

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Laboratoryjny reaktor do badania reakcji fotokatalitycznych w układzie ciekłe reagenty – stały katalizator

PIOTR M. SŁOMKIEWICZ, BEATA SZCZEPANIK

UNIwersytet JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, INSTYTUT CHEMII

Słowa kluczowe: fotoreaktor, reakcje fotokatalityczne, fotokatalizator

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono budowę i zasadę działania laboratoryjnego reaktora do badania reakcji fotokatalitycznych w układzie ciekłe reagenty – stały katalizator. Konstrukcja reaktora umożliwia pobieranie próbek z mieszaniny reakcyjnej oraz doprowadzanie do mieszaniny reakcyjnej gazów, w tym gazów obojętnych.

Laboratory reactor for testing photocatalyst reactions in the liquid reagents – the solid catalyst system

Keywords: photoreactor, photocatalyst reactions, photocatalyst

ABSTRACT

The construction and the principle of operation of the laboratory reactor for testing photocatalyst reactions in the liquid reagents – the solid catalyst system have been described in the presented paper. Construction of reactor enables sampling of the reaction mixture and supplying to the reaction mixture of gases and inert gases too.

1. WPROWADZENIE

Procesy fotochemiczne mają szerokie zastosowanie w praktyce, m.in. podczas oczyszczania powietrza, wód i ścieków, przy produkcji powierzchni samoczyszczących, podczas rozkładu wody i fotokonwersji CO₂ [1-6]. Nowoczesne Procesy Utleńniania (NPU) (*ang.* AOP, Advanced Oxidation Processes, AOT, Advanced Oxidation Technologies), podczas których stosuje się promieniowanie UV, często w obecności H₂O₂, O₃ lub TiO₂, są wykorzystywane do dezynfekcji i oczyszczania wody [7-17]. Większość organicznych zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodach naturalnych (m.in. herbicydy, pestycydy, związki alifatyczne i aromatyczne, polimery i barwniki) ulega reakcjom z udziałem rodników hydroksylowych OH[•], co prowadzi do całkowitego rozkładu tych związków do dwutlenku węgla, wody, amoniaku (lub azotu) albo do prostych związków organicznych, takich jak kwasy octowy i mrówkowy [18]. Wydajność procesów AOP wzrasta wraz z ilością powstających rodników hydroksylowych. Jedną z dróg uzyskania większych ilości tych rodników jest zastosowanie wysokoenergetycznego promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV w reaktorach fotochemicznych. Reaktory stosowane w procesach fotochemicznych są modyfikowane w zależności od warunków, w jakich prowadzone są te procesy. Można wyróżnić dwa zasadnicze typy reaktorów: dla procesów prowadzonych w homogenicznych układach ciekłych oraz dla procesów heterogenicznych w układach ciec-z-gaz. Fotoreaktory pracujące w układach homogenicznych mogą być okresowe lub ciągłe, co nie wpływa w zasadniczy sposób na ich konstrukcję. Średnicę reaktora (grubość warstwy naświetlanej) ustala się zgodnie z wartością absorbancji układu naświetlanego dla stosowanej długości fali. Ze względu na źródło promieniowania reaktory można podzielić na reaktory z wewnętrznym źródłem promieniowania lub z zewnętrznym źródłem promieniowania. Jako źródła promieniowania powszechnie stosuje się lampy rtęciowe niskociśnieniowe ($\lambda \sim 254$ nm), średniociśnieniowe oraz wysokociśnieniowe (emitujące promieniowanie w szerokim zakresie UV/Vis). Wymagają one chłodzenia, zwykle za pomocą płaszcza wodnego. Rzadziej stosuje się lampy sodowe, lampy ksenonowe, lasery (promieniowanie monochromatyczne) i promieniowanie słoneczne [19, 20]. Przed przystąpieniem do przeprowadzenia reakcji fotochemicznej w skali labora-

toryjnej należy uwzględnić kilka czynników: typ reaktora, rodzaj źródła promieniowania, rozpuszczalnik (dla reakcji homogenicznych w roztworze), fotokatalizator (w przypadku katalizowanych reakcji heterogenicznych), stężenia substratów, czas naświetlania i metodę odtleniania [21].

