Pročišćavanje voda i zraka solarnom fotokatalizom u reaktoru s paraboličnim zrcalima

Marčec, Jan

Undergraduate thesis / Završni rad

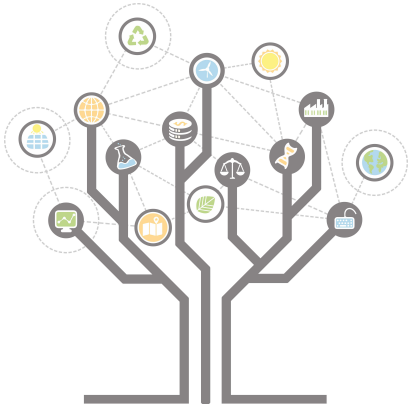
2020

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:130:296190

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

Jan Marčec

Pročišćavanje voda i zraka solarnom fotokatalizom u reaktoru s paraboličnim zrcalima

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva

za _____ u _____ sa

Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred

ispitnim povjerenstvom u Varaždinu

Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:
Izv. prof. dr. sc. Igor Petrović

Članovi povjerenstva

1) Doc. dr. sc. Ivana Ćorić
2) Karlo Leskovar, mag. ing. geod.
3) Izv. prof. dr. sc. Hrvoje Meaški
4) Dr. sc. Vižomir Premur, v. pred.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

Jan Marčec

Pročišćavanje voda i zraka solarnom fotokatalizom u reaktoru s paraboličnim zrcalima

ZAVRŠNI RAD

KANDIDAT:

Jan Marčec

MENTOR:

Doc.dr.sc. Ivana Grčić

NEPOSREDNI VODITELJ:

Karlo Leskovar mag.ing.geoing.



VARAŽDIN, 2020.

Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet

ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnik: JAN MARČEC

Matični broj: 2842 - 2017./2018.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

PROČIŠĆAVANJE VODA I ZRAKA SOLARNOM FOTOKATALIZOM
U REAKTORU S PARABOLIČNIM ZRCALIMA

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Teoretski dio
3. Materijali i metode
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: 18.03.2020. Rok predaje: 03.09.2020.

Mentor:	Neposredni voditelj:	Predsjednik Odbora za nastavu:
Doc.dr.sc. Ivana Grčić	Karlo Leskovar, mag.ing.geoing.	Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

REPUBLIKA HRVATSKA 1 VARAŽDIN GEOTEHNIČKI FAKULTET SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

Pročišćavanje voda i zraka solarnom fotokatalizom u reaktoru s paraboličnim zrcalima

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, 31.08.2020.

Jan Marčec
(Ime i prezime)

(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

Pročišćavanje voda i zraka solarnom fotokatalizom u reaktoru s paraboličnim zrcalima

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 31.08.2020.

doc.dr.sc. Ivana Grčić
(Mentor)

(Vlastoručni potpis)

Zahvaljujem se svojim roditeljima na podršci tijekom studiranja. Ovaj rad posvećujem vama.

Zahvaljujem se također svojim prijateljima na motivaciji i podršci tijekom studija.

Također, zahvalu upućujem Kristini Šimunković mag.ing.amb. i asistentici dr.sc. Ivani Presečki na pomoći prilikom provedbe eksperimenata i pisanja ovoga rada.

Veliku zahvalu upućujem asistentici Luciji Radetić mag.ing.geoing. na pomoći i savjetima prilikom provedbe eksperimenata

Zahvaljujem svome neposrednom voditelju Karlu Leskovaru mag.ing.geoing. na toplim riječima podrške i pomoći prilikom izrade ovog rada

Na kraju, najveću zahvalu upućujem mentorici doc.dr.sc. Ivani Grčić koja me upoznala i zainteresirala za područje naprednih oksidacijskih tehnika. Hvala Vam na nesebičnoj pomoći i savjetima tijekom izrade i oblikovanja ovoga rada.

SAŽETAK

IME I PREZIME AUTORA: Jan Marčec

NASLOV RADA: Pročišćavanje voda i zraka solarnom fotokatalizom u reaktoru s paraboličnim zrcalima

U ovome radu predstavljeno je pročišćavanje vode i zraka solarnom fotokatalizom. Zbog svojstava neštetnosti i ekonomske isplativosti, solarna fotokataliza jedna je od Najbolje Raspoloživih Tehnika (eng. Best Available Techniques) za uklanjanje onečišćivala. Sva ispitivanja provedena su u reaktoru s paraboličnim zrcalima, koji zbog svoje geometrije i prisutnosti zrcala (s ciljem većeg iskorištenja fotokatalizatora) predstavlja optimalan reaktor za proces fotokatalize. Pritom je kao fotokatalizator korišten titanov (IV) oksid nanesen na mat od staklenih vlakana. Cilj eksperimenata bio je ukloniti odabrana mikroonečišćivala iz vode, odnosno amonijak iz struje zraka. U 90 minuta trajanja eksperimenata, sva mikroonečišćivala pokazala su podložnost fotokatalitičkoj oksidaciji te njihov trend razgradnje ovisi perzistentnosti odnosno strukturi same molekule. Nadalje, iz struje zraka uspješno je uklonjeno 50 % amonijaka te se može zaključiti kako ova metoda pročišćavanja ima dobre temelje za uklapanje u konvencionalne sustave pročišćavanja.

KLJUČNE RIJEČI: napredni oksidacijski procesi, fotokataliza, mikroonečišćivala, amonijak

ABSTRACT

NAME AND SURNAME of the AUTHOR: Jan Marčec

TITLE: Purification of air and water using solar photocatalysis in a compound parabolic collector reactor

The paper presents water and air purification by using solar photocatalysis. Due to its harmless properties and cost-effectiveness, solar photocatalysis is one of the Best Available Techniques (BAT) for pollutant removal. All experiments were performed in a compound parabolic collector reactor, which is the optimal reactor for a photocatalysis process due to its geometry and the presence of mirrors (with the aim of greater utilization of photocatalysts). Titanium (IV) oxide applied to a fiberglass mat was used as a photocatalyst. The aim of the experiments was to remove selected micro-pollutants from water and ammonia from the air stream. Within 90 minutes of the experiments, all micropollutants showed susceptibility to photocatalytic oxidation and their degradation trend depended on the persistence or structure of the molecule itself. Furthermore, 50% of ammonia was successfully removed from the air stream and it can be concluded that this method of purification has a good foundation for fitting into conventional purification systems.

KEYWORDS: advanced oxidation techniques, photocatalysis, micropollutants, ammonia

Sadržaj

1. UVOD 1
2. TEORETSKI DIO 2
   2.1. Onečišćenje vode 2
      2.1.1. Onečišćivala u vodi 2
   2.2. Onečišćenje zraka 6
      2.2.1. Onečišćivala u zraku 7
   2.3. Konvencionalne metode pročišćavanja vode i zraka 8
      2.3.1. Pročišćavanje voda 8
      2.3.2. Pročišćavanje zraka 9
   2.4. Napredni oksidacijski procesi 10
   2.5. Fotokataliza 11
      2.5.1. Princip heterogene fotokatalize 12
      2.5.2. Kinetika fotokatalitičkih reakcija 14
      2.5.3. Fotokatalizatori 15
      2.5.4. Fotokatalitički reaktori – fotoreaktori 20
      2.5.5. Utjecaj fizikalnih parametara na fotokatalitičku reakciju 22
   2.6. Simulacija procesa fotokatalize 24
3. MATERIJALI I METODE 26
   3.1. Onečišćivala 26
   3.2. Fotokatalizator 26
   3.3. Fotokatalitički reaktor 27
   3.4. Metode provedbe eksperimenata 29
   3.5. Analitičke i mjerne tehnike 31
4. REZULTATI I RASPRAVA 34
   4.1. Pročišćavanje voda solarnom fotokatalizom 34
   4.2. Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom 39
   4.3. Rezultati simulacije procesa fotokatalize 42

5. ZAKLJUČAK 44
6. LITERATURA 45
POPIS SLIKA 50
POPIS TABLICA 52

1. Uvod

Radi očuvanja ljudskog zdravlja, unaprjeđenja kvalitete života, poboljšanja svojstava materijala itd., svakodnevno se koriste različite kemijske tvari. Kako su te tvari namijenjene za konkretnu upotrebu, ukoliko se njima ne postupa adekvatnom metodom zbrinjavanja predstavljaju potencijalan problem po okoliš. Ovdje se mogu ubrojiti farmaceutici, površinski aktivne tvari, inhibitori, itd.

