

Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom u eksperimentalnim sustavima

Paić, Antonio

Undergraduate thesis / Završni rad

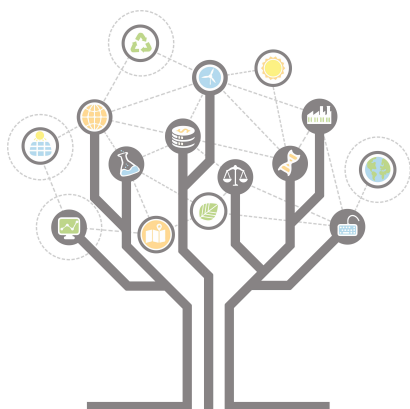
2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:777961>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

ANTONIO PAIĆ

Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom u eksperimentalnim sustavima

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2019.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

ZAVRŠNI RAD

Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom u eksperimentalnim sustavima

KANDIDAT:

ANTONIO PAIĆ

MENTOR:

doc.dr.sc. IVANA GRČIĆ

NEPOSREDNI VODITELJ:

dr.sc. MARKO PETRIC

VARAŽDIN, 2019.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnik: ANTONIO PAIĆ

Matični broj: 2668 - 2016./2017.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

PROČIŠĆAVANJE ZRAKA SOLARNOM FOTOKATALIZOM U
EKSPERIMENTALNIM SUSTAVIMA

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Teorijski dio
3. Eksperimentalni dio
4. Rezultati i rasprava
5. Zaključak
6. Literatura

Pristupnik je dužan predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 20.03.2019.

Rok predaje: 05.09.2019.

Mentor:


Doc.dr.sc. Ivana Grčić

Neposredni voditelj:


Dr.sc. Marko Petric

Predsjednik Odbora za nastavu:


Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović



IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

**Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom u eksperimentalnim
sustavima**

(naslov završnog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc dr. sc. Ivane Grčić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 05.09.2019.

Antonio Paić

(Ime i prezime)



(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Ime i prezime: Antonio Paić

Naslov rada: Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom u eksperimentalnim sustavima

Zrak kao jedna od sastavnica okoliša ima veliki značaj na život ljudi. Zemljina atmosfera podijeljena je u nekoliko slojeva. Ljudi i sav živi svijet borave u najnižem sloju nazvanom troposfera. Ljudska vrsta se toliko razvila da danas ima veliki utjecaj na sve sastavnice okoliša, pa tako i na zrak. Kako bi zadovoljili svoje ekonomske potrebe ljudi sve više zanemaruju okoliš. Primjeri su pesticidi i različita umjetna gnojiva koja se koriste u poljoprivredi i na taj način se smanjuju uložena novčana sredstva, uništavaju bolesti i povećavaju prinosi, no povećava se i koncentracija VOC-eva i amonijaka u zraku. Povećanje broja stanovnika također povećava emisije plinova i čestica koji negativno utječu na kvalitetu zraka. Primjer za to bi bili sve veća količina otpada iz kojeg nastaje metan. Kako je kvaliteta zraka rastući globalni problem, istražuju se nove tehnike za pročišćavanje zraka. Kao jedna od najboljih alternativnih raspoloživih tehnika navodi se fotokataliza. Fotokataliza je promjena u brzini kemijske reakcije ili njezino pokretanje pod djelovanjem ultraljubičastog, vidljivog ili infracrvenog zračenja u prisutnosti fotokatalizatora koji apsorbira svjetlost i uključuje ju u kemijsku transformaciju reakcijskih parova. Tim procesom mogu se razgraditi razna onečišćivala u fluidima (vodi i zraku).

Kako bi se potvrdila mogućnost primjene solarne fotokatalize za uklanjanje VOC-eva, metana i amonijaka iz zraka provedeni su eksperimenti u fotokatalitičkom zračnom tunelu pod simuliranim zračenjem. Rezultati su pokazali da je solarnom fotokatalizom moguće ukloniti razna onečišćivala iz zraka. Ovaj rad nastoji potaknuti sve veću primjenu ove tehnologije u praksi.

Ključne riječi: *solarna fotokataliza, onečišćenje zraka, metan, amonijak, VOC-evi*

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	2
2.1	Općenito o atmosferi	2
2.2	Onečišćenje zraka	3
2.3	Kolektivni izvori emisija	4
2.4	Onečišćivala zraka	6
2.4.1	Hlapljivi organski spojevi (VOC)	6
2.4.2	Metan	8
2.4.3	Amonijak	10
2.5	Fotokatalitički procesi u zaštiti zraka	11
2.5.1	Teorijske osnove fotokatalize	12
2.5.2	Utjecajni parametri	15
3	EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1	Eksperimentalni reakcijski sustav	19
3.2	Materijali i onečišćivala	22
3.2.1	Fotokatalitički materijali	22
3.2.2	Onečišćivala	23
3.3	Mjerne metode	23
3.3.1	Radiometar	24
3.3.2	Spektrometar	25
4	REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1	Fotokatalitička oksidacija amonijaka i metana	26
4.2	Fotokatalitička oksidacija formaldehida	31
4.3	Učinkovitost eksperimentalnog sustava	33
5	ZAKLJUČAK	34

6	LITERATURA	35
----------	-------------------------	-----------

1 UVOD

Zemljina atmosfera je sloj plinova koji obavija Zemlju, zadržan zbog djelovanja Zemljine gravitacije. Mješavinu plinova koja tvori Zemljinu atmosferu nazivamo zrakom. Atmosferski zrak je fizička smjesa nekoliko stalnih plinova, kemijskih spojeva i različitih plinovitih, tekućih i čvrstih dodataka [1]. Zrak je jedan od osnovnih životnih uvjeta, potreban prije svega za disanje i fotosintezu.

Zbog svoje sposobnosti raspršenja plinova, zrak je medij koji dobro prenosi onečišćivala. Onečišćenje zraka nastaje iz prirodnih ili antropogenih izvora [2]. Danas onečišćenje zraka iz antropogenih izvora daleko nadilazi onečišćenja sa prirodnih izvora. Prirodni izvori onečišćenja zraka mogu imati lokalni utjecaj na zrak, a primjeri takvih izvora su šumski požari ili pješčane oluje. Antropogeni izvori imaju mnogo veći utjecaj na kakvoću zraka. Nastaju kao posljedica ljudskih aktivnosti, a primjeri takvih izvora su korištenje umjetnih gnojiva ili otpad. Upotrebom gnojiva povećana je emisija amonijaka u okoliš. Porastom stanovništva, sve je veća količina otpada, a iz tog otpada može nastati otrovan plin metan. U skupinu glavnih onečišćivala spadaju i hlapljivi organski spojevi (VOC). Oni sadrže raznovrsne kemikalije, od kojih neke mogu imati kratkoročne i dugoročne posljedice na zdravlje ljudi [3], [4]. Kako su navedena onečišćivala usko povezana sa rastom broja ljudi na Zemlji, stvara se sve veća potreba za pročišćavanjem zraka.

Jedna od mogućih rješenja za uklanjanje navedenih onečišćivala iz okoliša je fotokataliza. Ona je alternativno rješenje postojećim metodama zbog svoje učinkovitosti pročišćavanja, minimalnog utjecaja na okoliš i ekonomske isplativosti. U ovom radu istražiti će se učinkovitost solarne fotokatalize na metanu, amonijaku i VOC – evima. Svrha ovog rada je sakupljanje informacija koje bi se u budućnosti mogle iskoristiti za daljnje unapređivanje metoda pročišćavanja zraka i potaknuti primjenu ove i sličnih tehnologija u praksi.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Općenito o atmosferi

O postanku Zemljine atmosfere ne zna se puno. Kemijski sastav atmosfere mijenjao se tokom godina. Prema kemijskom sastavu današnju atmosferu možemo nazvati „četvrtom atmosferom“. Prvotna atmosfera sastojala se uglavnom od vodika i helija. Prije otprilike 4 milijardi godina Zemlja se počinje hladiti, što uvjetuje postanak Zemljine kore. Zemljina kora omogućuje postanak brojnih vulkana. S vremenom broj vulkana se smanjuje. To je dovelo do stvaranja „druge atmosfere“ koja je u početku bila sastavljena od ugljikova dioksida i dušika uz nešto vodene pare ali praktički bez kisika. Kroz slijedećih nekoliko milijardi godina vodena para se počela kondenzirati i otapati ugljikov dioksid, stvaraju se oceani i more što omogućuje nastanak života i stvaranja „treće atmosfere“. Javljaju se prve bakterije, cijanobakterije, koje počinju stvarati kisik. Postepeno živa bića evoluiraju i u atmosferi nastaje sve više kisika. Stvara se ozonski sloj koji omogućuje daljni razvoj živih bića. U konačnici nastaje atmosfera načinjena pretežno od dušika i kisika kakvu poznajemo danas [5].

Najopćenitija podjela današnja Zemljina atmosfera je podjela na 5 slojeva s obzirom na promjenu temperature po visini. Najniži sloj, u kojem borave ljudi i ima najveće značenje za život na Zemlji, naziva se troposfera. To je najaktivniji sloj, sve vremenske pojave koje opažamo događaju se u troposferi. Debljina ovog sloja je malena, ali unatoč tome ona obuhvaća do 90% atmosferske mase. Sastav zraka do 8km visine približno je jednak kao i uz Zemljinu površinu. Nakon troposfere slijede stratosfera, mezosfera, termosfera i egzosfera [1].

Atmosferski zrak je fizička smjesa nekoliko stalnih, kemijskih spojeva i različitih plinovitih tekućih i čvrstih dodataka. Najzastupljeniji plinovi su dušik i kisik, a nakon toga slijede argon, ugljični dioksid i ostali plinovi. Niži slojevi atmosfere, točnije troposfera, sadrže i određeni postotak vodene pare, čestica soli i prašine te razne organske i anorganske sastojke i mogu utjecati zdravlje ljudi i živog svijeta [1]. Čovjek svojim djelovanjem može utjecati na postotak tih tvari u zraku te time izravno utječe na kvalitetu zraka [6].