Firma Ace Glass [22] wytwarza reaktory fotochemiczne o zróżnicowanej konstrukcji. Nie oferuje jednak rozwiązania obiegu mieszaniny reakcyjnej z równoczesnym pobieraniem próbek.

Innym laboratoryjnym reaktorem fotochemicznym dostępnym w handlu jest reaktor firmy Heraeus [23], który ma postać szklanego naczynia z elementami ze szkła kwarcowego, z umieszczoną w jego wnętrzu rtęciową lampą UV (niskociśnieniową z chłodzeniem powietrznym lub średniociśnieniową z płaszczem wodnym). W celu uniknięcia nagrzewania przez pracującą lampę UV przestrzeni reakcyjnej firma Heraeus zastosowała chłodzenie wodne, a poszerzając możliwości badawcze swojego reaktora zastosowała standardowe, szlifowane szklane złącza do połączenia z innym sprzętem laboratoryjnym. Wadą takiego rozwiązania jest znaczna objętość reaktora wymuszona rozmiarami standardowych szlifowanych szklanych złączy. Ponadto umieszczenie wewnątrz reaktora pracującej lampy UV sprawia, że trudno jest kontrolować temperaturę w przestrzeni reakcyjnej, co w przypadku pomiarów kinetyki reakcji fotokatalitycznych może być przyczyną znacznych błędów pomiarowych. Kłopotliwe jest także mieszanie ciekłych reagentów z zawieszoną stałego katalizatora z powodu umieszczenia w przestrzeni reakcyjnej lampy UV o znacznej objętości. W tym reaktorze nie rozwiązano także sposobu pobierania próbek w trakcie pomiarów kinetyki reakcji fotokatalitycznych.

W niniejszej pracy opisano budowę i zasadę działania zmodyfikowanego reaktora laboratoryjnego do badania reakcji fotokatalitycznych w układzie ciekłe reagenty – stały fotokatalizator [24]. Przedstawione modyfikacje pozwalają na uniknięcie opisanych powyżej trudności, dotyczących laboratoryjnego reaktora firmy Heraeus. Udało się to osiągnąć przez skonstruowanie reaktora z możliwością kontroli temperatury w przestrzeni reakcyjnej i jej zasilania gazem obojętnym oraz mieszania reagentów z zawieszoną katalizatora przez turbinowe mieszadło. Zastosowano także dodatkowy obieg mieszaniny reakcyjnej w celu wymuszenia dodatkowego przepływu przez przestrzeń reakcyjną i rozwiązano zarazem sposób pobierania próbek reagentów celem ich analizy.

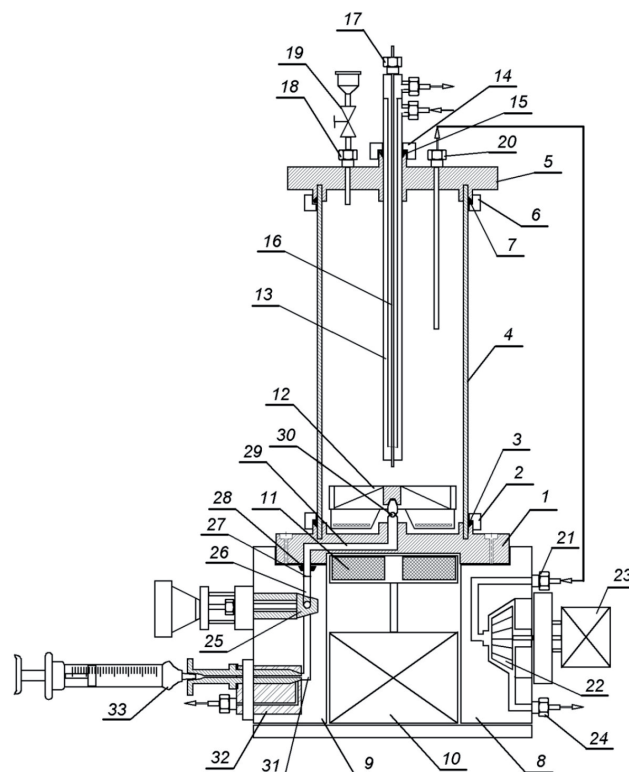
2. OPIS FOTOREAKTORA

Laboratoryjny reaktor do badania reakcji fotokatalitycznych w układzie ciekłe reagenty – stały fotokatalizator jest zbudowany z walcowego reaktora z turbiną mieszalnika, z bloku pompy wirnikowej oraz z bloku pobierania próbek reagentów składającego się z trzech trójdrożnych zaworów rozdzielających i trzech zespołów do pobierania próbek.