Dio tih tvari svakodnevno dospijeva u sustave javne odvodnje. Dolaskom do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, dio navedenih tvari najčešće prolazi kroz dijelove uređaja nepromijenjen te takav dolazi u prirodni prijemnik. Stoga, te tvari skupno se nazivaju mikroonečišćivala, upravo iz razloga da se u okolišu nalaze u malim koncentracijama, ali predstavljaju opasnost zbog svojih perzistentnih svojstava i mogućnosti dospijevanja u vodonosnike. Pošto se konvencionalnim metodama obrade ne uspijeva ukloniti sva količina dotičnih onečišćivala, potrebno je uvesti dodatnu metodu kako bi se sigurno uklonila preostala količina.

Osim u vodama, određene tvari koje su u svakodnevnoj upotrebi, lako dospijevaju i u zrak, odnosno atmosferu. Jedna od njih je svakako amonijak koji je svakodnevno korišten u industriji, a posebno u poljoprivredi. Jedan od problema koji je povezan sa amonijakom je eutrofikacija voda. Postavljanjem jeftinih i jednostavnih uređaja na same izvore amonijaka (poljoprivredna zemljišta, farme peradi i stoke, industrija), svakako bi se pridonijelo redukciji emisija amonijaka u atmosferu.

Iz gore navedenih razloga, tema istraživanja ovoga rada je pročišćavanje farmaceutika, inhibitora i amonijaka fotokatalizom, odnosno metodom koja je cjenovno pristupačna i inženjerski isplativa.

2. Teoretski dio

2.1. Onečišćenje vode

Procjenjuje se da sveukupna količina vode na Zemlji iznosi $1{,}386\times10^9$ km^3, od čega 97,5% otpada na mora i oceane, a 2,5% čini slatka voda. Kako je 1,74% od ukupne slatke vode zaleđeno, ostaje svega 0,76% vode koja spada u stajaćice i tekućice. Manji dio te količine je prihvatljiv za ljudsku namjenu [1]. Ovisno o namjeni, voda se upotrebljava za piće u kućanstvu, u industriji (voda kao energent, procesna i rashladna voda), za poljoprivredu i ribarstvo te za rekreaciju [2]. Kako je voda neophodan izvor života, potrebne su adekvatne mjere njenog pročišćavanja nakon upotrebe i prije ponovnog ispuštanja u prirodni recipijent. Onečišćenje voda je svaka kemijska, fizikalna i biološka promjena kakvoće vode koja štetno djeluje na organizme te vodu čini neupotrebljivom. Onečišćenja u vodi mogu biti netopivim tvarima, topivim tvarima, organskim tvarima, toplinsko onečišćena, otrovnim tvarima, radioaktivnim tvarima te mikroorganizmima [1]. Navedene tvari skupno zovemo onečišćivala, odnosno tvari koje zbog svojih svojstava, količine i unošenja u okoliš, odnosno u pojedine sastavnice okoliša, mogu štetno utjecati na zdravlje ljudi, biljni i/ili životinjski svijet, odnosno bioraznolikost i krajobraznu raznolikost [3]. Stoga je od iznimne važnosti onečišćenu vodu adekvatno pročistiti.

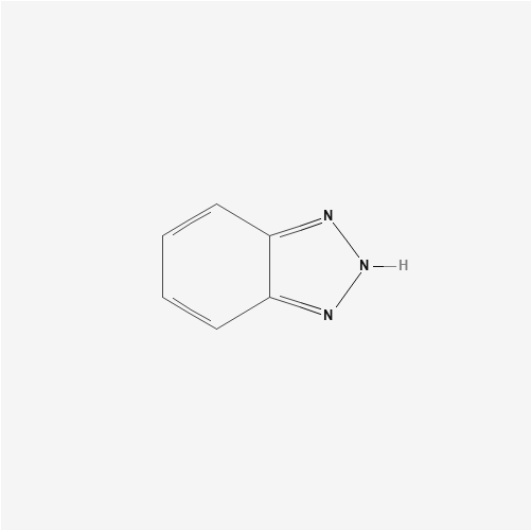
2.1.1. Onečišćivala u vodi

U ovome radu, korištena onečišćivala u vodi pripadaju kategoriji farmaceutika osim 1H-benzotriazola koji svoju upotrebu pronalazi u različitim granama industrije zbog svojih svojstava. Farmaceutici su tvari koje obuhvaćaju različite skupine lijekova i dodataka prehrani koji se koriste u medicini i veterini. To su organski spojevi velikih molekulskih masa te su umjereno topljivi i biološki aktivni. Zbog svoje učinkovitosti, godišnja im proizvodnja iznosi otprilike 100 000 tona [4].

1. 1H-benzotriazol

   1H-benzotriazol ($C_6H_5N_3$) organska je molekula dobro topiva u vodi te je prikazana na slici (Slika 1). Koristi se kao inhibitor korozije na bakru i bakrovim legurama [5]. Shodno tome, koristi se kao antikorozijsko sredstvo u metalskoj industriji, za uklanjanje nečistoća i za premazivanje u građevinskoj industriji a pronalazi se i u različitim proizvodima koji su u svakodnevnoj upotrebi [6].

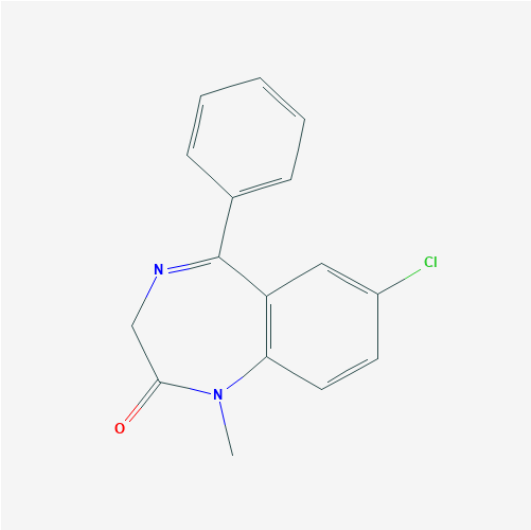
Konvencionalnim metodama moguće je pročistiti od 13% do 74% 1H-benzotriazola iz otpadnih voda [7].



Slika 1 Molekula 1H-benzotriazola [6]

2. Diazepam

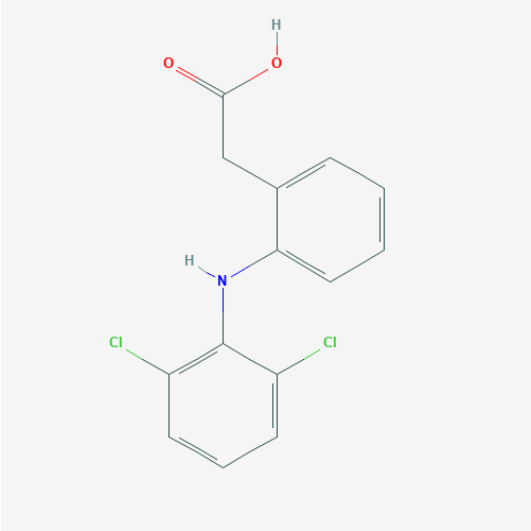
Diazepam ($C_{16}H_{13}ClN_2O$) spada u skupinu farmaceutika te je njegova molekula prikazana na slici (Slika 2). Pripada skupini benzodiazepina, odnosno u lijekove koji se koriste za liječenje anksioznosti, smirenje, relaksaciju mišića itd. [8]. Pokazalo se da je diazepam prisutan u industrijskim vodama (0,04 µg/L) i u rijekama i ispustima uređaja za pročišćavanja otpadnih voda (2,13 ng/L). Također je njegova prisutnost dokazana u tkivu riba [9].



