení koncentrace modelové látky v plynu byl použit plynový chromatograf CHROM 5 (Laboratorní přístroje Praha) (26), osazený plameno-ionizačním detektorem (FID) a náplňovou kolonou (1,5 m × 4 mm I.D., stac. fáze: 3 hm.% OV-17 na Chromatonu, 60–80 mesh). Vzorek plynu se dávkoval smyčkou o objemu 0,2 ml (16) pomocí šesticestného kohoutu (17). Pro zamezení kondenzace vody i modelové látky byly výstup reaktoru, mosazný filtr, smyčka a dávkovací kohout umístěny ve vyhřívaném boxu s teplotou 90–120 °C (25). Signál z detektoru byl snímán počítačovou měřicí kartou (PCL-812 PG) a následně zpracováván speciálním softwarem CSW. Podrobnější popis analytické metody je uveden v dřívější publikaci<sup>38</sup>.

### Volba modelových podmínek

Pro testování katalyzátoru byly do tlakových nádob namíchané směsi plynů s různým obsahem  $H_2$ ,  $CO_2$  a  $N_2$ . Reálný



Obr. 1. **Schéma měřicí aparatury**; 1 – zásobní láhev s plynnou maticí; 2, 3, 4 – jehlové ventily; 5, 6, 7 – kapilární průtokoměry; 8 – termostat pro syčení vodní parou; 9 – termostat pro syčení organickou látkou; 10 – vodní sytič; 11 – naftalenový sytič; 12 – katalytický reaktor; 13 – elektricky vyhřívaná pec; 14 – termočlánek v reaktoru; 15 – jednotka měřící teplotu (APS 5); 16 – dávkovací smyčka; 17 – šesticestný kohout; 18 – chromatografická kolona; 19 – plameno-ionizační detektor; 20, 21, 22 – tlakové láhve s vodíkem, vzduchem, dusíkem; 23 – počítačové vyhodnocení signálu z detektoru (program CSW); 24 – výstup plynu z dávkovací smyčky; 25 – vyhřívaný box; 26 – plynový chromatograf

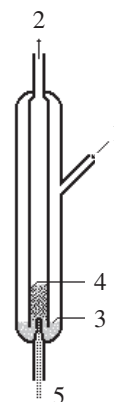
plyn ze zplyňování obsahuje navíc oxid uhelnatý a methan. Přesto, že z bezpečnostních důvodů byly v testovacích směsích tyto složky vynechány, vznikaly přímo v reaktoru na katalyzátoru. Analýza složení připravených plynů byla provedena pomocí plynové chromatografie. Podrobnější popis použité metody lze nalézt ve starších publikacích<sup>12,35,39</sup>.

Volba modelové látky je otázkou poměrně komplikovanou, úzce souvisí s typem zplyňovacího reaktoru a podmínkami jeho provozu. Nejperspektivnějšími pro aplikaci v průmyslu jsou reaktory fluidní a sesuvné. Produkují plyn z nízkým obsahem dehtu. Složení plynu a dehtu z fluidních reaktorů<sup>40</sup> bylo podrobně studováno v dřívějších pracích<sup>2,39,41</sup> a je dobře popsáno v literatuře<sup>32,42,43</sup>. Hlavní složkou vysokoteplotního dehtu jsou uhlovodíky aromatické: benzen, toluen, naftalen, acenaftalen. Nejnebezpečnější z hlediska rychlé deaktivace niklových katalyzátorů jsou těžší polyaromáty. Aznar<sup>9</sup> uvádí, že limitní hodnota, nad kterou může nastat deaktivace niklových katalyzátorů, je  $2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ , Corella<sup>17</sup> problém deaktivace řeší pomocí ochranného lože (dolomit), které je schopno nejen snížit koncentraci dehtu pod tuto hodnotu, ale i měnit jeho složení na převážně aromatické uhlovodíky. To jsou hlavní důvody, proč byl naftalen přes jisté obtíže s přípravou modelové plyné směsi zvolen za modelovou látku.

#### Použití katalyzátory

Byly zkoušeny různé niklové katalyzátory. Před použitím byly katalyzátory nadrceny a rozsítovány. Byla provedena jejich analýza a změřen jejich povrch metodou BET (Coulter SA 3100). Pro testování byla použita frakce o velikosti 0,5–1 mm. Složení a vlastností použitých katalyzátorů jsou uvedeny v tabulce I.