Zasadniczymi elementami reaktora (Rys. 1) są: podstawa dolna 1, w której jest zamocowany za pomocą nakrętki 2 z uszczelką 3 walec 4 wykonany ze szkła kwarcowego. Od góry walec zamyka pokrywa górna 5, także zamocowana za pomocą nakrętki 6 z uszczelką 7. Podstawę dolną reaktora zamontowano na bloku pompy wirnikowej 8 i bloku pobierania próbek reagentów 9. Po między tymi blokami znajduje się silnik elektryczny 10 obracający blokiem magnesów stałych 11, które wirującym polem magnetycznym napędzają turbinę mieszalnika 12. Przez pokrywę górną walca wzdłuż jego głównej osi do wnętrza reaktora wprowadzono wymiennik ciepła 13 zamocowany nakrętką 14 z uszczelką 15. Przez wymiennik ciepła przebiega przewód gazowy 16 z przyłączem 17. Tym przewodem może być doprowadzany do przestrzeni reakcyjnej reaktora gaz obojętny. Wlot 18 z zaworem 19 służy do napełniania reaktora reagentami wraz z fotokatalizatorem w postaci zawiesiny. Może także służyć jako wylot gazu obojętnego w przypadku doprowadzania tego gazu do przestrzeni reakcyjnej. Reagenty z zawiesiną fotokatalizatora przez wylot 20 i wlot 21 przepływają do pompy wirnikowej 22 napędzanej silnikiem elektrycznym 23, a następnie przez wylot 24 do bloku zespołu pobierania próbek reagentów (połączenie niezaznaczone na Rysunku 1), przez wlot 45 zasilany przez pompę, Rysunek 4.

W skład bloku pobierania próbek reagentów wchodzi trzy trójdrożne zawory rozdzielające ze stożkowym rotorem o dwóch pozycjach roboczych i trzy zespoły do pobierania próbek za pomocą strzykawki.

Trójdrożny zawór rozdzielający 25 (na Rysunku 1 znajduje się jeden z trzech zaworów) jest połączony kanalikiem 26 przez złącze 27 z uszczelką 28 z podstawą dolną reaktora, w której znajduje się kanalik 29 prowadzący do dyszy 30 stanowiącej nieruchomą oś turbiny mieszalnika. Ten trójdrożny zawór rozdzielający przez kanalik 31 jest połą-