Slika 2 Molekula diazepama [8]

3. Diklofenak

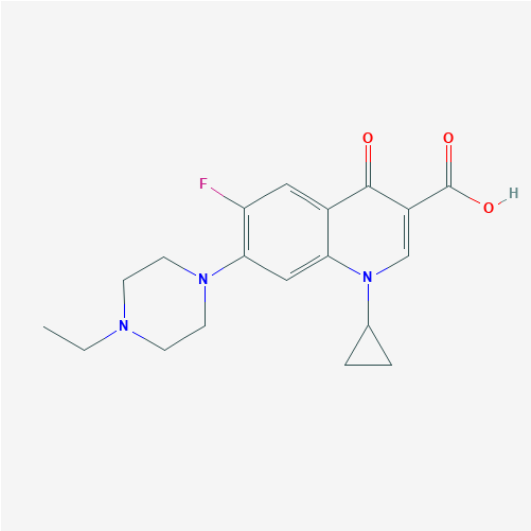
Diklofenak ($C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$) je farmaceutik i spada u skupinu nesteroidnih antireumatika. Ima protuupalno djelovanje, koristi se u liječenju kroničnog artritisa te kod akutnih bolova [10,11]. Pokazalo se kako konvencionalne metode obrade otpadnih voda gotovo da ne mogu ukloniti molekule diklofenaka [4]. Zbog intenzivnog korištenja, često se detektira u većim koncentracijama na ispustu uređaja za pročišćavanje otpadnih voda [12]. Njegova struktura prikazana je na slici (Slika 3).



Slika 3 Molekula diklofenaka [10]

4. Enrofloksacin

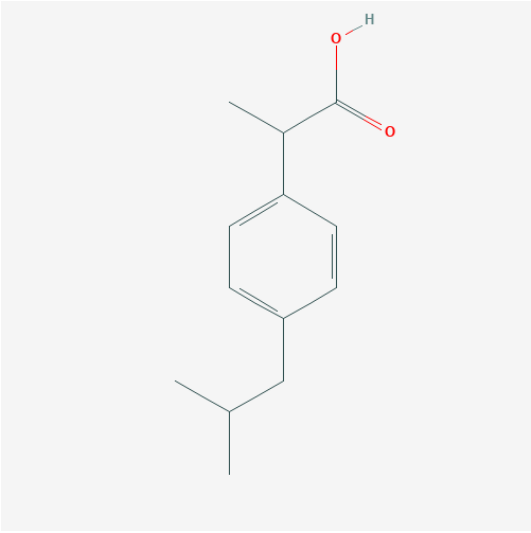
Enrofloksacin ($C_{19}H_{22}FN_3O_3$) pripada skupini antibakterijskih lijekova koji svoju primjenu pronalaze u veterini. Koristi se za liječenje respiratornih i želučanih komplikacija kod peradi [13]. Molekula enrofloksacina prikazana je na slici (Slika 4).



Slika 4 Molekula enrofloksacina [13]

5. Ibuprofen

Ibuprofen ($C_{13}H_{18}O_2$) je jedan od najpoznatijih lijekova današnjice. Koristi se kao protuupalno sredstvo, analgetik i za smanjenje povišene tjelesne temperature (antipiretik) [14]. Molekula ibuprofena prikazana je na slici (Slika 5). Ibuprofen je pronađen u otpadnim vodama ali i u površinskim vodama. U SAD-u i Ujedinjenom Kraljevstvu utvrđeno je kako koncentracija ibuprofena u površinskim vodama varira između 2 ng/L i 8,77 µg/L [15].

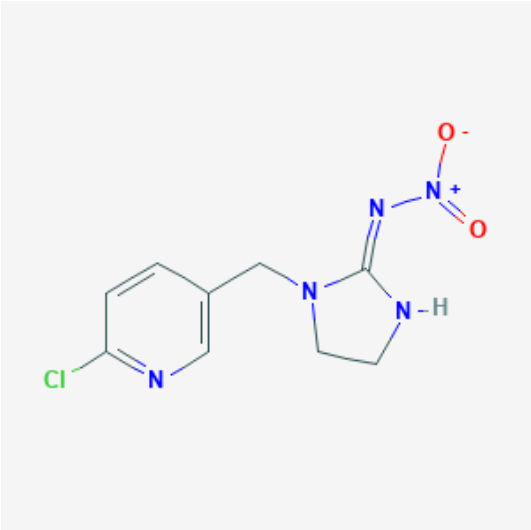


Slika 5 Molekula ibuprofena [14]

6. Imidakloprid

Imidakloprid ($C_9H_{10}ClN_5O_2$) spada u skupinu insekticida te je dopušten za suzbijanje kukaca [16]. Molekula imidakloprida je prikazana na slici (Slika 6).

Služi za tretiranje sjemena šećerne repe, kukuruza, uljane repice i još nekih kultura protiv štetnika u i na tlu. Jedno od svojstva mu je perzistentnost u tlu [17].



Slika 6 Molekula imidakloprida [16]

2.2. Onečišćenje zraka

Pod pojmom onečišćenja zraka obično se smatra ispuštanje onečišćivala u atmosferu (plinove i čestice) koji se tamo raspadaju te utječu na fizikalne i biološke sustave [2]. Općenito, izvori onečišćenja zraka mogu se podijeliti u dvije skupine: nepokretni i pokretni. Nepokretni izvori se dijele na točkaste i difuzne. Točkasti su oni izvori gdje se onečišćujuće tvari ispuštaju kroz primjerene ispuste (postrojenja industrijski pogoni, itd.). Difuzni su izvori oni izvori kod kojih se onečišćujuće tvari emitiraju bez adekvatnog izvora (uređaji, poljoprivreda, odlagališta otpada itd.). U pokretne izvore ubrajaju se motorna vozila, željeznička vozila, zrakoplovi i slično [18,19]. Prirodni hazardi (vulkani, požari, itd.) oslobađaju dostatne količine onečišćivala u atmosferu ali ipak ljudske aktivnosti u onečišćenju prednjače. Bilo da se radi o nesrećama ili svakodnevnoj industrijskoj proizvodnji i ostalim aktivnostima, onečišćivala dospijevaju u atmosferu i stvaraju problem okolišu te zdravlju organizama [20]. U tablici (Tablica 1) je prikazana podjela onečišćivala.

Tablica 1 Primjeri pojedinih onečišćivala

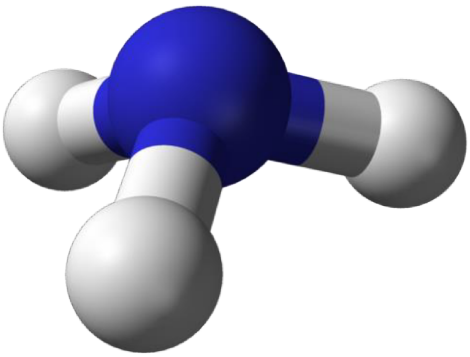
Onečišćivalo	**Primjer**
Plinovi	Amonijak, dušikovi oksidi, metan, ugljikov monoksid, sumporov (IV) oksid, hlapivi organski spojevi, itd.
Postojani organski spojevi	Dioksini, furani, itd.
Čestice	$PM_{2.5}$, PM_{10}
Teški metali	Živa, olovo, krom, itd.