Experimenty byly provedeny v křemenném mikroreaktoru o vnitřním průměru 7 mm a délce 250 mm. Reaktor je zobrazen



Obr. 2. **Schéma katalytického reaktoru**; 1 – vstup plynu, 2 – výstup plynu, 3 – vrstva křemenného skla, 4 – katalytická vrstva, 5 – termočlánek

na obr. 2. Katalyzátory byly plněny do reaktoru společně s křemennou drtí o stejné velikosti a hmotnostním poměru 1:1. Ředění inertním materiálem bylo aplikováno pro snížení objemových teplotních efektů v reaktoru a dodržení izotermních podmínek podél reaktoru. Křemenná drt byla zároveň použita pro zaplnění prostoru pod katalytickým ložem (10 mm), kde sloužila pro ohřátí plynu. Před každým měřením bylo do reaktoru vloženo 0,3 g čerstvého katalyzátoru a 0,3 g křemenného skla. Tato směs tvořila katalytickou vrstvu o výšce přibližně 30 mm.

#### Obecný popis měření

Testování katalyzátoru se skládalo z jeho aktivace a vlastního měření. Vlastní měření se provádělo ve dvou odlišných uspořádáních. První spočívalo v měření závislosti konverze na

Tabulka I  
Složení a vlastnosti použitých katalyzátorů

| Producent<br>Katalyzátor<br>Plocha [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ] | Leuna Werke<br>LW 6524<br>178,8 | Süd Chemie<br>G56A<br>58,8 | Chemopetrol          |                      | ICI<br>K179<br>87,1 | Haldor-Topsoe<br>RKS-2<br>0,3 | BASF<br>G1-25S<br>2,0 |
|---|---------------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------------------------------|-----------------------|
|   |                                 |                            | Cherox 34-02<br>31,4 | Cherox 37-06<br>30,6 |                     |                               |                       |
| <i>Složka</i>   | <i>Obsah [hm.%]</i>             |                            |                      |                      |                     |                               |                       |
| NiO   | 68,9                            | 33,2                       | 14,51                | 22,5                 | 14,8                | 9,58                          | 15,52                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 29,81                           | 55,74                      | 40,38                | 1,10                 | n.d. <sup>a</sup>   | 68,99                         | 83,93                 |
| SiO <sub>2</sub>  | 0,036                           | 0,26                       | 10,05                | 72,16                | n.d. <sup>a</sup>   | 0,40                          | 0,18                  |
| Na <sub>2</sub> O   | 0,22                            | 0,38                       | 0,03                 | 0,20                 | n.d. <sup>a</sup>   | < <sup>b</sup>                | 0,13                  |
| MgO   | 0,06                            | 0,08                       | < <sup>b</sup>       | 0,03                 | n.d. <sup>a</sup>   | 20,26                         | 0,04                  |
| CaO   | 0,49                            | 9,64                       | 0,72                 | 0,12                 | n.d. <sup>a</sup>   | 0,31                          | 0,11                  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,13                            | < <sup>b</sup>             | < <sup>b</sup>       | 2,84                 | n.d. <sup>a</sup>   | < <sup>b</sup>                | < <sup>b</sup>        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,37                            | 0,07                       | 0,29                 | 0,05                 | n.d. <sup>a</sup>   | 0,11                          | 0,05                  |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | 0,23                            | 0,03                       | 0,01                 | 0,02                 | n.d. <sup>a</sup>   | < <sup>b</sup>                | < <sup>b</sup>        |
| CuO   | 0,21                            | 0,03                       | < <sup>b</sup>       | 0,01                 | n.d. <sup>a</sup>   | < <sup>b</sup>                | < <sup>b</sup>        |
| ZnO   | 0,04                            | 0,02                       | 0,01                 | < <sup>b</sup>       | n.d. <sup>a</sup>   | < <sup>b</sup>                | < <sup>b</sup>        |
| WO <sub>3</sub>   | 0,08                            | 0,01                       | 33,47                | 0,12                 | n.d. <sup>a</sup>   | < <sup>b</sup>                | < <sup>b</sup>        |

Pozn.: Použitá metoda určení složení (rentgenová fluorescenční analýza) vyhodnocuje obsahy prvků ve formě oxidů; <sup>a</sup> složka není určena, <sup>b</sup> obsah prvku ve vzorku je menší než 0,01 g.kg<sup>-1</sup>

teplotě a druhé ve sledování konverze v závislosti na čase při konstantní teplotě.