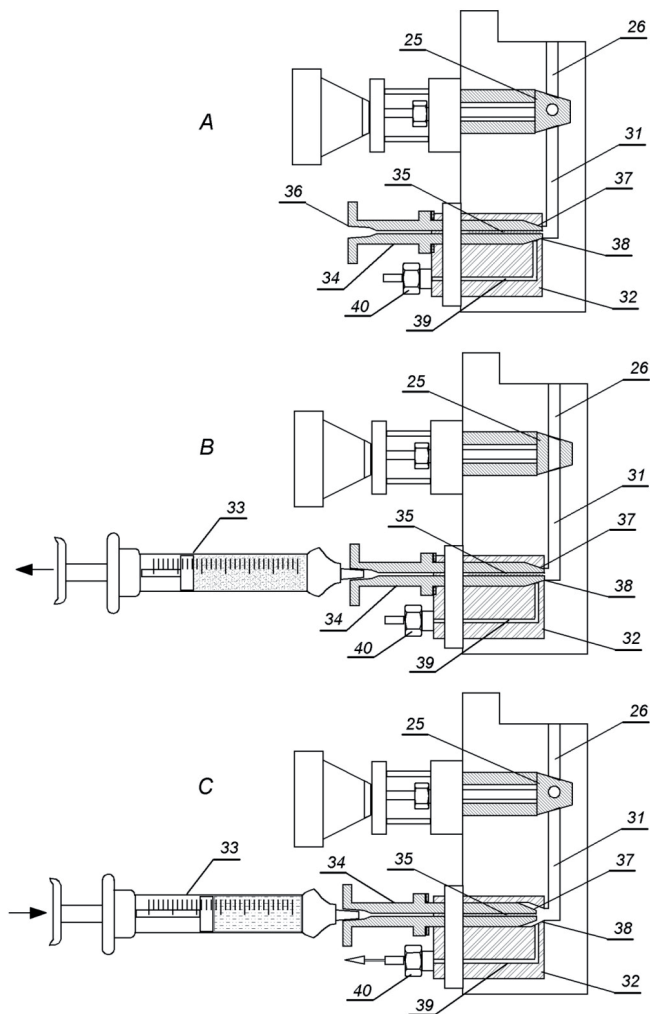


Rysunek 1 Schemat reaktora do badania reakcji fotokatalitycznych

- 1 – podstawa dolna, 2, 6, 14 – nakrętka, 3, 7, 15, 28 – uszczelka, 4 – walec, 5 – pokrywa górna, 8 – blok pompy wirnikowej, 9 – blok pobierania próbek reagentów, 10, 23 – silnik elektryczny, 11 – blok magnesów stałych, 12 – turbina mieszalnika, 13 – wymiennik ciepła, 16 – przewód gazowy, 17 – przyłącze, 18, 21 – wlot, 19 – zawór, 20, 24 – wylot, 22 – pompa wirnikowa, 25 – trójdrożny zawór rozdzielający, 26, 29, 31 – kanalik, 27 – złącze, 30 – dysza, 32 – zespół do pobierania próbek reagentów, 33 – strzykawka

czony z zespołem do pobierania próbek reagentów 32 za pomocą strzykawki 33.

W pierwszej pozycji roboczej trójdrożnego zaworu rozdzielającego 25 (Rys. 2 A) reagenty przepływają przez zawór i kanalik 31 jest odłączony. W zespole do pobierania próbek 32 umieszczono nagwintowany trzpień 34, wewnątrz którego znajduje się kanalik z filtrem 35. Trzpień zaopatrzone w stożkowe przyłącze 36 do strzykawki 33. Drugi koniec trzpienia o kształcie stożka 37 jest dociśnięty do stożkowego gniazda 38 wewnątrz zespołu do pobierania próbek i zamyka kanalik 39 prowadzący do wylotu 40. W drugiej pozycji roboczej trójdrożnego zaworu rozdzielającego 25 (Rys. 2 B) kanalik 31 jest połączony z kanalikiem 26 i reagenty są doprowadzone do zespołu do pobierania próbek 32. Wówczas strzykawką 33 poprzez kanalik z filtrem 35 można pobrać próbkę reagentów. Rozłączenie kanalika 31 i kanalika 26



Rysunek 2 Schemat pobierania strzykawką próbek z reagentami i ustawień dwupołożeniowych zaworów trójdrożnych z przyłączami do pobierania próbek

Pozycja: A – pobieranie próbek wyłączone,

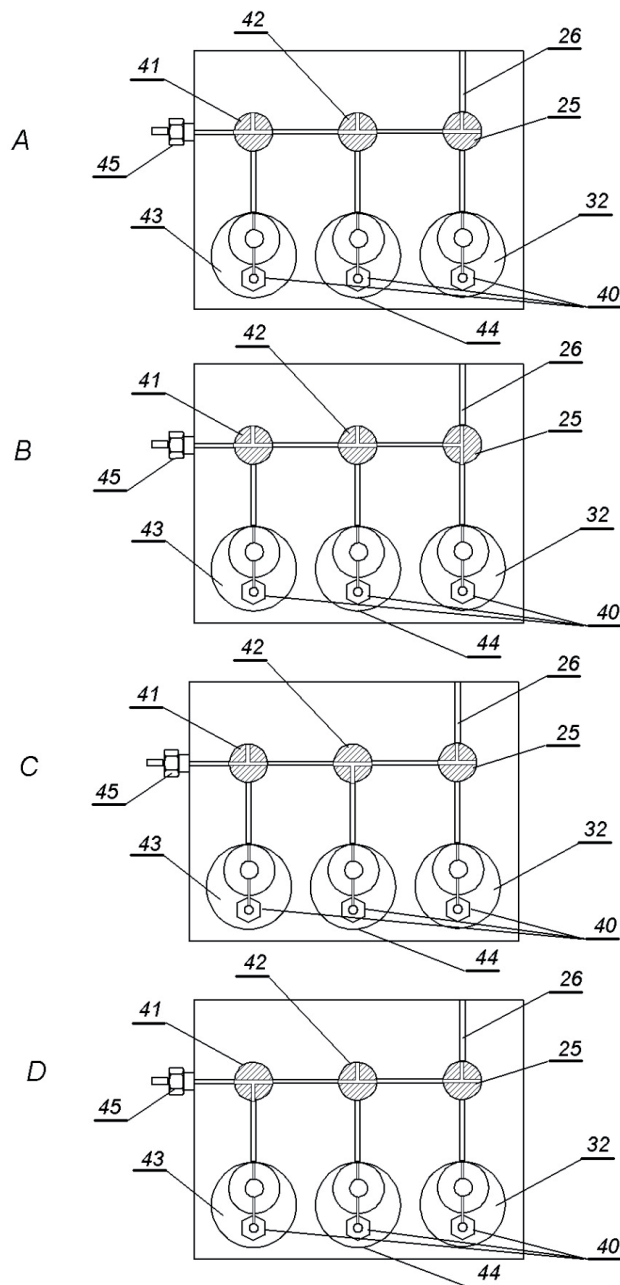
B – pobieranie próbek reagentów, C – przemywanie przyłącza do pobierania próbek