2.2.1. Onečišćivala u zraku

S ciljem kvalitetnog i čistog zraka potrebno je onaj onečišćeni na izvoru pročistiti. U ovome radu biti će prikazano pročišćavanje amonijaka.

1. Amonijak, NH_3

Jedan od najvažnijih spojeva dušika je amonijak, koji se industrijski proizvodi Haberovim procesom. Male količine prirodnog amonijaka su prisutne u atmosferi, uglavnom zbog bakterijske razgradnje organske tvari u odsustvu kisika [21]. Amonijak je molekula koja se sastoji od jednog atoma dušika i tri atoma vodika (Slika 7), izuzetno je polaran stoga je vrlo topljiv u vodi te vrlo oštrog mirisa [21,22].



Slika 7 3D model molekule amonijaka [23]

Neki od primjera izvora amonijaka su staje, poljoprivredne površine na koje je nanesen gnoj u krutom ili tekućem obliku te spremišta gnoja [24]. Upravo je amonijak glavni izvor dušika za biljke (povećava plodnost tla) a zbog sve intenzivnije poljoprivrede, njegova je upotreba svakodnevna [24,25]. Osim što uzrokuju eutrofikaciju voda, amonijak može biti poguban za poneke eko sustave [2,26].

2.3. Konvencionalne metode pročišćavanja vode i zraka

2.3.1. Pročišćavanje voda

Otpadne vode dijele se općenito na sanitarne (one koje nastaju u kućanstvima), industrijske i oborinske [27]. Da bi otpadna voda bila ponovo upotrebiva te kemijski i biološki čista, istu je potrebno tretirati uređajima za pročišćavanje otpadnih voda. To su postrojenja u kojima se pročišćavaju otpadne vode iz sustava javne odvodnje prije njihova ispuštanja u prirodne recipijente [1]. Najveće postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda u Republici Hrvatskoj je ono u gradu Zagrebu (Slika 8) sa kapacitetom od 1,2 milijuna ekvivalent stanovnika [28].



Slika 8 Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba [28]

Prema stupnju pročišćavanja, uređaji se dijele na [1]:

i. Prethodni stupanj pročišćavanja – ubrajaju se radnje i procesi kojima se iz otpadnih voda uklanjaju krupne i plutajuće otpadne tvari
ii. Prvi stupanj pročišćavanja – primjenom raznih fizikalnih i/ili kemijskih procesa se uklanja 50% suspendirane tvari, a vrijednost BPK_5 se smanjuje za 20% u odnosu na vrijednosti ulazne vode
iii. Drugi stupanj pročišćavanja – primjenom bioloških procesa se smanjuje koncentracija suspendirane tvari i BPK_5 za 70 do 90% a koncentracija KPK za najmanje 75%.
iv. Treći stupanj pročišćavanja – primjena fizikalno-kemijskih i drugih procesa kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija hranjivih tvari (dušik i fosfor) za najmanje 80% te drugi posebni pokazatelji otpadnih tvari.

Kada se pročišćuju gradske otpadne vode, najčešće se rabe fizikalni i biološki procesi pročišćavanja uz primjenu procesa obrade mulja [1]. No, prije ispuštanja industrijske

vode u gradsku kanalizacijsku mrežu, potrebno ju je obraditi nekom od odgovarajućih metoda kako bi se postigle vrijednosti pokazatelja onečišćenja ispod zakonom propisanih. Stoga, obrada industrijskih otpadnih voda započinje odmah nakon upotrebe [29].

Onečišćivala nabrojena u poglavlju 2.1.1 redom pripadaju skupini mikroonečišćivala koja zbog svojih bioakumulativnih svojstava u posljednjih nekoliko desetljeća predstavljaju problem vodnom okolišu samim time i ljudima. Mikroonečišćivala su tvari koje se u prirodi pojavljuju u tragovima, odnosno u koncentracijama od µg/L do ng/L. U mikroonečišćivala spadaju farmaceutici, proizvodi za osobnu higijenu, steroidni hormoni, industrijske kemikalije itd. Trenutna postrojenja za obradu otpadnih voda ne uspijevaju ukloniti mikroonečišćivala te ona gotovo nepromijenjena izlaze iz postrojenja, odnosno u prirodni recipijent. Ta onečišćivala dospijevaju u podzemne vode, a samim time i u sustav vode za ljudsku potrošnju. Jedna od adekvatnih metoda njihova uklanjanja su napredni oksidacijski procesi [30–32].

2.3.2. Pročišćavanje zraka

Kako su najveći izvori onečišćenja zraka industrije i postrojenja za preradu, za njih su doneseni posebni pravilnici o praćenju onečišćenja na samom izvoru. Tako u Republici Hrvatskoj postoji Registar o onečišćenju okoliša, koji propisuje količine dozvoljenih emitiranih onečišćivala po sektoru industrije [33]. Kako bi se emisija onečišćivala svela na zadovoljavajuću razinu ili u potpunosti izbjegla, dostupna je za to adekvatna tehnologija (Slika 9). Da bi se ta tehnologija kvalitetno izabrala za potencijalan izvor, potrebno je u obzir uzeti faktore kao što su lokacija, proizvodni proces, proizvodni pogon, itd. Tako su neki od konvencionalnih uređaja za pročišćavanje zraka skruberi, cikloni, filtri, taložnici i ostali uređaji [2,34].

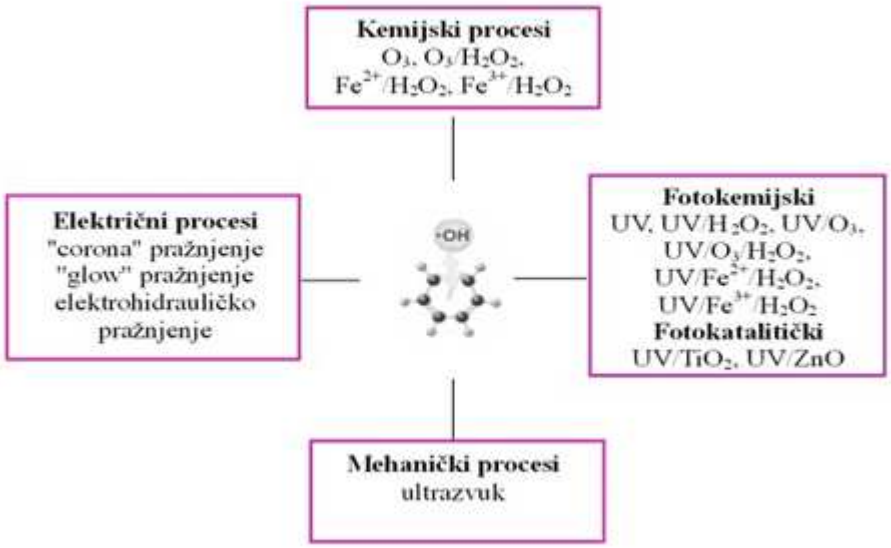


Slika 9 Primjer konvencionalnog uređaja za pročišćavanje zraka u industriji [35]

2.4. Napredni oksidacijski procesi

Oksidacijski procesi su u širokoj upotrebi prilikom pročišćavanja otpadnih voda, pripreme vode za piće, itd. Pritom se koriste tvari koje imaju jaku oksidacijsku moć kao što su klor, permanganat, vodikov peroksid i sl. Za razliku od standardnih oksidacijskih procesa, napredni oksidacijski procesi se zasnivaju na nastajanju radikala, ponajviše hidroksilnih radikala (•OH) koji su produkt izbijanja elektrona iz molekule vode [36]. Radikali su kemijske jedinke koje sadrže nespareni elektron. Nastaju raspadom kovalentne veze te se simbolično prikazuju sa točkom pokraj nastale jedinke. Kako bi se kovalentna veza uništila potrebno joj je donijeti energiju poput topline, svjetlosti i sl. Zbog nesparenog elektrona, radikali su izuzetno reaktivni (poluživot hidroksilnog radikala iznosi 10^{-9} sekundi) te neselektivno razgrađuju većinu organskih i anorganskih spojeva do jednostavnijih molekula, tako povećavajući biorazgradivost onečišćivala [37,38].