2.2 Onečišćenje zraka

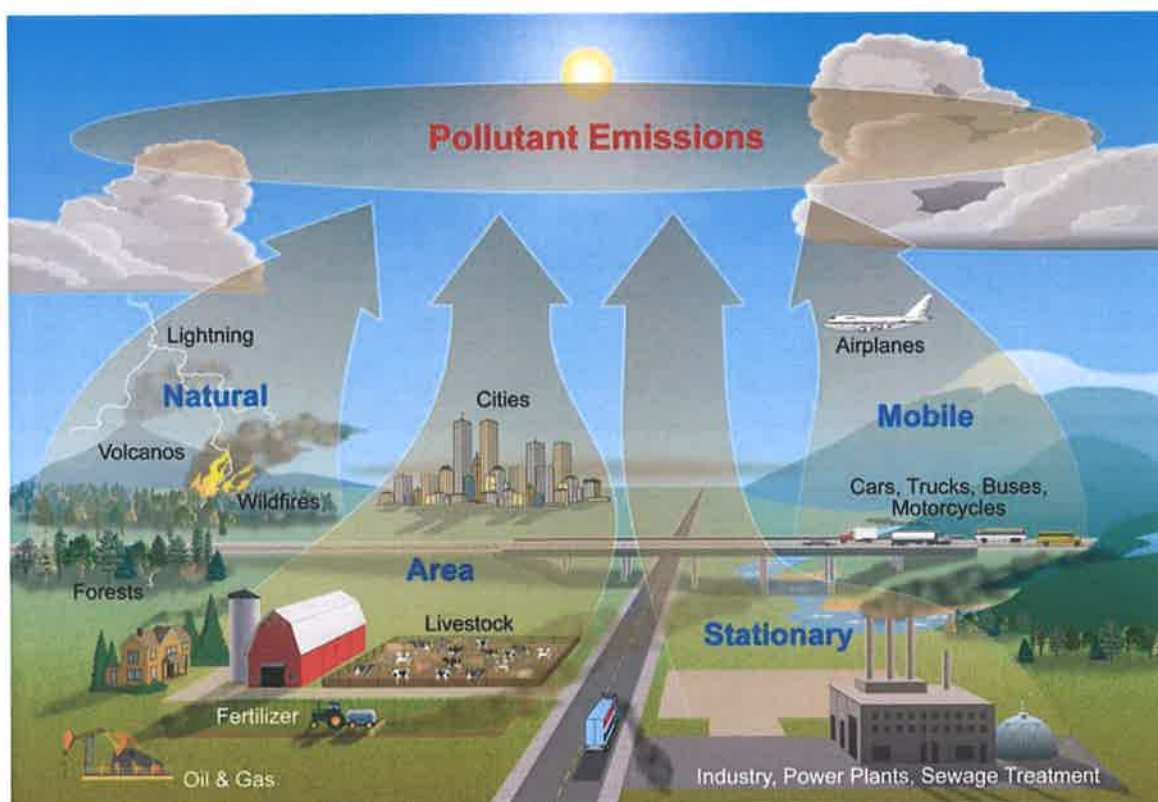
Ukoliko se količina potencijalno opasnih tvari u zraku poveća do te mjere da može nauditi zdravlju ljudi i okolišu tada kažemo da je došlo do onečišćenja zraka, a tvari koje su uzrokovale onečišćenje nazivamo onečišćivalima [6], [7]. Utjecaj ljudi na kvalitetu zraka oduvijek je bio prisutan, ali i zanemariv, sve do početka industrijske revolucije. Do tada razna onečišćivala dospijevala su u atmosferu preko prirodnih izvora (vulkani, požari itd.), sada je situacija potpuno drugačija i upravo su ljudi taj najdominantniji izvor onečišćenja zraka. Danas onečišćenje zraka predstavlja iznimno težak svjetski problem zbog svoje rasprostranjenosti i zato što je onečišćenje emitirano sa mnogih različitih vrsta izvora. Ova vrsta onečišćenja uključuje i plinovita onečišćivala i onečišćivala u obliku čestica [8]. Onečišćivala zraka mogu se podijeliti u četiri skupine:

1. Glavna plinovita onečišćivala – sumporovi oksidi (SO_2), dušikovi oksidi (NO_x), ugljični monoksidi (CO), hlapivi organski spojevi (VOC) i amonijak (NH_3);
2. Čestice – ukupne lebdeće čestice (TSP), čestice aerodinamičnog promjera manjeg od $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) i čestice aerodinamičkog promjera manjeg od $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$);
3. Teški metali – kadmij, olovo, živa, arsen, krom, bakar, nikal, selenij i cink;
4. Postojani organski spojevi – policiklički aromatski ugljikovodici, heksklorcikloheksani, heksaklorbenzeni, dioksini i furani [8], [9].

Kvaliteta zraka naglo opada kako i u razvijenim zemljama tako i u zemljama u razvoju zbog nagle ekspanzije gradova, rasta broja stanovnika, povećanje prometa, industrijalizacije i sječe šuma. Izlaganje onečišćenom zraku je povezano sa povećanim rizikom smrtnosti i oboljenja u čitavom svijetu. Danas najčešći problemi sa zdravljem koji su primjećeni kod ljudi su smanjena funkcionalnost pluća, upala pluća, povećan broj napada astme, otežano disanje, kardiovaskularne bolesti, pa čak i smrt [10]. Kako bi se osigurala zahtijevana kvaliteta zraka, potrebno je zaustaviti emitirana onečišćivala na izvoru ili pročistiti zrak, a to je moguće pomoću taložnika, ciklona,

filtera, skrubera i adsorpcije [11]. Postoje četiri glavne vrste izvora iz kojih dolazi do onečišćenja zraka:

1. Mobilni izvori – tu spadaju emisije koje proizvode auti, vlakovi, avioni itd.
2. Stacionarni izvori – npr. rafinerije nafte, industrijska postrojenja, tvornice itd.
3. Kolektivni izvori – npr. poljoprivredne površine, domaćinstva i ustanove itd.
4. Prirodni izvori – npr. prašina nošena vjetrom, vulkani, požari itd [12].



Slika 1 Vrste emisija onečišćenja [12]

2.3 Kolektivni izvori emisija

„Kolektivni izvori emisija u okoliš su skupovi izvora emisija koji izdvojeno imaju relativno male emisije u okoliš na prostoru naselja, a nisu obuhvaćeni pojedinačnim izvorima“ [13]. Odnosno drugim riječima, to su više manjih izvora emisija sličnih karakteristika

na određenom geografskom području, koji se ne popisuju kao točkasti, mobilni ili prirodni izvori. Oni sami po sebi pojedinačno nisu značajni, ali kao grupa mogu imati znatan utjecaj na onečišćenje zraka. Nastaju uglavnom tako što se individualni izvori grupiraju sa drugim sličnim izvorima te tako nastaju kolektivni izvori [9], [14]. To se radi kako bi se olakšalo mjerenje emisija i one se tako mogu lakše procijeniti koristeći se jednom metodologijom. Granicu između individualnih mjerenja emisija i kolektivnih je vrlo teško odrediti. Ponekad je čak točkasti izvor, kao što je postrojenje, lakše tretirati kao kolektivni izvor emisija, zbog određenih aktivnosti koje se unutar njega odvijaju. Glavna razlika između točkastih i kolektivnih izvora je metodologija korištena za procjenu emisija. U teoriji svi stacionarni izvori se mogu okarakterizirati kao točkasti izvori ili kolektivni izvori, stoga se postavlja granica između njih kako bi se oni razlikovali. Granica ovisi konačnoj upotrebi inventara, željenoj preciznosti mjerenja emisija i raspoloživim resursima za napredak inventara [14]. Procesi koji uzrokuju nastanak kolektivnih izvora emisija su:

- Komercijalno i potrošačko korištenje organskih otapala (površinski premaz, guma, plastika itd.);
- Stacionarno izgaranje goriva (zagrijavanje, spaljivanje otpadnog ulja);
- Skladištenje i distribucija materijala;
- Obrada i odlaganje otpada;
- Raznovrsne industrijske proizvodne operacije;
- Industrijski rashladni tornjevi;
- Razni izvori (poljoprivreda, rudarstvo, građevinarstvo itd.);
- Benzinske pumpe;
- Bolnički i laboratorijski sterilizatori [14].

Iz navedenih procesa nastaju mnoga onečišćivala koja narušavaju kvalitetu zraka [14].

Neki od primjera su:

- Hlapljivi organski spojevi (VOC) – nastaju sagorijevanjem plina ugljena, drva u kućanstvima, raznim industrijskim procesima itd.;
- Amonijak – iz poljoprivrede;
- Metan – obradom i odlaganjem otpada [14].

2.4 Onečišćivala zraka

2.4.1 Hlapljivi organski spojevi (VOC)

Sa hlapljivim organskim spojevima (u nastavku rada VOC-evi) se susrećemo u svakodnevnom životu, a da toga nismo ni svjesni. VOC-evi su organski spojevi koji se pri sobnim temperaturama lagano pretvaraju u plinove i pare. Oni se oslobađaju kao plinovi sa određenih krutina ili tekućina. Svi organski spojevi sadrže ugljik te se mogu naći svugdje, kako i u zatvorenom, tako i u otvorenom okruženju. Zbog toga VOC-evi se danas smatraju jednim od glavnih onečišćivala zraka i u zatvorenim prostorima, kao i u atmosferi. Međutim, VOC-evi u zatvorenom i otvorenom okruženju se razlikuju po posljedicama koje mogu uzrokovati. Glavna briga koju uzrokuju VOC-evi u zatvorenim prostorima je direktan utjecaj na ljudsko zdravlje, s obzirom da se u zatvorenim prostorima VOC-evi postoje u velikim koncentracijama. S druge strane, glavna briga koju uzrokuju VOC-evi na otvorenim površinama je njihova sposobnost da proizvedu fotokemijski smog pod određenim uvjetima [15], [16].

Mnogi organski spojevi danas u zraku ne nastaju na prirodan način, već su formirani uslijed industrijskih procesa ili sagorijevanja. Organske kemikalije se u širokoj upotrebi kao sastavni dio u kućanskim proizvodima. Općenito, proizvodi sa kojih se emitiraju VOC-evi se broje u tisućama [15]. Neki od izvora su:

Iz kućanskih proizvoda:

- Boje;
- Sredstva za zaštitu drva;
- Aerosolni sprejevi;
- Sredstva za čišćenje i dezinfekciju;
- Osvježivači zraka;
- Skladištena goriva i automobilske proizvodi;

- Pesticidi itd [15].

Ostali proizvodi:

- Građevinski materijal i namještaj;
- Printeri;
- Ljepila i trajni markeri itd [15].

Hlapljivost organskih spojeva se ponekad definira i klasificira prema njihovom vrelištu, zato što je hlapljivost spojeva uglavnom veća što je temperatura vrelišta niža. VOC-evi su svi organski spojevi čija je inicijalna temperatura vrelišta manja ili jednaka 250° C, mjerena pri standardnom atmosferskom tlaku od 101,3 kPa. Oni se ponekad mogu klasificirati prema vrelištu. Što je vrelište niže, veća je mogućnost da će spoj biti emitiran sa produkta ili površine u zrak [16].

Tablica 1 Klasifikacija organskih onečišćivala u zatvorenom prostoru s obzirom na vrelište prema WHO [16]

Opis	Oznaka	Raspon vrelišta (°C)	Primjer spojeva
Izrazito hlapivi (plinoviti) organski spojevi	VVOC	<0 do 50-100	Propan, butan
Hlapivi organski spojevi	VOC	50-100 do 240-260	Formaldehid, toluen
Poluhlapivi organski spojevi	SVOC	240-260 do 380-400	Pesticidi, omekšivači

VOC-evi sadrže mnoštvo kemikalija, od kojih neke mogu uzrokovati kratkoročne, a neke dugoročne posljedice na zdravlje [4]. Neke organske kemikalije su vrlo toksične, dok neke nemaju poznati učinak na zdravlje. Utjecaj na zdravlje i način nakoji će oni utjecati na zdravlje ljudi ovisi o mnogim čimbenicima uključujući izlaganju te vremenu izlaganja na određene spojeve. Glavni simptomi koji se povezuju sa izlaganjem VOC-

evima su: konjuktivitis, curenje nosa i grlobolja, glavobolja, alergijska reakcija kože, otežano disanje, snižena razina kolinsteraze u serumu, mučnina, povraćanje, curenje krvi iz nosa, umor i vrtoglavica. Zbog pretjeranog izlaganja VOC-evima može doći do manjih zdravstvenih problema kao što su iritacija očiju, nosa i grla, glavobolja, gubitak koordinacije i mučnina, kao i do nekih težih kao npr. oštećenje jetre, bubrega i središnjeg živčanog sustava, pa sve do izazivanja raka [15].

VOC-evi su reaktivni spojevi koji se mogu degradirati pod utjecajem kemijskih i fizikalnih procesa, ali se mogu kontrolirati njihove koncentracije u zraku i tako da se reguliraju njihove emisije. Postoje mnoge metode za kontrolu emisija VOC-eva, no one se mogu zapravo klasificirati u dvije skupine: poboljšanje procesa i opreme te dodatne metode. U prvoj skupini kontrola emisije VOC-eva se postiže izmjenom opreme kod procesa, sirovinama, i/ili promjenom procesa nastajanja proizvoda, dok kod druge metode dodaju se dodatne metode koje reguliraju emisije [17].