Aktivace katalyzátoru je důležitým krokem a její podmínky do značné míry ovlivňují jak katalytickou aktivitu, tak i odolnost vůči deaktivaci<sup>18</sup>. Aktivace se prováděla vždy za stejných podmínek, aby bylo možno porovnat jak výsledky z různých experimentů, tak i výsledky pro různé katalyzátory. Během aktivace se teplota v reaktoru zvyšovala z počáteční teploty 200 °C rychlostí 10 °C.min<sup>-1</sup> na 850 °C a po dobu 70 minut byla konstantní. Během celé aktivace reaktorem proudil jen modelový plyn (120 ml.min<sup>-1</sup>) nasycený vodní parou (50 g.m<sup>-3</sup>). Po aktivaci se koncentrace vodní páry a modelové látky nastavily na požadované hodnoty a byl spuštěn teplotní program měření. Při konstantním snižování teploty (10 °C.min<sup>-1</sup>) v rozmezí 850–200 °C se měřila koncentrace modelové látky v plynu za reaktorem. Analýza se prováděla v intervalech 2–3 min. Jako výsledek měření se získala konverzní charakteristika katalyzátoru – závislost konverze na teplotě.

Měření deaktivace katalyzátoru se provádělo při konstantní teplotě a složení plynu. Po aktivaci se teplota v reaktoru snížila na předem zvolenou hodnotu nad bodem 100% konverze. Měřil se čas nutný pro začátek deaktivace a byla sledována její rychlost. Pro zhodnocení různých vlivů byla deaktivace katalyzátorů zkoušena při měnící se koncentraci modelové látky a za různých teplot.

## Výsledky a diskuse

### Křemenný reaktor a jeho katalytická aktivita

Před studiem aktivity a deaktivace katalyzátorů bylo nutno zjistit, do jaké míry křemenné sklo reaktoru a použitá křemenná drť ovlivňují výsledky měření. Proto byla změřena

konverze naftalenu v reaktoru s křemennou drtí místo katalyzátoru. Měření bylo provedeno s různými plyny a různou koncentrací vodní páry. Jistá konverze naftalenu byla pozorována, a to hlavně při teplotách nad 800 °C. V případě použití „suchého“ dusíku odpovídala tato konverze jen reakcím nekatalytické pyrolýzy a při teplotě 870 °C byla menší než 20 %, v přítomnosti vodní páry (22,4 g.m<sup>-3</sup>) se tato hodnota nepatrně zvýšila na 25 % díky reakcím nekatalytického parního reformingu.

Další nárůst byl zaznamenán u plynu obsahujícího H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>. V tomto případě se navíc uplatňovaly nekatalytické reakce reformingu CO<sub>2</sub> a hydrokrakování. Jistá konverze byla pozorována při 750 °C (15 %). Při 850 °C se hodnota konverze zvýšila až na 55 %. Tento nárůst byl zvýšen na 59 % přítomností vodní páry, která se účastní reakcí parního nekatalytického reformingu. Na základě naměřených hodnot lze konstatovat, že při teplotách pod 700 °C jsou materiál reaktoru a použitá křemenná drť dostatečně inertní a nezkreslují naměřené výsledky.

### Aktivita komerčních niklových katalyzátorů

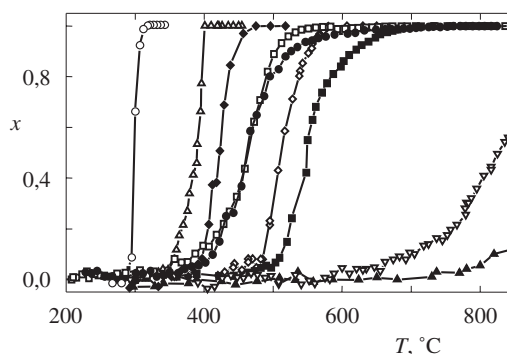
Výsledky měření konverze naftalenu na komerčních niklových katalyzátorech jsou shrnuty na obr. 3. Všechny testované katalyzátory se rozdělily do dvou skupin. K první patří aktivní prereformingové katalyzátory s velkou plochou povrchu a vysokým obsahem niklu. Jejich teplota 100 % konverze se zvyšuje v pořadí od LW 6524 (310 °C) přes G56A (400 °C) až ke K179 (470 °C). Velkou aktivitu katalyzátoru LW 6524 lze vysvětlit vysokým obsahem niklu (68,9 % NiO), velkou plochou povrchu (178,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), podporující disperzi niklových krystalků na nosiči a přítomností promotoru (Cu, Co, Cr). Aktivita čerstvého katalyzátoru dokonce umožňovala skoro kompletní hydrogenaci naftalenu na tetrahydronaftalen při teplotách okolo 130 °C. Kladnou roli sehrála i alumina,