Postoje različiti napredni oksidacijski procesi, a neki od njih su Fentonovi i fotofentonovi procesi, ozonoliza, fotokataliza, sonoliza, električni procesi itd. Shematski su prikazani na slici (Slika 10) [36].



Slika 10 Shematski prikaz naprednih oksidacijskih procesa [38]

Predmet istraživanja ovog rada jest fotokatalitičko pročišćavanje vode i zraka te će se u daljnjim poglavljima objasniti princip fotokatalize.

2.5. Fotokataliza

Solarna fotokataliza okolišno je najpogodnije rješenje naprednih oksidacijskih metoda za uklanjanje onečišćivala iz nekog medija jer ju može pokretati Sunčevo zračenje. Također se radi o procesu koji je ekonomski isplativ. Upravo zbog navedenih potencijala, fotokataliza uvrštena je u popis najbolje raspoloživih tehnika (NRT) [38–40]. Među najvažnijim parametrima koji pogoduju korištenju fotokatalize kao metode pročišćavanja vode i zraka jesu [39]:

i. proces se provodi na ambijentalnoj temperaturi bez povišenog tlaka
ii. oksidacija organskih onečišćivala u CO_2 i ostale anorganske molekule
iii. kisik potreban za odvijanje reakcije dobiva se iz atmosfere
iv. katalizator je jeftin, neštetan i ponovo upotrebljiv
v. katalizator može biti nanesen na različite načine
vi. pokretačka energija može biti dobivena direktno od Sunca

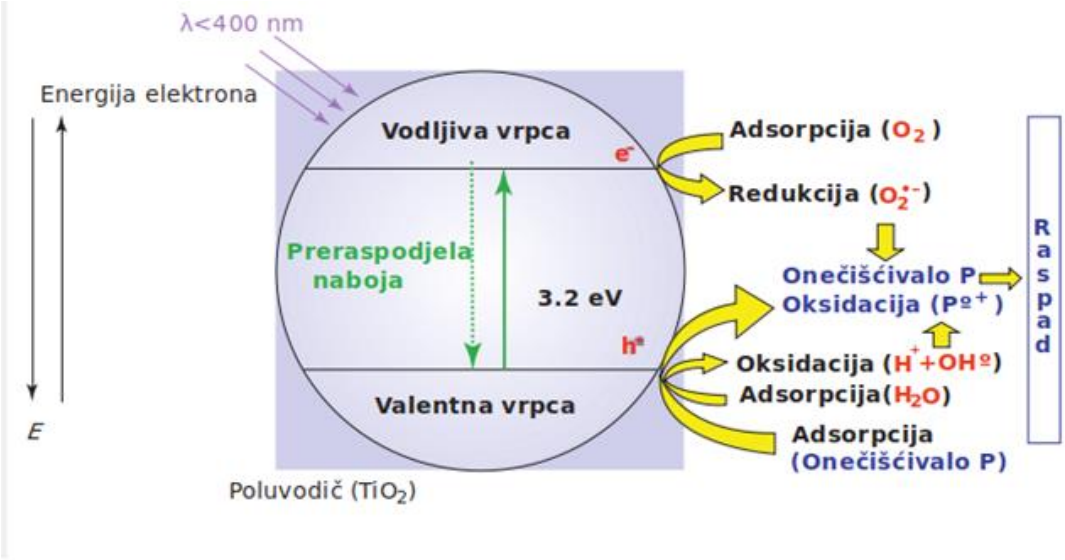
Fotokataliza može biti homogena i heterogena. Kod homogene, katalizator i reaktanti se nalaze u istoj fazi (na primjer oboje su u tekućem stanju). Za razliku od homogene, u heterogenoj fotokatalizi, katalizator i reaktanti su u različitim fazama (na primjer

katalizator je imobiliziran na nosaču) [21,41]. Najčešće se fotokataliza promatra kao heterogeni proces [42].

2.5.1. Princip heterogene fotokatalize

Princip heterogene fotokatalize temelji se na korištenju poluvodičkog materijala kao fotokatalizatora. Elektronska struktura poluvodiča sačinjena je od popunjene valentne vrpce (VB) i prazne vodljive vrpce (CB). Između te dvije vrpce nalazi se zabranjena zona, odnosno energijsko područje koje ne sadrži elektrone. Dovođenjem energije jednake ili veće od energije zabranjene zone poluvodiča, dolazi do pobuđivanja elektrona e^- iz valentne u vodljivu vrpcu, prilikom čega nastaje šupljina h^+ (1) [38,39,41,43,44]. Proces je shematski prikazan na slici (Slika 11).

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{CB}^- (TiO_2) + h_{VB}^+ (TiO_2) \quad (1)$$



Slika 11 Energijski dijagram titanova dioksida [44]

Nastali parovi elektron/šupljina su nosioci procesa fotokatalitičke razgradnje onečišćivala. Vrijednosti potencijala valentne vrpce i vodljive vrpce ovise o vrsti katalizatora i reakcijskim uvjetima. Obično se kreću između +1,0 V do +3 V, odnosno +0,5 V do -1,5 V [38]. Elektroni i šupljine mogu sudjelovati u reakcijama s elektron donorima i akceptorima koji su adsorbirani na površinu fotokatalizatora ili se mogu pokrenuti i dodatne redoks reakcije [45,46]. Produkti navedenih reakcija su izuzetno reaktivni radikali koji dalje neselektivno reagiraju sa molekulama onečišćivala i oksidiraju ih [38].

Proces heterogene fotokatalize može se provoditi u različitim medijima (plinovita faza, tekuća faza) te se može podijeliti na pet osnovnih koraka [44]:

1. prijenos reaktanata u tekućoj fazi na površinu fotokatalizatora
2. adsorpcija barem jednog reaktanta na površinu fotokatalizatora
3. reakcija u adsorbiranoj fazi
4. desorpcija jednog ili više produkata
5. uklanjanje produkata sa površine

Dvije su mogućnosti nastajanja •OH radikala. Valentna ljuska h_{VB}^{+} može reagirati sa adsorbiranom vodom ili površinskim •OH jedinkama na titanovom dioksidu [43,44]. Mogući slijed reakcija prikazan je jednadžbama (2) i (3) [43]:

$$TiO_2(h^{+}_{VB}) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + \bullet OH_{ads} + H^{+} \quad (2)$$

$$TiO_2(h^{+}_{VB}) + OH^{-}_{ads} \rightarrow TiO_2 + \bullet OH_{ads} \quad (3)$$

Osim adsorbiranih mogu nastati i slobodni radikali •OH. Nekoliko je mogućnosti njihovih oksidirajućih reakcija [41]:

$$\bullet OH_{ads} + \text{onečišćivalo} \rightarrow \text{produkti oksidacije} \quad (4)$$

$$\bullet OH_{ads} \xrightarrow{desorpcija} \bullet OH \quad (5)$$

$$\bullet OH + \text{onečišćivalo} \rightarrow \text{produkti oksidacije} \quad (6)$$

Reakcije (4), (5) i (6) vrijede za molekule koje su slabije adsorbirane, odnosno vezane za površinu fotokatalizatora. Nadalje, produkti oksidacije će biti formirani u samoj otopini. Time će se umanjiti vjerojatnost blokiranja i onečišćenja površine fotokatalizatora [41].