2.4.2 Metan

Metan je sastavni dio VOC-eva, ali njegov utjecaj na okoliš se uglavnom odnosi na doprinosu globalnog zatopljenja, pa se sve češće proučava odvojeno u odnosu na ostale VOC-eve. Metan je bezbojni plin bez mirisa, koji je uvelike raširen u prirodi. Glavni je sastojak prirodnog plina, koji se sastoji od 75% metana (CH_4), 15% etana (C_2H_6) i 5% ostalih ugljikovodika, kao što su propan (C_3H_8) i butan (C_4H_{10}). Koncentracija metana u zraku postepeno raste već 18 000 godina. U početku koncentracija metana u atmosferi je bila oko 350 ppbv. U ovom dugom vremenskom razdoblju rasta, koncentracija je lagano rasla do otprilike 700 ppbv sve do pojave industrijalizacije. Pojavom industrijalizacije atmosferska koncentracija metana naglo raste na 1500 ppbv. Danas koncentracija metana u atmosferi i dalje raste i procjenjuje se da je negdje između 1720 i 1770 ppbv. Rekonstrukcijom kretanja koncentracija metana u geološkoj prošlosti pomoću podataka dobivenim analizom sastava zraka sadržanog u vječnom ledu, utvrđeno je da, koncentracija CH_4 nikada nije bila viša nego danas, što pokazuje koliki utjecaj imaju ljudi na kvalitetu zraka danas [18], [19], [20].

Tri su glavne kategorije izvora metana u atmosferu:

1. Biogeni metan – nastao od živih bića,
2. Abiogeni metan – nastao iz litosfernih izvora,
3. Antropogeni metan - nastao iz industrije i poljoprivrede [18].

Ako bi generalizirali, izvori metana se mogu podijeliti na prirodne i antropogene. Od prirodnih izvora metana najznačajniji su močvare, oceani i metanski hidrati. Kao posljedica ljudskih aktivnosti najznačajnije emisije su prilikom proizvodnje i prerade fosilnih goriva, emisije s odlagališta otpada fermentacijom, emisije prilikom obrade otpada, emisije tijekom poljoprivrednih aktivnosti (naročito u proizvodnji riže), emisije prilikom sagorijevanja biomase, te emisije iz stočarstva [18].

Tablica 2 Udio prirodnih i antropogenih izvora u otpuštanju metana u atmosferu, u mil. tona godišnje [18]

Izvor	Rezultat (okvirni)
<i>Prirodni</i>	<i>1900</i>
Biogeni	540
Primjer: Močvare	300
Izvori iz litosfere (i hidrosfere)	1360
Primjer: Oceani	50
<i>Antropogeni</i>	<i>1100</i>
Primjer: Rižina polja	350
<i>Ukupno</i>	<i>3000</i>

Iako je većina izvora metana definirana i određena, još je uvijek teško za odrediti sasvim točne količine sa svih pojedinih izvora. Razlog tomu je što se intenzitet emisija mijenja u prostoru i vremenu [18], [20].

Najveći problem koji metan uzrokuje u atmosferi je njegov potencijal da uzrokuje globalno zatopljenje (GWP). GWP metana je oko 30 puta viši od GWP ugljikovog dioksida (CO₂), što znači da je metan 30 puta efikasniji u zadržavanju topline u atmosferi od CO₂ u razdoblju od preko 100 godina. Drugim riječima to bi značilo da,

za preko 100 godina, jedno molekula metana u atmosferi će imati isti učinak kao 30 molekula CO₂ [20].

Uklanjanje metana iz atmosfere je moguće preko prirodnih procesa ili preko inovacija koje je osmislio čovjek. Kako je razina metana u atmosferi prije industrijske revolucije bila gotovo nepromjenjiva (blagi porast kroz mnogo godina), a znamo da su oduvijek postojali izvori metana, morao je postojati način kako se Zemlja „čistila“ od metana. Mjesta koja „čiste“ Zemlju od metana, odnosno područje u kojem se CH₄ najviše uništava, nazivamo „metanski *sink*-ovi“. Najveći takav *sink* je troposfera. Tamo se odvijaju kemijski procesi, prilikom kojih se metan i ostali plinovi uklanjaju. Na isti način, ali u mnogo manjim količinama se metan uklanja i u stratosferi. Nakon toga slijede mikroorganizmi, iz tla koji koriste metan kao izvor ugljika i na taj način uklanjaju metan. Iako priroda ima svoje mehanizme uklanjanja metana iz atmosfere, napredak u znanosti i tehnologiji pomažu nam da i mi odradimo svoj dio. Među najvećim proizvođačima metana su polja riže i stoka. Danas se mnogo radi na istraživanjima za pronalazak alternativnih načina uzgoja riže te drugačijih načina uzgajanja stoke. Korištenje metana nastalog iz otpada kao goriva je također jedan od načina uklanjanja metana [20]. Jedan od novijih načina uklanjanja metana iz atmosfere je fotokataliza. Fotokatalizom metan se oksidira do CO₂, pri čemu se GWP smanjuje za barem 90% [21].

2.4.3 Amonijak

Amonijak je izuzetno štetan kemijski spoj, neugodnog i oštrog mirisa. Pri normalnoj temperaturi amonijak je plin, s obzirom da mu je vrelište na -33 C. Najviše se koristi pri proizvodnji umjetnih gnojiva. Amonijak se može naći i u nekim kućanskim proizvodima za čišćenje u obliku amonijeva hidroksida (NH₄OH), što je zapravo amonijak otopljen u vodi (1) [22].



Amonijak može biti otpušten u okoliš u zrak, vodu, tlo, i podzemnu vodu [22]. Povećanju koncentracije amonijaka u zraku najviše pridonosi aerobna i anaerobna razgradnja fekalne tvari animalnog podrijetla [23].

U slobodnoj prirodi nalazimo ga u tragovima, on je dio ciklusa kruženja dušika, dok mu koncentracija u zatvorenim prostorijama može biti puno veća, što može biti vrlo štetno za zdravlje ljudi i životinja. Osim što predstavlja ekološki problem, isparavanjem amonijaka gubi se i fertilna vrijednost dušika. Nastaju ekološke štete sa direktnim toksičnim djelovanjem na biljke, dolazi do promjena biljnih vrsta te također i razmnožavanjem nepoželjnih vrsta u ekosistemu, eutrofikacija ribnjaka, jezera i rijeka [23]. Amonijak je jako korozivan te tako djeluje jako štetno na ljudsko zdravlje također. Udisanjem amonijaka može doći opekotina kože, dišnog puta ili očiju. Amonijak, točnije amonijev hidroksid, može uzrokovati i smrt, npr. saponifikacijom lipida u staničnoj membrani dolazi do poremećaja stanica i smrti [22].

2.5 Fotokatalitički procesi u zaštiti zraka

Primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša novijeg je datuma i još je uvijek u začetku [24]. Pojam fotokatalize poznat je dugi niz godina, ali tek u zadnjih nekoliko godina sve je češće područje zanimanja mnogih znanstvenika, a može se očekivati u budućnosti još veći interes i veća uloga u zaštiti okoliša. Prema IUPAC-u fotokataliza je: „Promjena u brzini kemijske reakcije ili njezino pokretanje pod djelovanjem ultraljubičastog, vidljivog ili infracrvenog zračenja u prisutnosti tvari – fotokatalizatora – koji apsorbira svjetlost i uključuje ju u kemijsku transformaciju reakcijskih parova.“ [21]. Općenito fotokatalizu možemo podijeliti na homogenu i heterogenu. U homogenoj katalizi, katalizator i otopina su u istoj fazi. Za razliku od homogene, u heterogenoj katalizi otopina i katalizator su u različitim fazama. Riječ „faza“ se ovdje odnosi na krutinu, tekućinu, plin ili neke nepomiješane tekućine kao što su ulje ili voda. Uglavnom katalizatori su u krutoj fazi, dok su reaktanti plinovi ili tekućine [25].

Prednosti fotokatalitičke oksidacije su [26]:

- nisu potrebne druge opasne tvari za oksidaciju (primjerice ozon ili peroksid),

- odsutnost buke,
- niska potrošnja energije,
- rad pri niskim temperaturama,
- pogodno za oksidaciju niskih koncentracija onečišćivala,

Fotokatalizom je tehnika kojom se mogu ukloniti: VOC – evi, neugodni mirisi, H_2S , NH_3 , amini i tioli (merkaptani), SO_x , NO_x , CO , O_3 , i bakterije [26].

2.5.1 Teorijske osnove fotokatalize

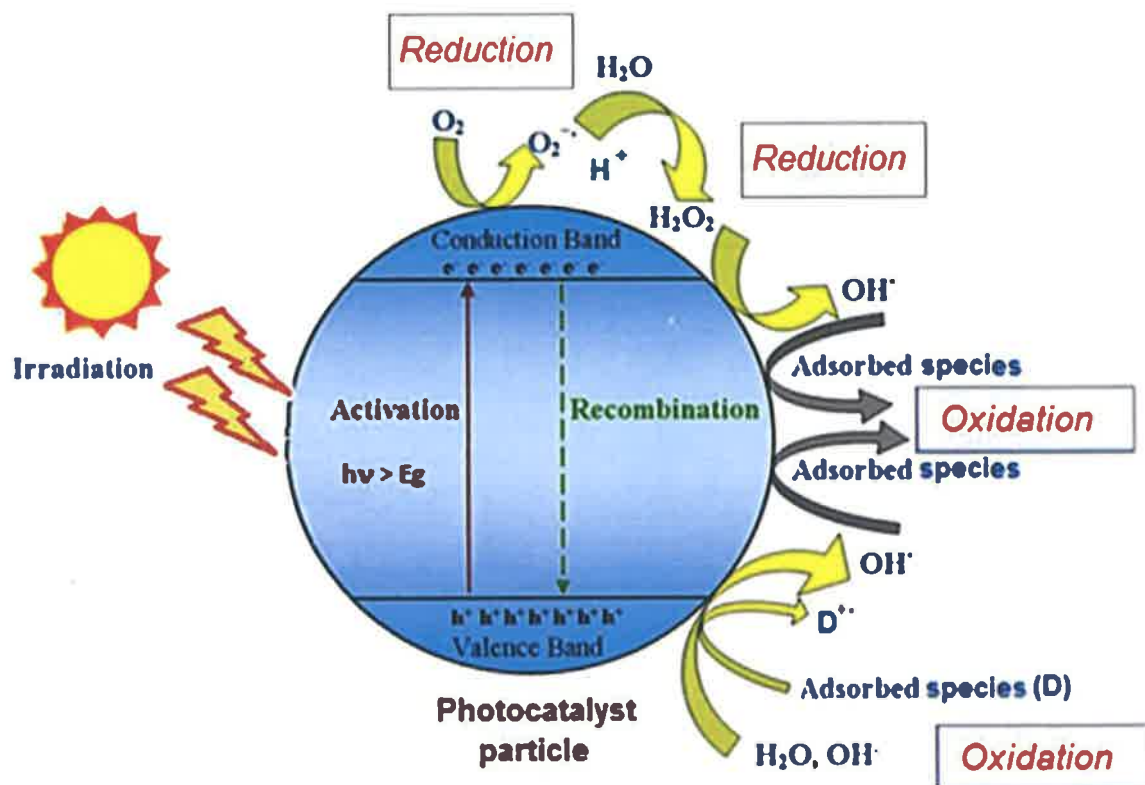
Heterogena fotokataliza je disciplina koja uključuje veliki broj reakcija: organska sinteza, cijepanje vode, fotoredukcija, prijenos vodika, $\text{O}_2^{18} - \text{O}_2^{16}$ i deuterij – alkan izmjena izotopa, taloženje metala, dezinfekcija, terapija protiv raka, detoksikacija vode, uklanjanje plinovitih onečišćujućih tvari itd. [24]

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te dvije su podijeljene vrpce odijeljene energijskim područjem koje se naziva zabranjena zona, E_g . Zabranjena zona ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe. Fotokatalitička reakcija počinje kada pobuđeni elektron (e^-) prijeđe iz valentne u vodljivu vrpcu. To se događa kada je katalizator (za katalizator koriste se poluvodički materijali) osvijetljen kvantom zračenja ($h\nu$) energije veće ili jednake njegove zabranjene zone ($h\nu \geq E_g$). Energija potrebna za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. Kada se poluvodički materijal, npr. TiO_2 , izloži djelovanju fotona energije h , koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (koja iznosi oko 3,2 eV za anatazni oblik TiO_2), pobuđuje se elektron e_{CB}^- koji prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu i na taj način u valentnoj vrpki zaostaje šupljina, $h\nu_{VB}^+$ [27] [24].