25 – trójdrożny zawór rozdzielający, 26, 31, 39 – kanał, 32 – zespół do pobierania próbek reagentów, 33 – strzykawka, 34 – nagwintowany trzpień, 35 – kanał z filtrem, 36 – stożkowe przyłącze, 37 – stożkowy koniec trzpienia, 38 – gniazdo stożkowe, 40 – wylot

trójdrożnym zaworem rozdzielającym (Rys. 2 C) i częściowe odkręcenie trzpienia sprawia, że stożkowy koniec trzpienia 37 i stożkowe gniazdo 38 wewnątrz zespołu do pobierania próbek zostają odsunięte od siebie. Wówczas połączone są kanał 39 prowadzący do wylotu 40 i kanał 31. Wtedy jest możliwe przemycie przyłącza do pobierania próbek strzykawką 33 podłączoną do stożkowego przyłącza 36 trzpienia.

Trzy trójdrożne zawory rozdzielające 25, 41 i 42 z przyłączami do pobierania próbek 32, 43 i 44 mają cztery pozycje robocze (Rys. 3). W pierwszej z nich (Rys. 3 A) reagenty od wlotu 45, zasilanego

przez pompę, przepływają poprzez zawory 41, 42 i 25 do kanałka 26 i w tej pozycji wszystkie przyłącza do pobierania próbek są odłączone. W drugiej zawór trójdrożny 25 jest połączony z przyłączem do pobierania próbek 32 (Rys. 3 B), w trzeciej zawór trójdrożny 42 jest połączony z przyłączem do pobierania próbek 44 (Rys. 3 C) i w czwartej zawór trójdrożny 41 jest połączony z przyłączem do pobierania próbek 43 (Rys. 3 D).



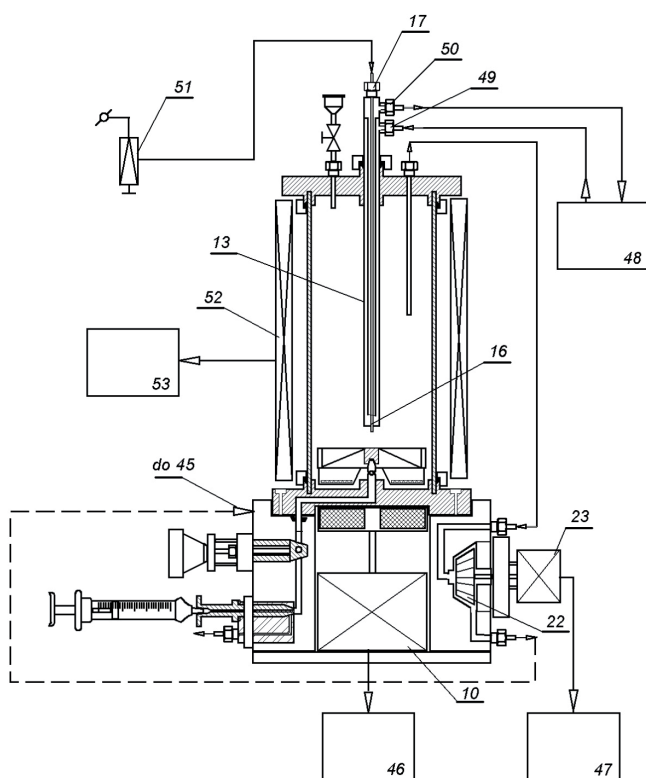
Rysunek 3 Schemat połączeń trójdrożnych zaworów rozdzielających z przyłączami do pobierania próbek