Prijenos elektrona učinkovitiji je kod reakcija koje se odvijaju na površini fotokatalizatora. Taj prijenos pobuđenog elektrona iz vodljive vrpce fotokatalizatora na adsorbiranu molekulu na površini je vrlo važan, jer na temelju toga se može zaključiti sposobnost fotokatalitičkog poluvodiča da se ponaša kao fotokatalizator za dotični redoks proces [38]. Kako bi se fotokataliza mogla odviti, potrebna je adsorpcija tvari na površinu fotokatalizatora. Adsorbirane čestice se vraćaju nazad u otopinu uspostavljajući tako ravnotežno stanje. Stoga, može se zaključiti da je fotokataliza površinski fenomen [47].

2.5.2. Kinetika fotokatalitičkih reakcija

Postoje različiti modeli prikazivanja i izučavanja katalitičkih reakcija [48]. Kod proučavanja heterogene fotokatalize, obično se koriste dva kinetička modela: Langmuir-Hinshelwood i Eley-Rideal [38,49].

Langmuir-Hinshelwood mehanizam se koncipira na interakciji površinskih nosača naboja i adsorbirane molekule koji rezultira kemijskom reakcijom. Drugim riječima, molekule onečišćivala se adsorbiraju na površinu te se podvrgavaju „pročišćavanju". Jednadžbama (7), (8) i (9) simbolički je prikazan tijek kemijskog procesa [49].

$$A + S \rightarrow AS_{ads} \quad (7)$$

$$B + S \rightarrow BS_{ads} \quad (8)$$

$$AS_{ads} + BS_{ads} \rightarrow \text{Produkti} \quad (9)$$

Brzina kemijske reakcije kod Langmuir-Hinshelwood mehanizma proporcionalna je pokrivenosti površine katalizatora molekulama reaktanata (10) [45].

$$r = k\theta_A\theta_B \quad (10)$$

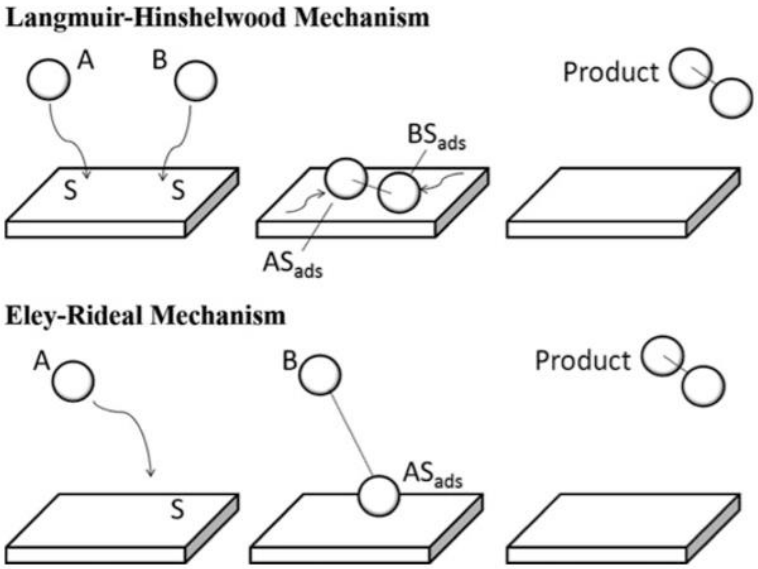
Langmuir-Hinshelwood model je dobar za opisivanje katalitičkih reakcija u plinovitim fazama. Kako bi se mogao koristiti i za tekuću fazu, potrebno je isti modificirati. Koncentracija •OH radikala nastalih na površini fotokatalizatora mora biti konstantna te oni moraju biti primarni oksidansi u sustavu. Zadovoljenje ovih uvjeta se postiže konstantnom koncentracijom fotokatalizatora i konstantnim intenzitetom zračenja [38].

Eley-Rideal mehanizam se koristi za objašnjavanje interakcija između molekula reaktanata s aktivnim centrima na površini fotokatalizatora koji iniciraju kemijske reakcije. Odnosno, ovaj model ističe reakciju samo jednog reaktanta, dok drugi reagira bez prethodne adsorpcije. Kemijske reakcije prikazane su jednadžbama (11) i (12) [49].

$$A + S_{ads} \rightarrow AS_{ads} \quad (11)$$

$$AS_{ads} + B_g \rightarrow \text{produkt} \quad (12)$$

Kako bi se bolje shvatile gore napisane jednadžbe, na slici (Slika 12) je grafički prikazan kemijski proces heterogene katalize za svaki od dvaju gore objašnjenih modela.



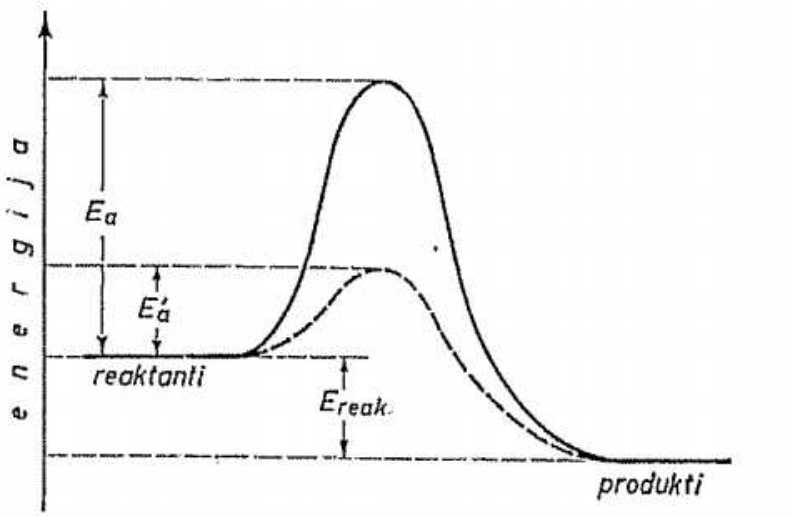
Slika 12 Gornji model: Langmuir-Hinshelwood – dvije molekule se adsorbiraju na površinu te međusobno reagiraju tvoreći produkt koji se desorbira; Donji model: Eley-Rideal – molekula se adsorbira na površinu dok druga molekula reagira s adsorbiranom do nastanka produkta [49]

2.5.3. Fotokatalizatori

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju. Glavne karakteristike katalizatora su [22]:

i. neka tvar je katalizator za određenu kemijsku reakciju a da pritom ne katalizira neku drugu kemijsku reakciju
ii. katalizator može ubrzati samo one kemijske reakcije koje su inače moguće, odnosno koje se zbivaju i same od sebe
iii. kada završi neka kemijska reakcija u kojoj je prisutan katalizator, on iz nje izlazi nepromijenjen (iako se fizički može promijeniti)
iv. čak i vrlo male količine katalizatora mogu ubrzavati neku kemijsku reakciju beskonačno dugo
v. katalizatori ubrzavaju reakcije jer stupaju u međureakciju s reaktantima. Kao međuprodukt u tim procesima nastaje nestabilan spoj s jednim od reaktanata koji pritom lakše reagira s drugim reaktantom. Time se dobiva produkt reakcije, a katalizator se oslobađa kako bi ponovo reagirao s reaktantom.

Sumarno, uloga katalizatora je stvaranje međuprodukata koji dalje sudjeluju u međureakcijama koje zahtijevaju nižu energiju aktiviranja (Slika 13) [22].