Elektroni i šupljine se mogu kretati difuzijom kroz kristal, a pri tome može doći do nekoliko procesa [28]:

- Elektroni mogu biti prebačeni na površinu poluvodiča, te pri tome reducirati akceptore elektrona koji su apsorbirani na površini,
- Također pozitivno nabijene šupljine mogu oksidirati donore elektrona,
- Osim ovih procesa može doći i do rekombinacije elektron - šupljina para unutar ili na površini poluvodiča.

Kad se elektroni i šupljine nađu na površini poluvodiča dolazi do redoks reakcija u kojima dolazi do razgradnje onečišćivala ili razdvajanja vode, a te dvije reakcije ovise o energiji zabranjene zone u odnosu na redoks potencijal apsorbera. Valentna vrpca poluvodiča mora biti dovoljno pozitivna za oksidacijske reakcije što znači da mora biti ispod donorskog nivoa potencijala, dok s druge strane vodljiva vrpca mora biti iznad akceptorskog nivoa potencijala, odnosno dovoljno negativna za redukcijske reakcije. Šupljine oksidiraju hidroksilne grupe koje su prihvaćene na površini pri čemu nastaju hidroksilni radikali ($\cdot\text{OH}$) koji imaju veliki oksidativni potencijal (+2,8 eV) i oksidiraju organske spojeve [28].



Slika 2 Shemtaski prikaz osnovnog mehanizma procesa solarne heterogene fotokatalize [29]

Proces heterogene fotokatalize predstavlja kompleksan slijed reakcija koji uključuje procese oksidacije i redukcije. Iako način odvijanja reakcija oksidacije nije u potpunosti razjašnjen, mnogi autori su priopćili su, bez obzira u kakvom se mediju provodi heterogena fotokataliza (plinovitoj, čistoj organskoj tekućoj fazi ili vodenoj otopini), ukupan oksidacijski proces može se podijeliti u pet neovisnih koraka [30]:

1. Prijelaz reaktanata iz tekuće faze kroz granični sloj
2. Adsorpcija reaktanata na površinu katalizatora
3. Reakcija na aktivnim mjestima
 - a. Adsorpcija fotona na krutinu
 - b. Stvaranje fotoinduciranih parova elektron-šupljina
 - c. Reakcije prijenosa elektrona
4. Desorpcija nastalog produkta sa površine fotokatalizatora
5. Otpuštanje nastalog produkta u tekuću fazu

2.5.2 Utjecajni parametri

2.5.2.1 Značajke reaktanata i njihova početna koncentracija

Procesni plinovi uglavnom sadržavaju smjesu različitih spojeva. Prilikom razvoja odgovarajućeg fotokatalitičkog procesa potrebno je voditi računa o tome da se radi o smjesi plinova, a ne o jednom jedinstvenom plinu. Mnogi organski spojevi mogu se razgraditi na TiO_2 -fotokatalizatoru uz sudjelovanje molekularnog kisika i/ili vode. U istraživanjima koja se bave ovom tematikom koriste se razne modelne molekule koje predstavljaju hlapljive organske spojeve. Ponekad je moguće da pri fotokatalitičkoj oksidaciji nastaju međuprodukti od kojih su neki opasniji od početnih molekula. Općenito vrijedi pravilo da se fotokatalitički mogu razgraditi oni organski spojevi koji se mogu odgovarajuće adsorbirati na površinu fotokatalizatora. To se odnosi na većinu organskih spojeva, pa baš zbog toga javlja se velik interes za razvoj fotokatalitičkih procesa u cilju zaštite okoliša. Fotokatalitička razgradnja molekula koje sadrže aromatski prsten ovisi o supstitucijskoj skupini na aromatskom prstenu. Općenito, molekule koje imaju skupinu koja otpušta elektrone aromatskoj skupini jače se adsorbiraju na površinu TiO_2 u odnosu na molekule koje imaju skupine koje doniraju elektrone. Ponekad može doći do početne deaktivacije fotokatalizatora. To se dešava ukoliko se manje reaktivne molekule brže adsorbiraju. Međutim, tijekom reakcije spomenute molekule se oksidiraju i desorbiraju s površine katalizatora. Postoji i povezanost između veličine molekule i broja aktivnih centara nužnih za njihovu adsorpciju na površinu katalizatora [24].

Brzina razgradnje onečišćivala smanjuje se povećanjem ulazne koncentracije onečišćivala. To se može objasniti na više načina:

- a) postoji ograničen broj katalitički aktivnih mjesta na površini katalizatora; stoga, ako bi sva mjesta na površini katalizatora bila popunjena daljnje povećanje ulazne koncentracije nebi utjecalo na konverziju,
- b) postoji dinamička ravnoteža između nastajanja parova elektron–šupljina i njihove reakcije s organskom komponentom; s obzirom da svaki od navedenih stupnjeva može biti najsporiji, on kao takav može ograničavati ukupnu brzinu;

procesi nastajanja i migracije parova elektron-šupljina postaju domominantni pri velikim koncentracijama, dok se brzina konverzije počinje smanjivati s porastom koncentracije ili ostaje konstantna,

- c) međuprodukti nastali tijekom fotokatalitičke reakcije mogu se adsorbirati na površini fotokatalizatora, i na taj način zauzeti aktivne centre koji su potrebni za adsorpciju reaktanata [24].

2.5.2.2 *Relativna vlažnost*

Molekule vode sudjeluju u fotokatalitičkom procesu kao kompetitivni adsorbensi, izvori hidroksilnih radikala te kao produkti reakcije. Stoga relativna vlažnost može imati izrazitu važnost na učinkovitost fotokatalitičkih procesa, a u nekim slučajevima (npr. trikloretilen) može čak utjecati na mehanizam razgradnje. Utjecaj vodene pare na kinetiku fotokatalitičke reakcije u plinovitoj fazi ovisi o njezinoj koncentraciji, vrsti organskog spoja koji se fotooksidira i procesnim veličinama. Tijekom fotokatalitičke reakcije potrebno je osigurati obnavljanje hidroksilnih radikala zbog njihove potrošnje reakcijom. Pri radu u uvjetima male relativne vlažnosti postoji ravnoteža između adsorpcije vode na površini katalizatora i potrošnje hidroksilnih radikala reakcijom, dok s povišenjem relativne vlažnosti može biti poremećena spomenuta ravnoteža jer može doći do kompetitivne adsorpcije molekula vode na aktivne centre nužne za adsorpciju reaktanata. Utjecaj relativne vlažnosti na proces fotokatalize i dalje je nepoznanica i tumačenja raznih stručnjaka se dosta razlikuju. Prema nekim tumačenjima u području malih početnih koncentracija hlapljivih organskih spojeva vlaga potiče reakciju, dok u području visokih koncentracija hlapljivih organskih spojeva vlaga inhibira fotokatalitičku reakciju. Prema tome vrlo je važno odrediti optimalnu vrijednost relativne vlažnosti. Povećani udjel vlage može dovesti i do rekombinacije parova elektron-šupljina, što također uzrokuje smanjenje učinkovitosti fotokatalitičke reakcije zbog smanjenja broja aktivnih centara [24].

2.5.2.3 *Koncentracija kisika*

Povećanjem koncentracije kisika uglavnom smanjuje mogućnost nepoželjnih rekombinacija. No pozitivno djelovanje kisika na reakciju je samo do određene granice,

zato što rad pri prevelikim koncentracijama kisika dovodi do smanjenja ukupne brzine reakcije zbog hidroksiliranja površine TiO_2 , što sprječava adsorpciju reaktanata na aktivne centre katalizatora. Reakcije fotokatalitičke razgradnje hlapljivih organskih spojeva uobičajeno provode pri standardnim uvjetima, pa je koncentracija kisika stalna [24].

2.5.2.4 Katalizator i način njegove izvedbe

Povećanjem količine katalizatora povećava se brzina fotorazgradnje. Posljedica toga je povećanje površine koja se može iskoristiti za adsorpciju i fotokatalitičku reakciju. Ali i tu postoje ograničenja. Prilikom rada s većim količinama TiO_2 može doći do nastajanja manje reaktivnih radikala $\text{HO}_2^\cdot$ iz znatno reaktivnijih radikala $\text{HO}^\cdot$. Zbog toga dolazi do smanjenja brzine fotorazgradnje. Debljina sloja katalizatora također utječe na reakciju. Ako je katalizator nanesen kao nepokretni sloj na čvrstu podlogu, postoji optimalna debljina tog sloja. Deblji slojevi su pogodniji za oksidaciju, ali također do jedne određene mjere. Treba još i spomenuti pojavu adhezije fotokatalitičkog materijala na odgovarajući supstrat, koja uzrokuje ili može potaknuti mnoge probleme prilikom izrade katalizatora [24].

2.5.2.5 Temperatura

Temperatura nema znatan utjecaj na brzinu fotokatalitičke oksidacije zbog male energije aktivacije (nekoliko kJ mol^{-1}) koju imaju takve reakcije u usporedbi s uobičajenim kemijskim reakcijama. Temperatura može utjecati na prijenos elektrona na molekule kisika te na brzine desorpcije međuprodukata i supstrata, koje su manje na nižim temperaturama [24].