použitá jako nosič s velkým povrchem. Druhý neaktivnější katalyzátor G56A obsahoval menší množství niklu (33,2 % NiO) a byl připravený na bázi silikátu zřejmě z důvodu aplikace při vyšších teplotách. Přítomnost značného množství CaO (9,6 %) by měla zvyšovat adsorpční vlastnosti katalyzátoru vůči vodní páře a snížit riziko jeho zauhlíkování. Menší povrch ( $58,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a obsah aktivní složky si vyžádaly i vyšší provozní teplotu. Třetí nejlepší katalyzátor K179 má sice větší celkový povrch ( $87,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ale obsah niklu (14,8 % NiO) a teplota 100 % konverze ho řadí spíše k aktivním reformingovým katalyzátorům.

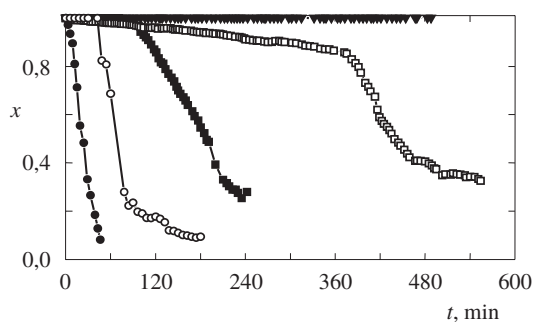
Dále lze podle rostoucí teploty 100 % konverze seřadit následující katalyzátory: Cherox 37-06 (530 °C), Cherox 34-02 (570–600 °C), RKS-2 (580 °C) a G1-25S (650–690 °C). Poslední dva katalyzátory patří ke skupině vysokoteplotních reformingových katalyzátorů s relativně malou plochou povrchu a nízkým obsahem niklu (<15 %) a jejich hlavní aplikací je vysokoteplotní parní reforming methanu. Katalyzátor G1-25S je dokonce typickým katalyzátorem pro vysokoteplotní parní reforming methanu a používá se i při čištění plynu ze zplyňování biomasy<sup>7,9</sup>. Pro srovnání je v obrázku uvedena i konverzní křivka pro dolomit a reaktor s křemennou drtí. Všechny niklové katalyzátory jsou aktivnější než dolomit.

Při katalytickém odstraňování naftalenu, podobně jako i v případě odstraňování toluenu<sup>35</sup>, byl zaznamenán jen nepatrný vliv změny složení plynu ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). Podstatnější vliv na teplotu úplné konverze měla změna koncentrace vodní páry. Díky přítomnosti  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}_2$  vznikala voda přímo na katalyzátoru reakcí vodního plynu (6) a methanizační reakcí (5). Aktuální koncentrace vodní páry se řídí termodynamickou rovnováhou. Proto i v „suchém“ plynu obsahujícím  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}_2$  probíhaly na katalyzátoru reakce parního reformingu. Potvrzuje to i značný nárůst methanu u prereformingových katalyzátorů při teplotách pod 500 °C. Například při teplotě 380 °C a 100 % konverze naftalenu na katalyzátoru LW 6524 dosahovala koncentrace methanu v plynu 1,6 obj.%. Tak velké množství nemůže být dle stechiometrie produkováno z naftalenu. Ovšem při nasycování plynu dodatečnou vodní parou před reaktorem byla její koncentrace v reaktoru větší. Zvýšení obsahu vodní páry (sycení na  $24,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) podporovalo adsorpci vodní páry na povrchu katalyzátoru a projevovalo se mírným posunem konverzní křivky směrem k nižším teplotám.

Koncentrace modelové látky (naftalenu) byla jedním z hlavních parametrů ovlivňujících vlastnosti katalyzátoru. Zvýšení koncentrace naftalenu vedlo fakticky ke snížení poměru S/C. Je známo, že pod určitou kritickou teplotou a hodnotou S/C pro danou látku probíhá deaktivace<sup>18,29</sup>. Ve všech případech zvýšení koncentrace z  $0,85$  až na  $3,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  vedlo k posunu konverzní křivky směrem k vyšším teplotám. U katalyzátorů LW 6524 (obr. 4) a G56A byl tento posun  $60$  °C, u RKS-2  $70$  °C u K179  $120$  °C a u G1-25S až neuvěřitelných  $200$  °C. Tímto zvláštním chováním katalyzátoru G1-25S lze částečně vysvětlit ztrátu jeho aktivity pozorovanou při reálných testech<sup>9,17</sup>. Vliv typu modelové látky na aktivitu katalyzátoru lze zjistit ze srovnání s dřívějšími výsledky<sup>35</sup> naměřenými při katalytickém odbourávání toluenu. U všech katalyzátorů pro totální konverzi naftalenu bylo nutno použít vyšší teplotu. O  $40$  °C teplota vyrostla u katalyzátoru LW 6524, o  $70$  °C u G56A, o  $80$  °C u K179, o  $110$  °C u RKS-2 a o  $100$ – $110$  °C u G1-25S. Naftalen je za podmínek parního reformingu pravděpodobně stabilnější než toluen, a proto je jako modelová látka vhodnější volbou.