Pozycja: A – pobieranie próbek odłączone, B – pobieranie próbek strzykawką przez przyłącze 32, C – pobieranie próbek strzykawką przez przyłącze 44, D – pobieranie próbek strzykawką przez przyłącze 43

40 – wylot, 25, 41, 42 – trójdrożny zawór rozdzielający, 26 – kanał, 45 – wlot, 32, 43, 44 – przyłącze do pobierania próbek

Na Rysunku 4 przedstawiono schemat połączenia reaktora do badania reakcji fotokatalitycznych z urządzeniami pomiarowymi.

Silnik elektryczny 10 obracający blokiem magnesów stałych jest zasilany przez regulator obrotów 46, a silnik elektryczny 23 pompy wirnikowej 22 jest zasilany przez regulator obrotów 47 (Rys. 4). Termostat 48 zasila wymiennik ciepła 13 poprzez wlot 49 i wylot 50. Przepływ gazu w przewodzie gazowym 16 przez przyłączy 17 reguluje się zaworem 51. Na ścianie bocznej reaktora umieszczono oświetlacz 52 z diodami UV LED zasilany przez zasilacz 53.



Rysunek 4 Schemat połączenia reaktora do badania reakcji fotokatalitycznych z urządzeniami pomiarowymi
10, 23 – silnik elektryczny, 13 – wymiennik ciepła, 16 – przewód gazowy, 17 – przyłączy, 22 – pompa wirnikowa, wlot 45 zasilany przez pompę, 46, 47 – regulator obrotów, 48 – termostat, 49 – wlot, 50 – wylot, 51 – zawór, 52 – oświetlacz UV LED, 53 – zasilacz

3. PODSUMOWANIE

Opisany w tym artykule reaktor do badania reakcji fotokatalitycznych w skali laboratoryjnej zaliczany jest do reaktorów stacjonarnych z mieszadłem. Nowym rozwiązaniem jest minimalizowanie wpływu gradientów temperatur i stężeń w przestrzeni reakcyjnej na wyniki pomiarów, poprzez umieszczenie wzdłuż głównej osi walca reaktora wymiennika ciepła i zastosowanie podwójnego systemu mieszania reagentów z fotokatalizatorem za pomocą turbiny mieszalnika oraz pompy wirnikowej, która wymusza dodatkowy obieg mieszaniny reakcyjnej. Dysza obiegu mieszaniny reakcyjnej jest umieszczona pod turbiną mieszalnika w pobliżu dolnej podstawy walca reaktora.

Takie rozwiązanie pozwoliło uniknąć gromadzenia się cząstek fotokatalizatora na dnie reaktora i praktycznie cały fotokatalizator bierze udział w reakcji. Z dodatkowego obiegu mieszaniny reakcyjnej można pobierać próbki celem ich analizy. W trakcie badań reakcji fotokatalitycznych trzy niezależnie pracujące zespoły do pobierania próbek pozwalają pobierać reagenty w dowolnym czasie, co jest istotne dla pomiarów kinetycznych. Zastosowanie ruchomego trzpienia z filtrem w każdym z zespołów do pobierania próbek pozwala pobrać próbkę mieszaniny reakcyjnej po oddzieleniu zawiesiny stałego fotokatalizatora, co umożliwia jej bezpośrednie wprowadzenie do chromatografu cieczowego. Równocześnie stożkowy koniec ruchomego trzpienia osadzony w gnieździe i dodatkowy kanalik, po odłączeniu zespołu do pobierania próbek od obiegu mieszaniny reakcyjnej przez trójdrożny zawór rozdzielający, umożliwiają przemywanie kanalików zespołu odpowiednim rozpuszczalnikiem przed pobraniem następczej próbki. Pozwala to uniknąć błędów analitycznych.