2.5.2.6 Intenzitet i vrsta zračenja

Učinkovitost fotokatalitičkih reaktora čvrsto je povezana s kvantnim učinkom ili kvantnim iskorištenjem. Izvor svjetlosti jedan je od najvažnijih dijelova fotokatalitičkog sustava. Fotokatalitička reakcija uvelike ovisi o apsorpciji UV-zračenja na površini TiO_2 -katalizatora. S porastom intenziteta zračenja raste i brzina razgradnje. Priroda i

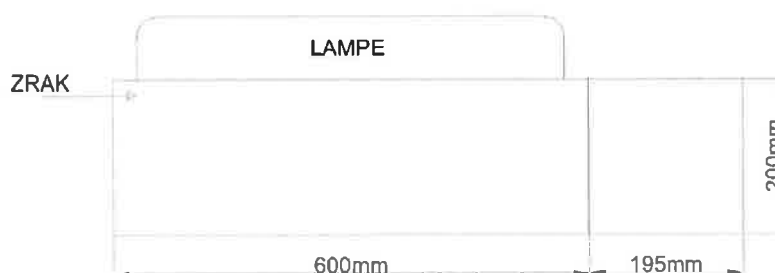
vrsta zračenja ne utječu na reakcijski mehanizam. Što zapravo znači da širina zabranjene vrpce ne utječe na fotokatalitičku razgradnju ukoliko je valna duljina zračenja dovoljna za svjetlosnu pobudu, tj. $h\nu > E_g$. Samo 5 % prirodnog sunčevog svjetla ima energiju dovoljnu za uspješnu fotoindukciju. Svjetlosna energija se najčešće gubi refleksijom, transmisijom i pretvorbom u toplinu. Ti gubici se ne mogu izbjeći pri fotokatalitičkoj razgradnji. Također bitan je i položaj lampe u odnosu na katalizator, jer je bitno osigurati jednoliku osvjetljenost ukupne površine fotokatalizatora. Općenito se razlikuju dva načina rada fotokatalitičkih reakcija s obzirom na intenzitet UV-zračenja. Prvi način rada odnosi se na intenzitet do 25 mW cm^{-2} , a drugi na veće intenzitete. U prvom režimu parovi elektron–šupljina troše se znatno brže kemijskim reakcijama nego rekombinacijom, a u drugom načinu rada dolazi do rekombinacija. Kako je širina zabranjene zone poluvodičkih fotokatalizatora od 2,8 do 3,2 eV, najprikladnija valna duljina zračenja nalazi se u UV-području. Obično se upotrebljavaju UV-lampe kontinuiranog zračenja u dijelu spektra UV-A s maksimumom valne duljine između $\lambda = 300$ i 370 nm [24].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Eksperimentalni reakcijski sustav

Za provedbu eksperimenta korišteno je sljedeće:

- Pribor: Erenmayerova tikvica, staklena čaša (x2), Rettberg ispiralica, automatska bireta, menzura
- Kemikalije: Amonijak (25%), metan, formaldehid (36%), destilirana voda
- Uređaji: Pumpa za zrak, kompresor, fluorescentne žarulje (x3), Qooarker ispitivač kvalitete zraka, uređaj za mjerenje odlagališnih plinova GA5000 (Geotech), Croduino senzori za mjerenje

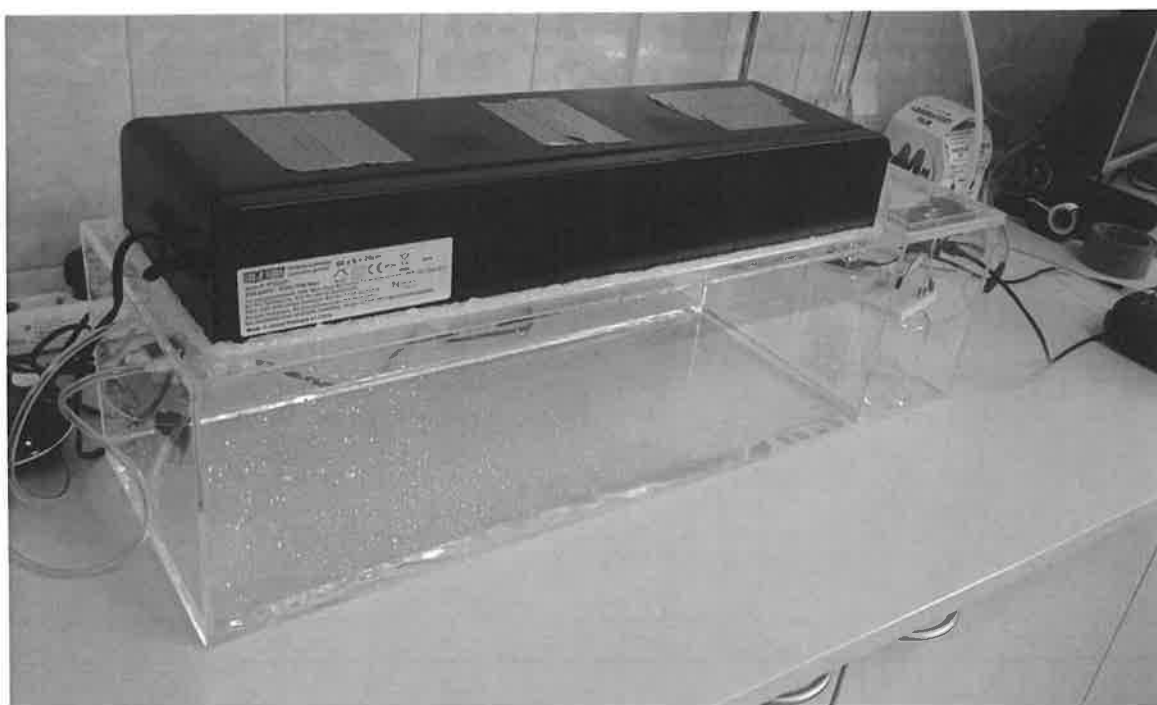


Slika 3 Shematski prikaz eksperimentalnog reakcijskog sustava

Eksperimentalni reakcijski sustav u ovom slučaju je fotokatalitički zračni tunel. Fotokatalitički zračni tunel je zamišljen kao višedjelni sustav, čija jezgra je komora u kojoj se provodi fotokatalitička razgradnja onečišćivala u struji zraka. Dimenzije komore su: 795 x 200 x 250 mm (Slika 3, prikazane su dimenzije manje i veće ćelije). Izrađena je od polikarbonatnog materijala. Komora se sastoji od dvije ćelije odvojene

pregradom s 3 proreza za usmjereni protok zraka. Na manjim stranama manje i veće ćelije izbušene su rupe. Rupe na strani od veće ćelije služile su za cijevčice preko kojih je ulazio zrak, metan i HCHO. S druge strane komore, na manjoj ćeliji, izbušena je identična rupa koja je služila žice, kablove i slične djelove kojima se uspostavljala veza ili kojima su se punili mjerni uređaji.

Prije samog mjerenja rupe su se izolirale kako ne bi došlo do interferencije mjerenog zraka u komori sa okolnim zrakom. U prvoj ćeliji duljine 600 mm nalazila se otopina amonijaka (2,5 L). Fotokatalizator je položen na udaljenosti od 10 cm ispod panela s izvorima zračenja te su se njoj zbivala razgradnja onečišćivala. Na ulazu u komoru dodane su dvije cijevi spojene na pumpu koje su upuhivale zrak u otopinu kako bi se stvorila atmosfera zasićena amonijakom. U drugoj ćeliji nalazio se senzor za amonijak, temperaturu i vlagu, cijev uređaja za mjerenje plinova te cijev ispiralice kako ne bi došlo do prevelikog nakupljanja amonijaka. U panelu se nalaze tri izvora zračenja. Izvori zračenja su kompaktne fluorescentne žarulje s E27 grlo. Sve tri žarulje emitiraju puni spektar, s različitim UVB intenzitetom od $87 \mu\text{W cm}^{-2}$ do $975 \mu\text{W cm}^{-2}$.



Slika 4 PWT s otopinom amonijaka

Za pročišćavanje CH_4 , u komoru se spojila cijev koja je spojena na bocu s gotovom plinskom mješavinom i uliveno je 2 L vode kako bi se postigla potrebna vlažnost za provedbu pročišćavanja. Korištene su iste žarulje i katalizator se nalazio na 100 mm iznad vode kao i kod pročišćavanja NH_3 . Također, kao i kod amonijaka, u drugoj, manjoj ćeliji, nalazili su se Croduino senzori koji su mjerili koncentraciju metana, vlagu i temperaturu te cijev uređaja za mjerenje plinova (Slika 5). U neovisnim pokusima, pročišćavanje je provedeno s i bez dovoda dodatne količine zraka iz prostorije.



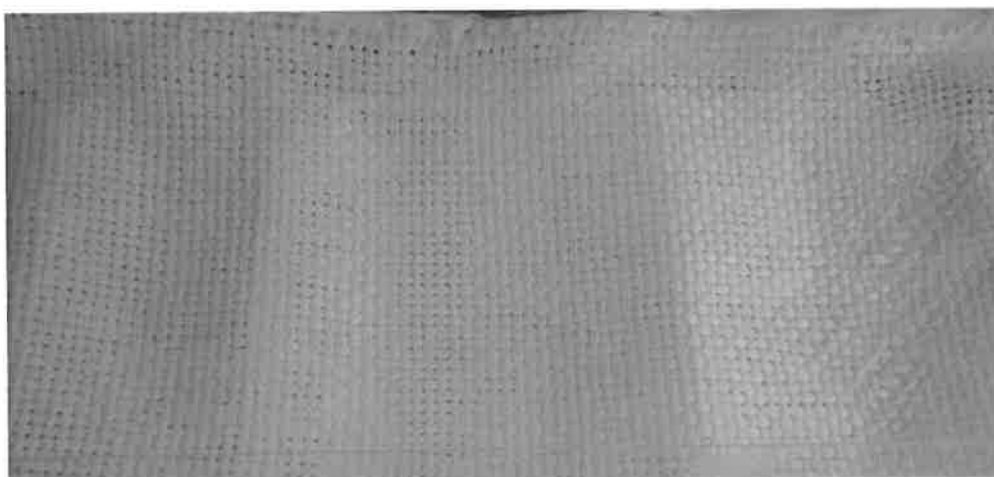
Slika 5 Prijenosni uređaj za mjerenje odlagališnih plinova - GA5000

Nakon toga slijedilo je pročišćavanje formaldehida. Postupak je bio nešto drugačiji nego kao kod amonijaka i metana. Najprije smo pripremili otopinu HCHO , koncentracije 16,3 ppm. Tu otopinu smo zatim prenijeli u Erlenmayerovu tikvicu. Zagađeni zrak smo preko pumpa za zrak uveli u veću ćeliju komore koja ovoga puta nije sadržavala vodu. Katalizator se i dalje nalazio na isto poziciji (10 cm od dna). U manjoj ćeliji se nalazio prijenosni uređaj za ispitivanje kvalitete zraka („Qooarker ispitivač kvalitete zraka“).

3.2 Materijali i onečišćivala

3.2.1 Fotokatalitički materijali

TiO₂-GF (eng. glass fiber) – fotokatalitički film od komercijalnog TiO₂ P25 na mreži od staklenih vlakana. Kao referentni katalizator koristio se fotokatalitički film s više od 90% TiO₂ u sastavu. On je nanesen u obliku filma na matu od staklenih vlakana (kombinat tkanina od 525 g/m², Kelteks, CM 225/300). Stakleni mat je prikladna podloga budući da je inertna, fleksibilna i jednostavna za uklanjanje. Također prikladan je nosač s obzirom na veliku specifičnu površinu. Navedena mreža pripremljena je u suradnji s Metalurškim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu. Fotokatalitički sloj je nanesen prema modificiranom sol-gel postupkom iz komercijalnog katalizatora (TiO₂ AEROXIDE ® P25, Evonik, anatas: rutil 75:25, 50-300 m² g⁻¹)



Slika 6 TiO₂-GF

3.2.2 Onečišćivala

U pokusima s onečišćenim zrakom reprezentativna onečišćivala su amonijak (NH_3) te metan (CH_4) i otopina formaldehida (HCHO) koja su upuhivana u sustav pomoću zračne pumpe.

Prije eksperimenata pripremljene su sljedeće otopine:

- i. 110 μL $\text{NH}_3\text{,aq}$ (25 %, Kemika) otopljeno je u 250 mL destilirane vode, da bi se dobila otopina NH_4OH od 100 ppm. Navedena otopina koristila se kao izvor isparenog amonijaka u pokusima sa onečišćenim zrakom.
- ii. 110 μL HCHO (37 %, Kemika) otopljeno je u 100 mL destilirane vode, te je potom alikvot od 25 mL dodan u 250 mL vodene otopine da bi se dobila otopina HCHO konačne koncentracije 16,3 ppm.

U eksperimentima sa zrakom korištena je i gotova plinska mješavina koja sadrži 4,96% metana, 5,03% CO_2 i ostatak je dušik (Messer).

3.3 Mjerne metode

Pomoćni instrumenti korišteni su kako bi se izmjerila razina UVA i UVB zračenja te utvrdio emisijski spektar korištenih izvora umjetnog sunčevog zračenja. U tu svrhu korišteni su: UVX radiometar Analytik Jena i spektrometar Ocean Optics USB2000+.