Obr. 3. Závislost konverze naftalenu ( $x$ ) na teplotě ( $T$ ) pro různé katalyzátory; ○ LW 6524, △ G56A, ◆ K179, □ cherox 37-06, ● cherox 34-02, ◇ RKS-2, ■ G1-25S, ▲ křemenné sklo, ▽ dolomit



Obr. 4. Závislost konverze naftalenu ( $x$ ) na době provozu ( $t$ ) za různých podmínek pro katalyzátor Leuna Werke (LW) 6524; podmínky měření: voda  $24,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ , průtok plynu  $112 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , složení plynu (PL1):  $10,50 \%$   $\text{H}_2$ ,  $17,50 \%$   $\text{CO}_2$ ,  $71,90 \%$   $\text{N}_2$ ; LW 6524 (deaktivace, PL1) ▼ s  $\text{H}_2\text{O}$  ( $420$  °C,  $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen), ■ bez  $\text{H}_2\text{O}$  ( $420$  °C,  $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen), □ s  $\text{H}_2\text{O}$  ( $420$  °C,  $3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen), ● s  $\text{H}_2\text{O}$  ( $370$  °C,  $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen), ○ bez  $\text{H}_2\text{O}$  ( $370$  °C,  $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen)

#### Deaktivace niklových katalyzátorů

Měření konverzních závislostí dovoluje provést srovnání katalyzátorů dle jejich aktivity, ale bohužel není dostačující pro aplikaci zvolených katalyzátorů v reálném procesu, zvláště v případě čištění plynu ze zplyňování biomasy. Hlavním důvodem je deaktivace katalyzátoru.

Deaktivace aktivních prereformingových katalyzátorů LW 6524 a G56A je způsobena tvorbou polymerního uhlíku blokujícího povrch niklového katalyzátoru<sup>20,34</sup>. Při teplotách v okolí 100% konverze byla pozorována rychlá deaktivace katalyzátoru. Současně byly blokovány i všechny chemické reakce, vyžadující přítomnost katalyzátoru. Proto byl při deaktivaci pozorován nejen nárůst koncentrace naftalenu na výstupu z reaktoru, ale i rapidní pokles koncentrace methanu. V případě pomalejší deaktivace za vyšších teplot byl pozorován pozvolný pokles koncentrace methanu.

Teplota katalytického lože a poměr mezi vodní parou a modelovou látkou (S/C) jsou hlavními parametry ovlivňujícími rychlost tvorby polymerního uhlíku<sup>20,29,34</sup>. Tento fakt lze ilustrovat obrázkem 4, kde je uvedena závislost konverze na čase při různých teplotách, koncentrace vodní páry a naftalenu. Za vyšších teplot se zvyšuje rychlost štěpení adsor-



bových molekul naftalenu a snižuje se nebezpečí tvorby polymerních povlaků. Např. deaktivace LW 6524 při teplotě 370 °C se objevila již po prvních 10 minutách provozu a během dalších 60 minut se konverze snížila z původních 100 % na 10 %. Při teplotě 380 °C se známky deaktivace začaly projevovat po více než dvou hodinách a za dalších 5 hodin konverze naftalenu poklesla ze 100 % jen na 85 %. Při teplotě 420 °C po více než 8 hodinách nebyl zaznamenán žádný pokles konverze naftalenu, jediným nepřímým náznakem pomalé tvorby polymerního uhlíku byl konstantní pokles (o 10 % za celou dobu pokusu) koncentrace methanu v plynu. Velice podobná situace byla pozorována i u katalyzátoru G56A, jenom s tím rozdílem, že pro více než desetihodinový provoz bez deaktivace bylo nutno teplotu v reaktoru zvýšit na 500 °C.