Rozwiązano także sposób zasilania gazem obojętnym przestrzeni reakcyjnej reaktora przez doprowadzenie przewodu gazowego bezpośrednio nad turbinę mieszalnika, co sprawia, że gaz i mieszanina reakcyjna są sprawnie mieszane ze sobą.

LITERATURA

- [1] Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A., Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 2000, 1-21.
- [2] Mazzarino I., Piccinini P., Spinelli L., Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors, *Catalysis Today*, 48, 1999, 315-321.
- [3] Kolarik B., Wargocki P., Skorek-Osikowska A., Wisthaler A., The effect of a photocatalytic air puri-

- fier on indoor air quality quantified using different measuring methods, *Building and Environment*, 45, 2010, 1434-1440.
- [4] Oralli E., Dincer I., Naterer G. F., Solar photocatalytic reactor performance for hydrogen production from incident ultraviolet reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2011, 9446-9452.
- [5] Das Sreejon, Wan Daud W. M. A., Photocatalytic CO₂ transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 2014, 765-805.
- [6] Morikawaa M., Ahmedb N., Yoshidab Y., Izumi Y., Photoconversion of carbon dioxide in zinc-copper-gallium layered double hydroxides: The kinetics to hydrogen carbonate and further to CO/methanol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 2014, 561-569.
- [7] Taghipour F., Sozzi A., Modeling and design of ultraviolet reactors for disinfection by-product precursor removal, *Desalination*, 176, 2005, 71-80.
- [8] Naunovic Z., Lim S., Blatchley III E. R., Investigation of microbial inactivation efficiency of a UV disinfection system employing an excimer lamp, *Water Research*, 42, 2008, 4838-4846.
- [9] Lin H. F., Ravikrishna R., Valsaraj K. T., Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Separation and Purification Technology*, 28, 2002, 87-102.
- [10] Bian W., Ying X., Shi J., Enhanced degradation of *p*-chlorophenol in a novel pulsed high voltage discharge reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 2009, 906-912.
- [11] Satuf M. L., Brandi R. J., Cassano A. E., Alfano O. M., Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Catalysis Today*, 129, 2007, 110-117.
- [12] Coenen T., de Moortel W. V., Logist F., Luyten J., Van Impe J. F. M., Degreve J., Modeling and geometry optimization of photochemical reactors: Single- and multi-lamp reactors for UV-H₂O₂ AOP systems, *Chemical Engineering Science*, 96, 2013, 174-189.
- [13] Zhou T., Lim T.-T., Chin S.-S., Fane A.G., Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment, *Chemical Engineering Journal*, 166, 2011, 932-939.
- [14] Horáková M., Klementová S., Kříž P., Balakrishna S. K., Špatenka P., Golovko O., Hájková P., Exnar P., The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds, *Surface & Coatings Technology*, 241, 2014, 154-158.
- [15] Hofman-Caris R. C. H. M., Harmsen D. J. H., Beerendonk E. F., Knol T. H., Houtman C. J., Metz D. H., Wols B. A., Prediction of advanced oxidation performance in various pilot UV/H₂O₂ reactor systems with MP- and LP- and DBD-UV lamps, *Chem. Eng. J.*, 210, 2012, 520-528.
- [16] Shu Z., Bolton J.R., Belosevic M., Gamal El Din M., Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process, *Water Research*, 47, 2013, 2881-2889.
- [17] Ghafoori S., Mehrvar M., Chan P., Optimization of photo-Fenton-like degradation of aqueous polyacrylic acid using Box-Behnken experimental design, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92, 2014, 97-108.
- [18] Mills A., Le Hunte S., An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 108, 1997, 1-35.
- [19] Gilbert A., Baggot J., *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, London 1999.
- [20] Suppan P., *Chemia i światło*, PWN, Warszawa 1997.
- [21] red. Marciniak B., *Metody badania mechanizmów reakcji fotochemicznych*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań 1999.
- [22] Materiały firmy Ace Glass (USA).
- [23] Materiały firmy Heraeus, „Heraeus Reaktor laboratoryjny UV” http://kendrolab.internetdsl.pl/pliki/Prospekt_reaktory_UV.pdf, 2014.
- [24] Słomkiewicz P. M., Szczepanik B., Laboratoryjny reaktor do badania reakcji fotokatalitycznych, zwłaszcza do układu ciekłe reagenty – stały katalizator. PL 403904 BUP 0912 2013.