3.3.1 Radiometar



Slika 7 UVX radiometar Analytik Jena

UVX radiometar Analytik Jena (slika 7) je ručni uređaj za mjerenje UV zračenja u laboratoriju i proizvodnom okruženju. Uređaj je prijenosan i lagan za korištenje [31].

Na njemu se nalaze prekidač za provođenje samostalnog testa te „hold/read“ prekidač koji služi za manualno očitavanje. Tu su također i LCD zaslon i pokazatelj prazne baterije. Baterija koja se koristi u ovom uređaju je jačine 9 V. Sa takvom baterijom uređaj može raditi do 120 sati, no na uređaju postoji i priključak preko kojeg se uređaj ponovno napuni što omogućuje provođenje neprekidnog monitoringa. Uređaj također ima tri zamjenjive senzorske sonde koje su osjetljive u područjima ljubičastog spektra od 254 nm, 365 nm, i 302 nm. Sonde se sastoje od električno izoliranih kabela i mogu mjeriti osjetljivost u rasponu od 0 do 20 mW/cm², 0 do 2000 μW/cm², i 0 do 200 μW/cm². 10:1 prigušivač proširuje UV mjerni raspon do 200 μW/cm² [31].

3.3.2 Spektrometar



Slika 8 Spektrometar Ocean Optics USB2000+ [32]

Spektrometar Ocean Optics USB2000+ (slika 8) je modularni, prijenosni te vrlo kompatibilan uređaj koji je lagan za korištenje. Koristi se u više namjena od kojih su neke za mjerenje obojenosti, apsorbancije, zračenja, pH, transmisije i refleksije. Ovaj spektrometar može se prilagoditi kako bi se dobila maksimalna fleksibilnost [32].

Dimenzije Spektrometra Ocean Optics USB2000+ su male. Raspon detektora se kreće od 200-1100 nm. S obzirom na veličinu i fleksibilnost, ovaj spektrometar omogućuje provođenje mjerenja i izvan laboratorija. USB spektrometri se spajaju putem „free space“ optike ili putem vlakana do izvora svjetlosti i pribora za uzorkovanje za mjerenje tekućina, krutih tvari i drugih uzoraka. Zahvaljujući optičkim vlaknima, spektrometri se mogu instalirati izravno u procesne linije za mjerenje obilježja kakvoće, mogu se transportirati u polje za procjenu rasta usjeva ili se razmještaju po površinskim vodama za praćenje parametara okoliša [32].

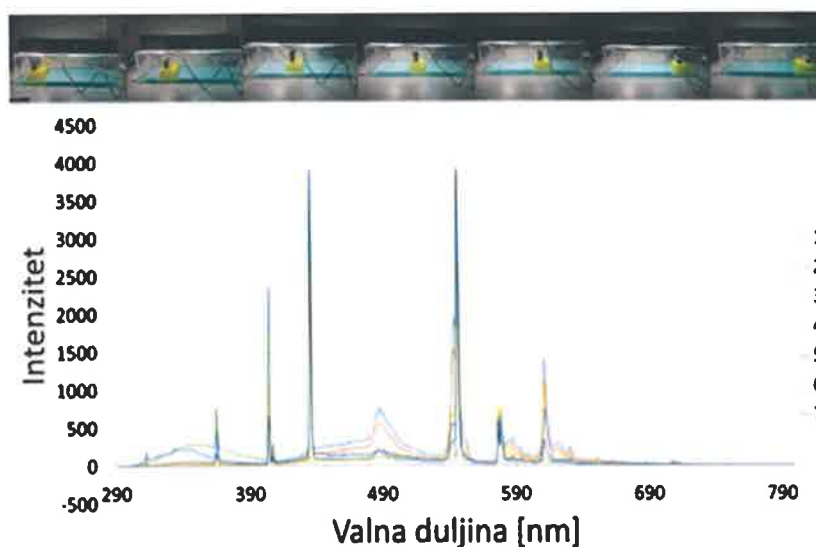
4 Rezultati i rasprava

4.1 Fotokatalitička oksidacija amonijaka i metana

Primijenjeni intenziteti UVB zračenja, koje smo dobili iz lampa, odgovaraju UVB zračenju u ljetnim mjesecima u SZ Hrvatskoj. Međutim, korišteni izvori zračenja imaju oko 3 puta manje UVA zračenja, nego u slučaju prirodnog sunčevog zračenja.

Tablica 3 UVA i UVB lampi ovisno o položaju

Položaj	UVA ($\mu\text{W cm}^{-2}$)	UVB ($\mu\text{W cm}^{-2}$)	Udaljenost od ulaza (cm)
1.	197	87	11
2.	185	104	16
3.	252	154	21
4.	492	372	28
5.	977	955	37
6.	1068	975	44
7.	1077	969	51



Slika 9 Spektar lampi

Uzevši u obzir da TiO_2 apsorbira zračenje ispod 400 nm, može se očekivati puno učinkovitija razgradnja amonijaka i formaldehida u realnim uvjetima tijekom ljetnih mjeseci.

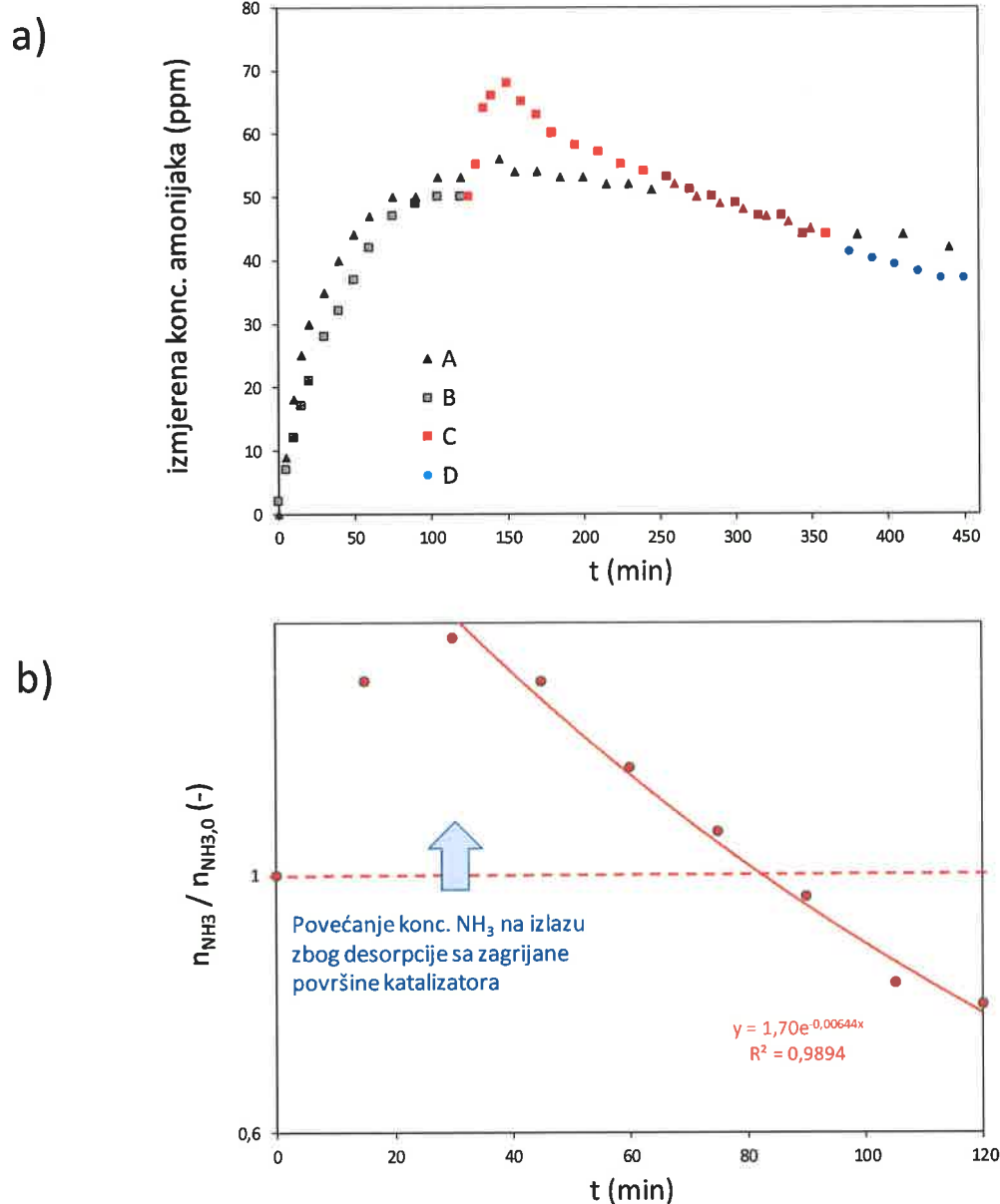
Pročišćavanje zraka od NH_3 u PWT-u trajao je ukupno 450 minuta. Koncentracija na izlazu se kontinuirano pratila. Rezultati su prikazani na slici 10.

Iz bazne linije se vidi kako do 90. minute raste količina NH_3 u sustavu do neke konstantne vrijednosti. U prisustvu katalizatora primjetna je adsorpcija u zraku. Nakon pokretanja fotokatalize (i grijanja površine katalizatora) zabilježen je nagli skok koncentracije oko 150. minute zbog pobuđivanja prethodno adsorbiranih molekula NH_3 , budući da povećana temperatura uzrokuje brže gibanje molekula i smanjuje se jakost veze s fotokatalizatorom. Sustav je bio osvijetljen do 355. minute (ukupno nešto više od 3h). Nakon toga žarulje se ugase, ali se količina NH_3 na izlazu nastavlja smanjivati, što upućuje na ponovnu adsorpciju na površinu katalizatora uslijed hlađenja površine katalizatora. Na kraju eksperimenta, ostvaren je pad koncentracije NH_3 u odnosu na maksimalno zabilježenu od 50%.

Solarnu fotokatalizu amonijaka karakterizira očekivana kinetika razgradnje koja slijedi eksponencijalni trend pada koncentracije onečišćivala. Na slici su prikazane jednadžba brzine razgradnje eksponencijalnog oblika prikazanog jednadžbom (2).

$$C(t) = C(0)e^{-kt} \quad (2)$$

Približna konstanta brzine razgradnje amonijaka u PWT sustavu iznosi $k = 0.0064 \text{ min}^{-1}$.



Slika 10 a) Koncentracija amonijaka na izlazu iz PWT u različitim eksperimentima: strujanje zraka onečišćenog amonijakom kroz prazan reaktor u mraku – bazna linija (A); strujanje preko katalizatora u mraku (B) i uz zračenje – fotokataliza na površini katalizatora (C), strujanje preko katalizatora u mraku nakon fotokatalize (D); b) Kinetika oksidacije amonijaka u PWT pri opisanim eksperimentalnim uvjetima.