Závislost deaktivace na koncentraci vody a naftalenu v plynu byla přímo v souladu s teorií tvorby polymerního uhlíku<sup>20,29,34</sup>. Zmenšením hodnoty S/C, a to buď zvýšením koncentrace naftalenu z 1,5 g.m<sup>-3</sup> na 3,2 g.m<sup>-3</sup>, nebo snížením přídávku vodní páry z 24,2 na 0 g.m<sup>-3</sup> („suchý“ plyn) byla podporována rychlejší deaktivace, projevující se po kratší době. U takto exponovaných prereformingových katalyzátorů byl zjištěn značný pokles celkového povrchu. Například u vzorku G56A bylo zaznamenáno snížení plochy povrchu z původních 58 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> u čerstvého katalyzátoru na 22 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> u katalyzátoru exponovaného při 450 °C a na 20 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> při 470 °C. Srovnáním distribuce pórů čerstvého a exponovaného katalyzátoru byl zjištěn úbytek pórů o velikosti pod 5 nm, který byl částečně kompenzován nárůstem objemu pórů o velikosti 7 nm a více. Tyto výsledky ukazují na možnost, že mimo tvorbu polymerního povlaku se mohl za těchto podmínek na katalyzátoru vylučovat i jiný typ uhlíku. Deaktivace byla také pozorována i u všech reformingových niklových katalyzátorů. U katalyzátorů pracujících při teplotách nad 550 °C byl její mechanismus odlišný. Deaktivace byla pravděpodobně způsobena tvorbou „vousatého“ uhlíku a při teplotách vyšších než 650 °C i tvorbou pyrolyzního uhlíku hlavně v důsledku malého poměru S/C a obtížné odbouratelnosti naftalenu. Katalyzátor K179 se při zvyšování teploty z 510 na 550 °C choval podobně jako prereformingové katalyzátory a rychlost deaktivace v jeho případě poklesla, ovšem její počátek zůstal ve stejném čase. Zajímavý je i vliv zvýšení koncentrace naftalenu v plynu z 0,82 na 3,20 g.m<sup>-3</sup> – čas počátku deaktivace se zkracoval nepřímo úměrně koncentraci naftalenu a její rychlost rostla přímo úměrně. Velice podobná situace byla pozorována i u ostatních katalyzátorů, u kterých ani zvýšení teploty (až na 660 °C u Cheroxu 37-06, 650 °C u G1-25S, 700 °C u RKS-2 a 710 °C u Cheroxu 34-02) nepomohlo vyřešit problém deaktivace. Zvýšení poměru S/C u některých katalyzátorů zmírnilo její dopad, přesto nedovolovalo dosáhnout podobných výsledků jako u prereformingových katalyzátorů.

#### Použitelnost katalyzátorů za reálných podmínek

Ze srovnání experimentálních výsledků, získaných za modelových podmínek, lze konstatovat, že v procesu katalytického čištění plynu ze zplyňování biomasy mohou být aplikovány aktivní prereformingové katalyzátory. Otázka odolnosti těchto katalyzátorů vůči deaktivaci za reálných podmínek není zodpovězena úplně, protože použitý model se zaměřuje hlavně na deaktivaci způsobenou vysokoteplotním dehtem. Volba

naftalenu jakožto látky stabilní, těžce odbouratelné a způsobující deaktivaci katalyzátorů, je z tohoto hlediska volbou velice vhodnou. Přesto může deaktivace v reálném plynu nastávat také v důsledku tvorby uhlíku disproportionací CO (Boudouardova reakce), zvýšené adsorpce nenasycených uhlovdíků (ethylen, acetylen) a otravy katalyzátoru sirnými sloučeninami (H<sub>2</sub>S). Podrobné informace lze získat jenom ze studia aktivity katalyzátorů za reálných podmínek.

Testování katalyzátoru G56A za reálných podmínek se provádělo při teplotě 530 °C a ukázalo jeho vysokou aktivitu<sup>45</sup>. Zvolená teplota byla jen o 30 °C vyšší než u měření při modelových podmínkách. Pro minimalizaci nežádoucí Boudouardovy reakce byla do plynu před katalytickým reaktorem nastříkována dodatečná vodní pára. Kvůli zvláštní konstrukci katalytického reaktoru trval pokus jen tři hodiny. Během celého experimentu bylo zaznamenáno kompletní odstraňování látek vyšších než methan a byla zjištěna změna složení hlavních komponent plynu. Po celou dobu testu nebyly zaznamenány náznaky deaktivace katalyzátoru i přesto, že použitý zplyňovací reaktor produkoval větší množství dehtu (1–1,5 g.m<sup>-3</sup>) než jiné typy souprůdných reaktorů a plyn obsahoval malé množství ethylenu, acetyleny a jiných nenasycených uhlovdíků. Podrobnější informace o podmínkách experimentu a vlastnostech plynu před a za reaktorem jsou mimo rámec tohoto příspěvku a budou předmětem zvláštní publikace. Výsledky i tak krátkodobého provozu ukazují na možnost použití niklových prereformingových katalyzátorů v procesech katalytického čištění plynu ze zplyňování biomasy.