Slika 13 Utjecaj katalizatora na brzinu kemijske reakcije, gdje su E_a energija aktiviranja nekatalizirane reakcije a E'_a energija aktiviranja katalizirane reakcije [22]

Različiti poluvodički materijali mogu se koristiti kao fotokatalizatori. Neki od poluvodiča koji mogu sudjelovati u fotokatalitičkim procesima su TiO_2, ZnO, ZnS, CdS, itd. [44]. Da bi neki poluvodički materijal mogao biti fotokatalizator ovisi o položaju njegove energetske vrpce (Tablica 2) i o redukcijskom potencijalu adsorbirane molekule. Konkretno, poluvodički materijal može biti fotokatalizator ukoliko je njegov redoks potencijal veći od redoks potencijala H_2O/HO^- koji iznosi -2,8 eV [45]. Svojstva koje bi trebao posjedovati „idealni“ fotokatalizator za provedbu heterogene fotokatalize [43]:

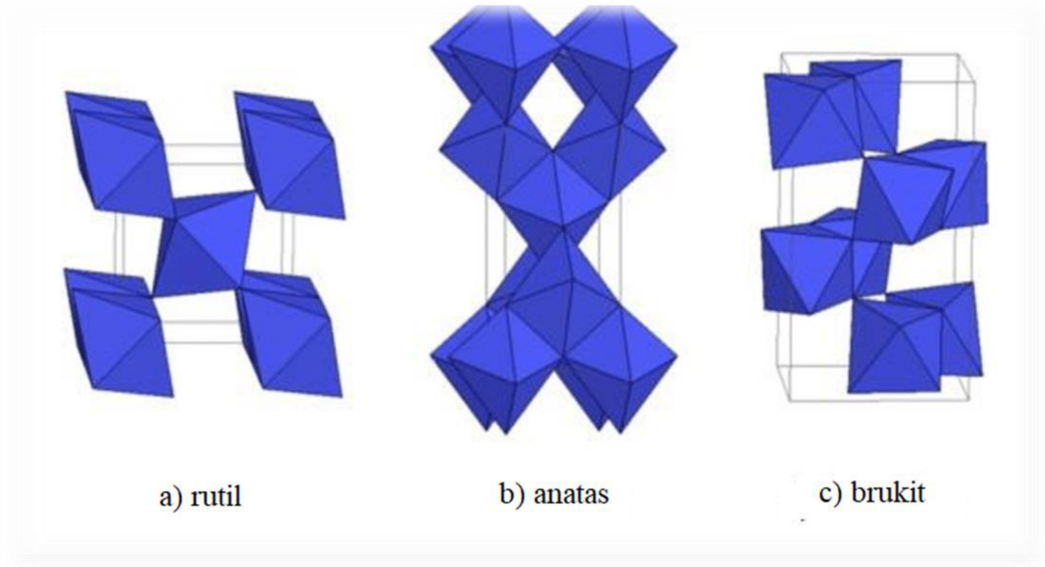
i. kemijski i biološki inertni, neštetni
ii. jeftini
iii. prikladni za korištenje u UV i vidljivom dijelu spektra
iv. visoka učinkovitost
v. mogućnost reagiranja sa različitim tvarima, primjenjivost u različitim uvjetima

Tablica 2 Širina zabranjene zone za pripadni poluvodič [45]

Poluvodič	**Širina zabranjene zone u vodenom elektrolitu pri pH 1**
Titanov (IV) oksid, TiO_2	3,2 eV
Cinkov oksid, ZnO	3,2 eV
Kadmijev sulfid, CdS	2,5 eV
Željezov (III) oksid, Fe_2O_3	2,2 eV

Brzina fotokatalitičke razgradnje onečišćivala se povećava ukoliko se primjeni veća količina fotokatalizatora. Time se zapravo povećava aktivna površina koja služi za adsorpciju i fotoreakciju [45]. Dokazano je kako najbolje fotokatalitičke rezultate daje TiO_2 [43,44,50]. U nastavku će se objasniti njegova svojstva.

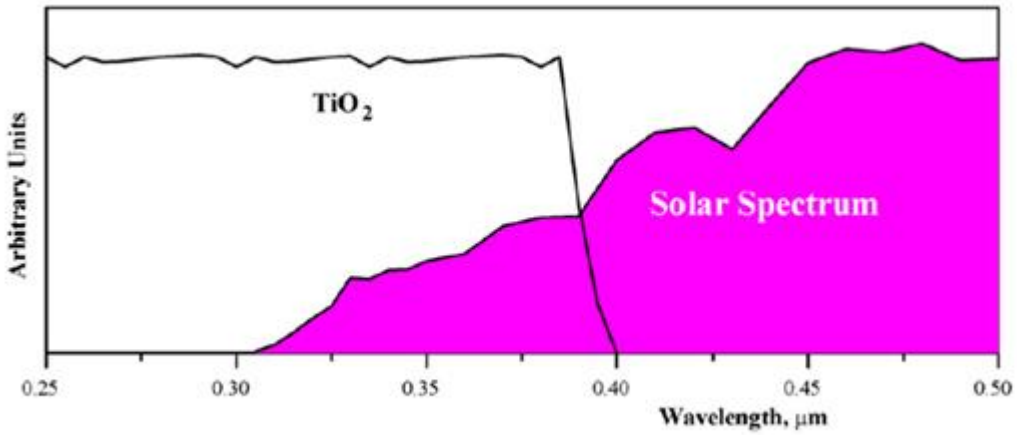
Titanov (IV) oksid ili titanov dioksid (TiO_2) pojavljuje se u tri kristalna oblika: anatas, rutil i brukit. Rutil i anatas kristaliziraju u tetragonskoj kristalnoj modifikaciji, brukit kristalizira u oktaedarskoj [22]. Kristalne strukture TiO_2 prikazane su na slici (Slika 14).



Slika 14 Kristalne strukture titanova (IV) oksida [51]

Za potrebe fotokatalize najčešće se koristi anatasni oblik. Pokazalo se da anatasni oblik ima manju gustoću od rutilnog oblika, a zona između vodljive i valentne vrpce kod anatasnog oblika iznosi 3,2 eV dok je kod rutilnog 3,0 eV. To dovodi do različite elektronske strukture vrpci. Naime, u anatasnoj fazi, udaljenosti Ti-Ti su veće nego kod rutila gdje su veze Ti-O kraće. Stoga anatasni oblik ima veću fotoaktivnost [52]. Nadalje, položaj energetskog nivoa je dovoljno širok a nastale pozitivne šupljine pokazuju veliku oksidacijsku moć u oba kristalna oblika, ali kod anatasnog oblika položaj energetske vrpce ima negativniju vrijednost nego rutilni oblik te se može zaključiti da je anatas jače redukcijsko sredstvo. Također, anatasni oblik sadrži veći broj Ti^{3+} centara koji nastaju redukcijom Ti^{4+} iona elektronima uslijed fotoekscitacije poluvodiča. Time se umanjuje mogućnost rekombinacije e^-/h^+ parova, a raste broj h^+ koje stvaraju •OH. Aktivnost kristalnih oblika se može promatrati i u stabilnosti adsorbiranih hidroksilnih skupina. Kod anatasne strukture, uočeno je da se adsorbirane hidroksilne skupine lakše otpuštaju nego kod rutilne, te dolazi do brže mineralizacije organskih molekula [38]. Zbog velike

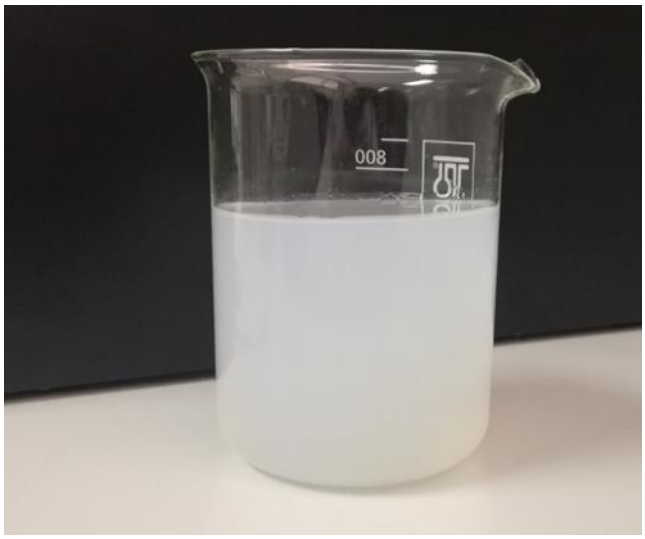
fotokatalitičke aktivnosti, na tržištu se TiO_2 može pronaći kao smjesa anatas:rutil u omjeru 80:20, poznat pod imenom P25 (Aeroxide® P25, Evonik). Razlog navedene fotokatalitičke aktivnosti (za razliku od pojedinačne kristalne strukture TiO_2) je u tome, što u P25 se prvo pobuđuje rutilni oblik koji apsorbira zračenje niže valne duljine nakon čega elektron prelazi u anatasnu strukturu [53].