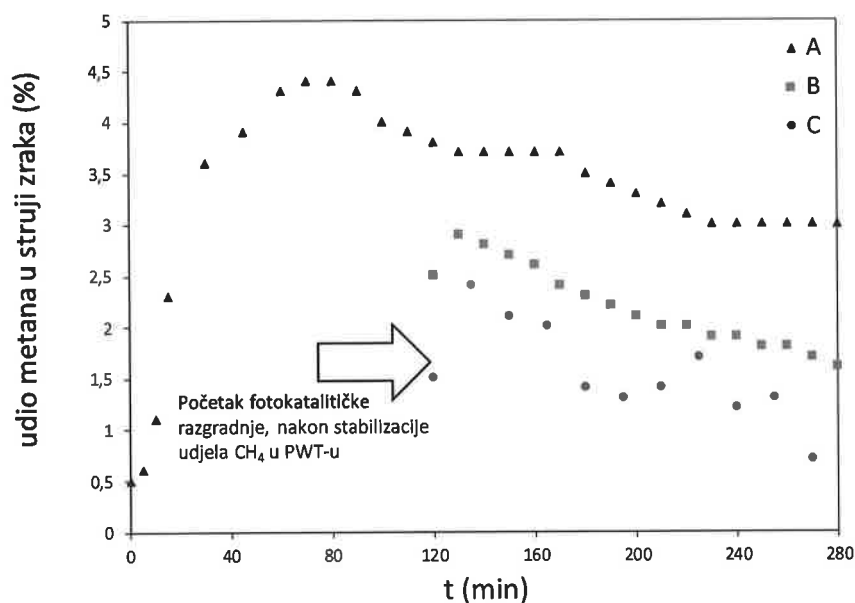
Zagrijavanje površine katalizatora izrazito utječe na količinu amonijaka na granici faza (kruto-plinovito), te dolazi do desorpcije molekula amonijaka s površine TiO_2 , što se evidentira povećanom koncentracijom NH_3 na izlazu. Dobiveni rezultati govore u prilog fizikalnoj adsorpciji outem slabih van der Waalsovih sila. Iako je intenzitet zračenja

ključan čimbenik za uspješnost solarne fotokatalize, stabilnija adsorpcija NH_3 na površinu katalizatora ostvarit će se u zimskim mjesecima pri nižim temperaturama zraka, te će rezultirati dodatnim smanjenjem koncentracije amonijaka u zraku. Uzevši u obzir da koncentracija amonijaka u zraku na odlagalištima otpada ne prelazi 15 - 18 ppm, primjena sustava po uzoru na PWT predstavlja alternativnu metodu pročišćavanja zraka na stvarnim lokacijama.

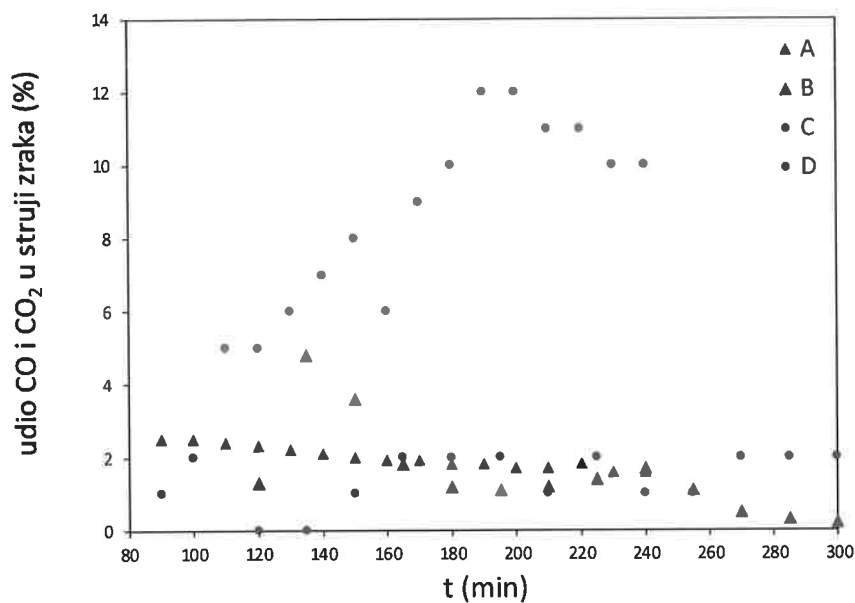
Također provedeno je pročišćavanje zraka onečišćenog metanom, CH_4 . Prilikom razgradnje metana, praćene su količine CO i CO_2 u sustavu kako bi se dokazala oksidacija. Rezultati su prikazani na slici 11.

Prije početka provedbe fotokatalitičke razgradnje, bilo je potrebno stabilizirati koncentraciju metana u sustavu, što je trajalo 120 minuta zbog manjih poremećaja koncentracije metana na ulazu, te uslijed uspostavljanja adsorpcijsko-desorpcijske ravnoteže na granici faza. Na kraju mjerenja zabilježen je pad koncentracije CH_4 od 41,0 % u odnosu na početnu. Prilikom upuhivanja dodatne količine zraka u sustav (kako bi se osigurala adekvatna količina O_2 za potpunu oksidaciju do CO_2), zabilježen je nešto veći pad količine metana u sustavu (70,8 %). Dobiveni rezultati mjerenja koncentracije CH_4 , CO i CO_2 ukazuju na nepotpunu oksidaciju CH_4 do CO (vrijednosti rastu do 12 % CO tijekom procesa) kada je u sustavu prisutna manja količina kisika. Kada se u sustav dodatno uvodi zrak, značajno je manji udio CO izmjeren tijekom fotokatalitičkog procesa (do 2 %), ali je uočljiv porast CO_2 (do 4,5 %). Uzevši u obzir da se dio CO_2 otapa u vodi kojoj je ispunjeno dno komore, dobiveni rezultati dokazuju potpunu oksidaciju dijela sadržaja CH_4 do CO_2 . Dodatna potvrda je i zabilježen pad pH vrijednosti vode u komori s 7,6 na 6,4, te značajan pad tvrdoće vode (mjereno indikatorskih papirima) što dokazuje da je dio nastalog CO_2 ostao otopljen. Dobiveni rezultat je značajan jer osim što ukazuje na mogućnost pročišćavanja zraka onečišćenog metanom pomoću solarne fotokatalize, govori u prilog mogućnosti „skladištenja“ viška CO_2 u vodi, umjesto ispuštanja u zrak.

a)



b)



Slika 11 a) Oksidacija metana u PWT-u; bazna linija u mraku bez katalizatora (A), fotokatalitička razgradnja bez dovoda zraka (B), i uz dovod zraka u komoru (C); b) Rezultati mjerenja sadržaja CO (kružići) i CO₂ (trokuti) na izlazu iz PWT-a; eksperiment bez upuhivanja zraka (A) i (C) uz prosječni udio O₂ od 12,7 %, uz dovod zraka u komoru (B) i (D) i prosječni udio O₂ od 16,6 %.

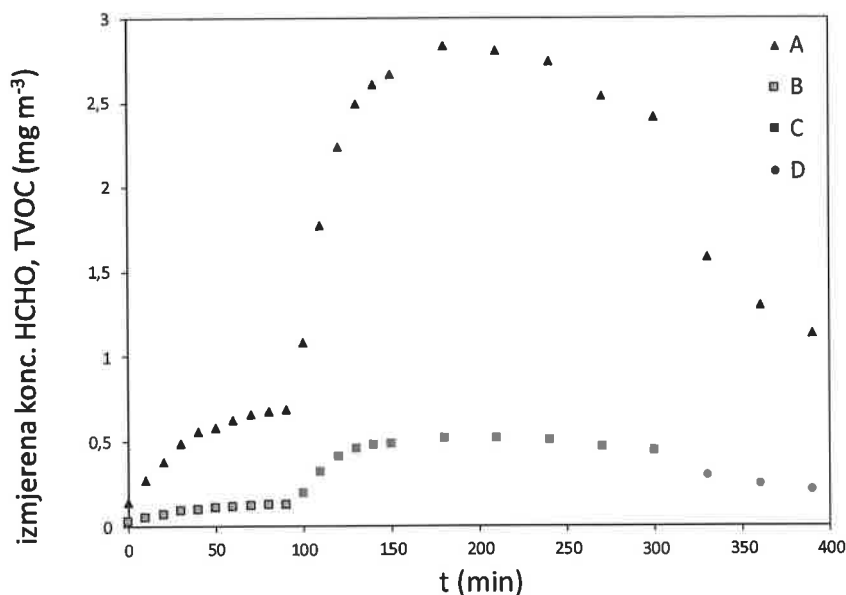
4.2 Fotokatalitička oksidacija formaldehida

Pročišćavanje zraka od formaldehida u PWT – u trajalo je ukupno 390 minuta., uz kontinuirano praćenje koncentracije na izlazu. Osim koncentracije HCHO, pratila se i koncentracija hlapljivih organskih spojeva (TVOC - *total* VOC) te temperatura i vlaga.

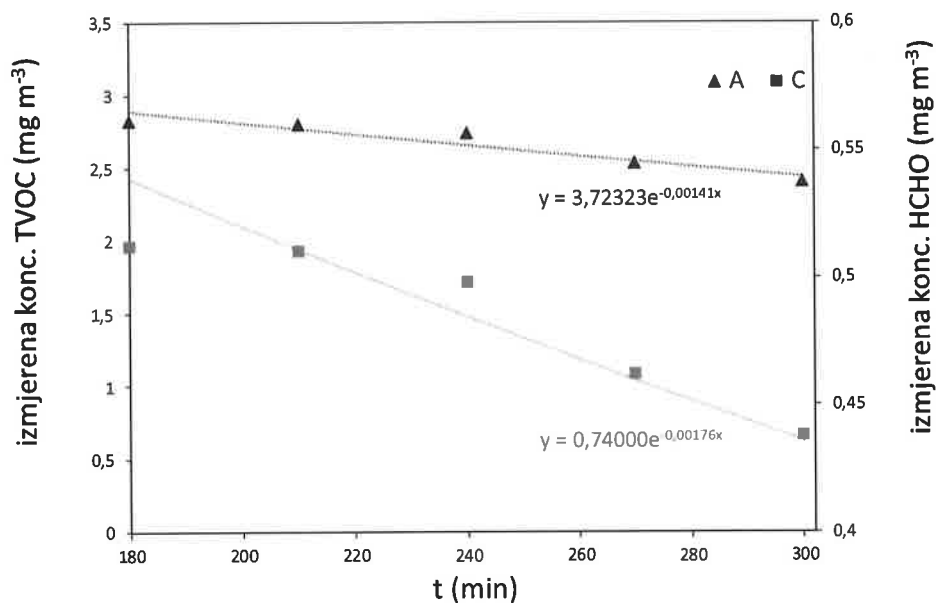
Rezultati su prikazani na slici 12.

Fotokatalizu smo pokrenuli nakon 90 minuta strujanja formaldehida u mraku kada je uspostavljena adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža, te je zabilježena ujednačena koncentracija HCHO i TVOC na izlazu. Nakon pokretanja fotokatalize, zabilježen je nagli porast koncentracije oko 110. minute zbog pobuđivanja prethodno adsorbiranih molekula i desorpcije istih. Maksimum koncentracije HCHO postiže oko 180 minute, te se nakon toga smanjuje. Osjetni pad koncentracije vidljiv je oko 300. minute kad smo ugasili lampe, što govori u prilog ponovnoj uspostavi adsorpcije na površini. Ovakav nagli pad koncentracije nije zabilježen u eksperimentima s amonijakom, što se može objasniti na dva načina: 1) različit mehanizam vezanja molekula onečišćivala na površinu TiO₂ i 2) različita priroda molekula. Obzirom na brzu desorpciju HCHO uslijed djelovanja upadnog zračenja, može se zaključiti da je pri navedenim uvjetima dominantna fizikalna adsorpcija, te da je osim zagrijavanja površine katalizatora i adsorpcije topline od strane molekula, za promatrani fenomen zaslužna i adsorpcija UV dijela zračenja od strane molekule formaldehida.

a)



b)



Slika 12 a) Oksidacija HCHO u PWT-u; promjena koncentracije TVOC (A), adsorpcija HCHO u mraku (B), fotokatalitička razgradnja HCHO (C) i promjena koncentracije HCHO u mraku nakon fotokatalize (D); b) Kinetika oksidacije HCHO i TVOC u dijelicu reakcijskog vremena u mraku nakon fotokatalize (D); b) Kinetika oksidacije HCHO i TVOC u dijelicu reakcijskog vremena u PWT pri opisanim eksperimentalnim uvjetima.