#### Závěr

Použitá laboratorní metoda umožňuje na základě jednoduchého měření konverze modelové látky (naftalenu) volbu katalyzátoru vhodného pro čištění plynu ze zplyňování biomasy. Mimo měření závislosti konverze na teplotě byla sledována i rychlost deaktivace.

Bylo odzkoušeno několik různých průmyslových niklových katalyzátorů. Nejlepší vlastnosti byli zaznamenány u aktivních niklových prereformingových katalyzátorů, které byly schopné kompletně odstraňovat naftalen již při teplotách pod 500 °C. Za těchto podmínek byla deaktivace způsobena prostřednictvím polymerních usazenin a byla pozorována jen po delší době a za sníženého poměru S/C. Prereformingové katalyzátory proto mohou být vhodnou volbou pro procesy nízkoteplotního čištění plynu ze zplyňování biomasy.

Reformingové niklové katalyzátory měly dostatečnou aktivitu při teplotách nad 500 °C a byly schopné konvertovat naftalen ze 100 %. Slabá odolnost vůči deaktivaci byla hlavní překážkou pro aplikaci těchto katalyzátorů při teplotách v rozmezí 500 až 700 °C. Pro úspěšné použití těchto katalyzátorů je nutno použít teplot vyšších než 700 °C a dostatečně velký přebytek vodní páry pro minimalizaci jejich deaktivace.

#### LITERATURA

1. Beenaackers A. A. C. M., Maniatis K.: 9<sup>th</sup> Eur. Biom. Conf.: Biomass for Energy and Environmental Proceedings (Chartier P., Ferrero G. L., Henius U. M., Hultberg