Rast i pad koncentracije formaldehida prati i kretanje koncentracije hlapljivih organskih spojeva. Uslijed grijanja mrežice dolazi do otpuštanja komponenata fotokatalitičkog filma (organski silani i octena kiselina) koji izravno utječu na porast očitanih vrijednosti TVOC-a. Na kraju eksperimenata vidljiv je pad TVOC vrijednosti, što ukazuje na

učinkovitu razgradnju i herbicida i hlapivih komponenti fotokatalitičkog filma. Promatrane konstante brzina razgradnje HCHO i TVOC u odabranom periodu solarne fotokatalize iznose 0,0018 i 0,0014 min⁻¹. Porastom temperature količina vlage u sustavu opada, što smanjuje iskoristivost fotokatalitičkog ciklusa putem OH radikala.

4.3 Učinkovitost eksperimentalnog sustava

Koncentracija amonijaka i metana u zraku se smanjila za 50%, odnosno 70 % dok je koncentracija formaldehida neznatno smanjena. Primjena sličnog sustava u većem mjerilu i procesa pri višim intenzitetima zračenja (u ljetnim mjesecima) mogla bi značajno unaprijediti kvalitetu zraka, međutim potrebno je osigurati optimalne uvjete:

- dovoljna količina vlage na površini katalizatora
- kemisorpcija onečišćivala na površinu katalizatora putem modifikacije površine TiO₂, nanošenja kompozitnih premaza i slično
- velika površina izložena sunčevom zračenju
- adekvatni uvjeti prijenosa tvari na granici faza (strujanje kroz tunel pomoću ventilatora, postavljenje mreža bočno udarima vjetra i sl.)

5 Zaključak

U ovom radu napravljena je razgradnja onečišćivala solarnom fotokatalizom. Može se zaključiti da koncentracija onečišćivala s vremenom opada. Djelotvornost procesa uvelike ovisi o uvjetima provedbe eksperimenta, ali i vrsti onečišćivala. Proces se na koncentracijama amonijaka i metana pokazao kao vrlo djelotvoran (smanjenje koncentracije od 50 do 70%), dok se koncentracija formaldehida neznatno smanjila. Korištene žarulje adekvatno simuliraju sunčevo zračenje, u vidljivom te UVA i UVB dijelu spektra što se vidi iz spektralnih karakteristika izvora zračenja. Postoje i drugi parametri koji utječu na fotokatalizu, i u praksi su drugačiji nego u uvjetima koji su bili prisutni prilikom provedbe eksperimenata. No, cilj ovog rada bio je prije svega potvrditi mogućnost primjene ove tehnologije na pročišćavanje zraka

Solarna fotokataliza pokazala se kao prikladna alternativna raspoloživa tehnika za pročišćavanje zraka onečišćenim tipičnim onečišćivalima u emisijama s odlagališta otpada i poljoprivrednih površina, s obzirom na to u budućnosti se može očekivati još veća zainteresiranost za ovu tehniku pročišćavanja zraka.

6 LITERATURA

- [1] Crometeo. *Atmosfera*. Dostupno na: <https://www.crometeo.hr/atmosfera/>. Datum pristupa: 13.05.2019.
- [2] Sforza, P. M. *Manned Spacecraft Design Principles: Earth's Atmosphere*. Oxford: Butterworth-Heinemann. 2016. pp. 13 – 46.
- [3] WHO. *Ambient air pollution: Pollutants*. Dostupno na: <https://www.who.int/airpollution/ambient/pollutants/en/>. Datum pristupa: 13.05.2019.
- [4] Thurston G. D. *International Encyclopedia of Public Health (Second Edition): Outdoor Air Pollution: Sources, Atmospheric Transport, and Human Health Effects*. Academic Press; 2017. pp. 367 – 377.
- [5] *Atmospheric composition of the Earth*. Dostupno na: <https://www.scientificpsychic.com/etc/timeline/atmosphere-composition.html>. Datum pristupa: 02.07.2019.
- [6] EEA. *Onečišćenje zraka*. Dostupno na: <https://www.eea.europa.eu/hr/themes/air/intro>. Datum pristupa: 14.05. 2019.
- [7] Ashmore M. *Encyclopedia of Biodiversity: Air pollution*. Academic Press; 2013. pp. 136 – 147.
- [8] Kampa M., Castanas E. Human health effects of air pollution. *Environ. pollut.* 2008. 151(2), pp. 362 – 367.
- [9] Grčić I. Nastavni materijali iz kolegija Osnove zaštite zraka. Geotehnički fakultet. Varaždin. 2017./2018.

- [10] LI Q., Song C., Mao H. Particulate Matter and Public Health. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Nankai University, Tianjin 2018.
- [11] F. Briški, *Zaštita okoliša*. Zagreb: Element, 2016.
- [12] *Where Does Air Pollution Come From?* Dostupno na: <https://www.nps.gov/subjects/air/sources.htm>. Datum pristupa: 15.05.2019.
- [13] *Pravilnik o katastru emisija u okoliš*. Narodne novine, 1996. Broj 36. [08.08.1996.]
- [14] Eastern Research Group, Inc. *Introduction to Area Source Emission Inventory Development*. 2001. Vol. 3. ch. 1.
- [15] EPA. Indoor Air Quality (IAQ). *Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality*. Dostupno na: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>. Datum pristupa: 17.05.2019.
- [16] EPA. Indoor Air Quality (IAQ). *Tehcnical Overview of Volatile Organic Compounds*. Dostupno na: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>. Datum pristupa: 17.05.2019.
- [17] Khan F. I., Ghoshal A. Kr. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2000. 13(6), pp. 527 – 545.
- [18] Pegov S. A. Methane in the Atmosphere. *Encyclopedia of Ecology*. 2008. pp. 2325.-2328.
- [19] Hrnčević L. Nastavni materijali iz kolegija Zaštita zraka. *Problemi zaštite zraka i staklenički plinovi u naftnoj industriji*. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Zagreb. 2014.

[20] *Excuse me! The problem with methane.* Dostupno na: <https://www.science.org.au/curious/earth-environment/methane>. Datum pristupa: 20.05.2019.

[21] de Richter R., Ming T., Davies P., Liu W., Caillol S. *Progress in Energy and Combustion Science. Removal of non-CO₂ greenhouse gases by large-scale atmospheric solar photocatalysis.* 2017. vol. 60, pp. 68 – 96.

[22] Cheremisinoff N. P., Rosenfeld P. E. *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production. Sources of air emissions from pulp and paper mills.* 2010. ch. 6, pp. 179 – 259.

[23] Hađina S., Vučemilo M., Tofant A., Matković K. Utjecaj amonijaka na okoliš i zdravlje životinja. *Stočarstvo*, vol. 55, no. 3, pp. 187 – 193, 2001.

[24] Jović F., Tomašić V. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske. Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka.* 2011. vol. 60, pp. 387. – 403.

[25] Kakei K., Esrafil M. D., Ehsani A. *Interface Science and Technology: Chapter 1 - Introduction to Catalysis.* Academic Press; 2019. vol. 27, pp. 1 – 21.

[26] European Commission, Joint Research Centre, and European Commission. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste water and Waste Gas the Chemical Sector.* 2016.

[27] Gayaa U. I., Abdullah A. H. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews: Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.* 2008. vol. 9, pp. 1-12.

[28] M. Plodinec. *Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura*. Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet. 2014.

[29] Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez-Ibañez P., Di Somma I., *Applied Catalysis B: Environmental: Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach*. Elsevier; 2015. vol. 170-171, pp. 90-123.

[30] Chee C., Abd A., Ibrahim S., Matheswaran M., Sarav P. *Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review in Studies on Water Management Issues*. M. Kumarasamy, Ed. Shanghai, China: InTech, 2012, pp. 219–236.

[31] UVP UVX™ Digital Radiometer, Analytik Jena. Dostupno na: <https://www.bioexpress.com/store/product/4590426/uvp-uvx-digital-radiometer-analytik-jena>. Datum pristupa: 01.07.2019.

[32] USB2000+ (Custom). Dostupno na: <https://oceanoptics.com/product/usb2000-custom/>. Datum pristupa: 02.07.2019.

POPIS SLIKA

Slika 1 Vrste emisija onečišćenja [12]	4
Slika 2 Shematski prikaz osnovnog mehanizma procesa solarne heterogene fotokatalize [29]	14
Slika 3 Shematski prikaz eksperimentalnog reakcijskog sustava	19
Slika 4 PWT s otopinom amonijaka	20
Slika 5 Prijenosni uređaj za mjerenje odlagališnih plinova - GA5000	21
Slika 6 TiO ₂ -GF	22
Slika 7 UVX radiometar Analytik Jena	24
Slika 8 Spektrometar Ocean Optics USB2000+ [32]	25
Slika 9 Spektar lampi	26
Slika 10 a) Koncentracija amonijaka na izlazu iz PWT u različitim eksperimentima: strujanje zraka onečišćenog amonijakom kroz prazan reaktor u mraku – bazna linija (A); strujanje preko katalizatora u mraku (B) i uz zračenje – fotokataliza na površini katalizatora (C), strujanje preko katalizatora u mraku nakon fotokatalize (D); b) Kinetika oksidacije amonijaka u PWT pri opisanim eksperimentalnim uvjetima.	28
Slika 11 a) Oksidacija metana u PWT-u; bazna linija u mraku bez katalizatora (A), fotokatalitička razgradnja bez dovoda zraka (B), i uz dovod zraka u komoru (C); b) Rezultati mjerenja sadržaja CO (kružići) i CO ₂ (trokuti) na izlazu iz PWT-a; eksperiment bez upuhivanja zraka (A) i (C) uz prosječni udio O ₂ od 12,7 %, uz dovod zraka u komoru (B) i (D) i prosječni udio O ₂ od 16,6 %.	30

Slika 12 a) Oksidacija HCHO u PWT-u; promjena koncentracije TVOC (A), adsorpcija HCHO u mraku (B), fotokatalitička razgradnja HCHO (C) i promjena koncentracije HCHO u mraku nakon fotokatalize (D); b) Kinetika oksidacije HCHO i TVOC u dijeliću reakcijskog vremena u mraku nakon fotokatalize (D); b) Kinetika oksidacije HCHO i TVOC u dijeliću reakcijskog vremena u PWT pri opisanim eksperimentalnim uvjetima.
 32

POPIS TABLICA

Tablica 1 Klasifikacija organskih onečišćivala u zatvorenom prostoru s obzirom na vrelište prema WHO [16] 7

Tablica 2 Udio prirodnih i antropogenih izvora u otpuštanju metana u atmosferu, u mil. tona godišnje [18] 9

Tablica 3 UVA i UVB lampi ovisno o položaju 26

POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

VOC – Volatile organic compound (Hlapivi organski spojevi)

SO₂ – sumporovi oksidi

NO_x – dušikovi oksidi,

CO - ugljični monoksid

NH₃ - amonijak

TSP – Total suspended particles (Ukupne lebdeće čestice)

PM10 - čestice aerodinamičnog promjera manjeg od 10 μm

PM2,5 - čestice aerodinamičkog promjera manjeg od 2,5 μm

CO₂ – ugljikov dioksid

ppbv – Parts per billion by volume (Djelova na milijardu po volumenu)

GWP – Global warming potential (Potencijal globalnog zatopljenja)

NH₄OH - amonijev hidroksid

IUPAC – The International Union of Pure and Applied Chemistry (Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju)

H₂S - sumporovodik

SO_x – sumporovi oksidi

NO_x – dušikovi oksidi

O₃ – ozon

E_g – energija zabranjene zone

UV – Ultra Violet (ultraljubičasto zračenje)

TiO₂ – titanov dioksid

HCHO – formaldehid

$\cdot\text{OH}$ – hidroksilni radikal

GF – glass fiber (staklena vlakna)