- S., Sachau J., Wiinblad M., ed.), str. 1399. Pergamon/Elsevier Publishers, Copenhagen 1996.
2. Pešlová K., Skoblja S., Koutský B., Malecha J., Maršák J.: *48. konference chemického a procesního inženýrství, Chisa 2001, Srní, 15.–18. října 2001*. ČSCHI, Srní 2001. (plný text přednášky na CD ROM ISBN 80-86059-32-4).
  3. Aznar M. P., Corella J., Delgado J., Lahoz J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1, 1 (1993).
  4. García L., Salvador M. L., Arauzo J., Bilbao R.: *Energy Fuels* 13, 851 (1999).
  5. Reed T. B.: *Biomass Gasification, Principles and Technology*. Noyes Data Corporation, New Jersey 1981.
  6. Myren C., Hornell C.: *9<sup>th</sup> Eur. Biom. Conf.: Biomass for Energy and Environmental Proceedings* (Chartier P., Ferrero G. L., Henius U. M., Hultberg S., Sachau J., Wiinblad M., ed.), str. 1283. Pergamon/Elsevier Publishers, Copenhagen 1996.
  7. Jensen P.A., Larsen E., Jorgensen K. H.: *9<sup>th</sup> Eur. Biom. Conf.: Biomass for Energy and Environmental Proceedings* (Chartier P., Ferrero G. L., Henius U. M., Hultberg S., Sachau J., Wiinblad M., ed.), str. 1271. Pergamon/Elsevier Publishers, Copenhagen 1996.
  8. Sutton D., Keleher B., Ross R. H. J.: *Fuel Process. Technol.* 73, 155 (2001).
  9. Aznar M. P., Caballero M. A., Gil J., Martin J. A., Corella J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 7, 2668 (1998).
  10. Lammers G., Orío A., Beenackers A. A. C. M.: *9<sup>th</sup> Eur. Biom. Conf.: Biomass for Energy and Environmental Proceedings* (Chartier P., Ferrero G. L., Henius U. M., Hultberg S., Sachau J., Wiinblad M., ed.), str. 1416. Pergamon/Elsevier Publishers, Copenhagen 1996.
  11. Simell P. A., Jukka K.: *Fuel* 71, 211 (1992).
  12. Jochová M.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1999.
  13. Alvin M. A.: *Fuel Process. Technol.* 56, 143 (1998).
  14. Olsson J. G., Pettersson J. B. C.: *Energy Fuels* 12, 626 (1998).
  15. Natarajan E., Ohman S.: *Biomass Bioenergy* 15, 163 (1998).
  16. Bangala D. N., Abatzoglou N., Martin J., Chornet E.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 10, 4184 (1997).
  17. Corella J., Orío A., Toledo J. M.: *Energy Fuels* 3, 702 (1999).
  18. Rostrup-Nielsen J. R.: *Catalytic Steam Reforming*. Springer-Verlag, Berlin 1984.
  19. Rostrup-Nielsen J. R.: *Ammonia Plant Saf.* 15, 82 (1973).
  20. Christensen T. S.: *Appl. Catal., A* 138, 285 (1996).
  21. Verduijn W. D.: *Ammonia Plant Saf.* 33, 165 (1993).
  22. Rickard V., Winter Madsen S. E. L.: *Ammonia Plant Saf.* 32, 122 (1992).
  23. Nielsen S. E., Dybkjaer I. B.: *Ammonia Plant Saf.* 37, 125 (1997).
  24. Littlewood S., Gamlin T., Linthwaite M.: *Ammonia Plant Saf.* 40, 13 (2001).
  25. Pieweth; M., Larsen J. S., Christensen T. S.: *Proceedings of the 1996 Fuel Cell Seminar*. Book of Abstracts, str. 780. Courtesy Associates Fuel Cell Seminar Organizing Committee, Orlando 1996.
  26. Steinfeld G., Sanderson R., Ghezel-Ayagh H., Abens S.: *AICHE Spring Meeting: Fuel Selection for Fuel Cell Based Power System*, March 5–9, Atlanta 2000. ([http://www.ercc.com/marine\\_distillate.pdf](http://www.ercc.com/marine_distillate.pdf))
  27. Simell P. A., Hakala N. A. K., Haario H. E.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 42 (1997).
  28. Bridger G. W., Gard N. R., Warson H.: *Chem. Eng. World* 1, 93 (1970).
  29. Rostrup-Nielsen J. R.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 113, 81 (1998).
  30. Zamazaky O., Tomishige K., Fujimoto K.: *Appl. Catal., A* 136, 49 (1996).
  31. Kepinsky L., Stasinska B., Borowiecky T.: *Carbon* 38, 1945 (2000).
  32. Simmel P.: *Catalytic Hot Gas Cleaning of Gasification Gas*. VTT Publications, Espoo 1997.
  33. Trimm D. L.: *Catal. Today* 49, 3 (1999).
  34. Christensen T. S., Rostrup-Nielsen J. R.: *Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts*. American Chemical Society, Washington 1996.
  35. Vodrážka S.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1998.
  36. Kim J. H., Suh D. J.: *Appl. Catal., A* 197, 191 (2000).
  37. Moseley F., Stephens R. W., Stewart K. D., Wood J.: *J. Catal.* 24, 18 (1972).
  38. Maršák J.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2000.
  39. Skoblja S., Koutský B., Malecha J., Najst J.: *Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und Biomassen, Velen/Westfalen, 10.–12.4. 2000*. Book of Abstracts, str. 319.
  40. Simell P. A., Kurkella E., Stahlberg P.: *Conference on Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Inter-laken, May 11–15, 1992* (Bridgwater A., ed.).
  41. Skoblja S., Koutský B., Malecha J.: *1. konference absolventů kursu celoživotního vzdělávání plynárenství Rožnov pod Radhoštěm, 18.–19. května 2000*. Sborník (Buryan P., ed.), str. 68. VŠCHT, Praha 2000.
  42. Reed T. B., Gaur S.: *A Survey of Biomass Gasification 2000*. National Renewable Energy Laboratory and The Biomass Energy Foundation, Colorado 2000.
  43. Knoef H. A. M.: *Biomass Bioenergy* 18, 39 (2000).
  44. Risner H., Skoblja S.: *Nepublikovaná data*, 2002.

**J. Maršák and S. Skoblja** (*Department of Gas Manufacture, Coke Chemistry and Atmosphere Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Role of Catalysts in Tar Removal from Biomass Gasification**

The article is focused on potential utilization of catalysts in tar removal from biomass gases. In the theoretical part it deals with the use of catalytic purification and application of reforming and prereforming catalysts. The processes occurring on the catalyst and their mechanisms including carbon formation and catalyst deactivation are described and minimization of the undesirable processes is discussed. A laboratory method for selection of an appropriate catalyst is described in the experimental part. Several commercially available reforming and prereforming nickel catalysts were tested. In application of classic reforming catalysts, temperatures higher than 700 °C and steam excess must be used to minimize deactivation. If the gas does not contain sulfur compounds and catalyst regeneration proceeds in the catalytic unit, active prereforming catalysts can be already used at 450–550 °C.