Slika 15 Apsorpcijski spektar TiO2 u usporedbi sa Sunčevim spektrom [39]

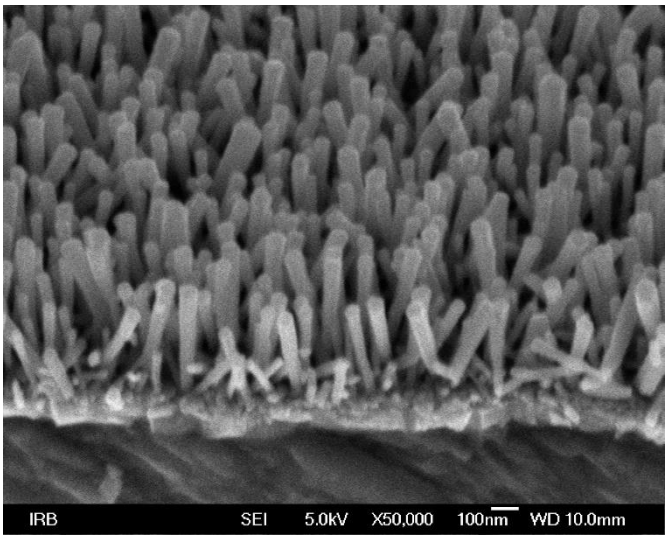
Na slici (Slika 15) je prikazano područje apsorpcije zračenja TiO_2 usporedno sa Sunčevim spektrom. Vidi se kako TiO_2 apsorbira samo bliski UV dio elektromagnetskog spektra, odnosno oko 3% ukupne Sunčeve energije [39,54]. Stoga, jedna od mana TiO_2 je nemogućnost apsorpcije vidljivog dijela spektra. Kako bi se efikasnost TiO_2 poboljšala i u vidljivom dijelu spektra, potrebno je smanjiti brzinu rekombinacije parova elektron/šupljina što znači da bi se više parova elektron/šupljina „preselilo“ na površinu poluvodiča prije nego se rekombiniraju. To se radi modifikacijama TiO_2 kao što je dopiranje (plemenitim) metalima, nemetalima, bojilima i sl. [54,55].

Fotokataliza se može provoditi sa TiO_2 imobiliziranim na nosač ili u suspenziji. Korištenje suspenzije TiO_2 pokazalo se efikasnijim zbog veće površine fotokatalizatora dostupnog za apsorpciju UV zračenja. No problem nastaje kada bi se suspenzija koristila u pročišćavanju otpadnih voda. Naime, odvajanje čestica TiO_2 od pročišćene vode zbog veličine čestica ekonomski je neisplativo [56]. Suspenzija TiO_2 pripravljena u laboratoriju prikazana je na slici (Slika 16).



Slika 16 Suspenzija TiO_2

Zbog gore navedenih razloga, najčešće se u fotokatalizi primjenjuje imobilizirani TiO_2 na nosač. Nosači moraju biti kemijski inertni, imati veliku specifičnu površinu te transparentni na UV zračenje. Imobilizirani fotokatalizator se najčešće primjenjuje u obradi onečišćene vode [38]. Ukoliko se nanosi fotokatalizator kao imobilizirani sloj na podlozi mora se pripaziti na optimalnu debljinu sloja. Deblji slojevi su pogodni za oksidaciju, no povećanjem debljine otpor prijenosu tvari kroz fotokatalizator se povećava. To povećanje pogoduje rekombinaciji parova elektron/šupljina [45]. Nanositi se mogu i nanostrukture TiO_2 (nanocjevčice, nanožice i nanokristali). Nanošenje TiO_2 u obliku nanočestica privlači pozornost istraživača u posljednje vrijeme. Razlog tome je što manje čestice fotokatalizatora imaju veću specifičnu površinu što rezultira bržim nastankom parova e^-/h^+. Posljedično, oni se mogu slobodno kretati po površini fotokatalizatora što dovodi do smanjenja rekombinacije i poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti [38]. Te nanostrukture mogu se nanositi pomoću 3 metode: sinteza pomoću nanocjevastog predloška, elektrokemijska anodna oksidacija i hidrotermalna sinteza [46]. TiO_2 nanocjevčice prikazane su na slici (Slika 17).



Slika 17 TiO_2 nanocjevčice

2.5.4. Fotokatalitički reaktori – fotoreaktori

Postoji veliki broj različitih reaktora koji se koriste za fotokatalitičko pročišćavanje voda i zraka. Njihov dizajn i karakteristike generalno ovise o karakteristikama i uvjetima tvari koje se želi ukloniti, odnosno pročistiti. Odabir reaktora vrši se na temelju eksperimentalnih analiza [43]. Fotoreaktore možemo podijeliti s obzirom na [45]:

i. geometriju sustava (cijevni, anularni, pločasti, kaskadni, itd.)
ii. na način rada (šaržni, protočni)
iii. vrstu fotokatalizatora i njegov smještaj u reaktoru (pokretan, nepokretan)

Modeliranje i dizajniranje optimalnog fotokatalitičkog reaktora za pročišćavanje vode i zraka složenije je nego kod reaktora za konvencionalne metode pročišćavanja [43]. Najveći je izazov konstrukcija fotokatalizatora koji će omogućiti adekvatno pročišćavanje velikih protoka onečišćenog zraka i voda. Valja imati na umu kako pritom katalizator mora biti zadovoljavajuće izložen zračenju i mora postojati učinkoviti kontakt između katalizatora i reaktanata. Stoga, prilikom dizajniranja fotoreaktora potrebno je obratiti pozornost na čimbenike kao što su postizanje odgovarajuće interakcije između zračenja, katalizatora i reakcijske smjese, izvor i položaj zračenja te vrstu i način nanošenja katalizatora [45]. Razvijanje modela za optimalan fotokatalitički reaktor bazira se na razvoju submodela – model emisije i učestalosti zračenja, model apsorpcije i raspršenja zračenja, kinetički model i model dinamike fluida [57].

U ovome radu, istraživanja su provedena u reaktoru sa paraboličnim zrcalima (CPC, eng. *Compound Parabolic Collector*). CPC spada u nepokretne fotoreaktore sa

reflektirajućom površinom koja je smještena ispod staklene cijevi kako bi osigurala najbolja optička svojstva fotoreaktora [59]. Postoji nekoliko komercijalnih primjera CPC fotoreaktora. Prvi primjer komercijalnog CPC reaktora je „CPC – SODIS“. „CPC – SODIS“ fotoreaktor sastoji se od 2 staklene borosilikatne cijevi promjera 50 mm instalirane ispod reflektora. Postavljen je na fiksnu platformu nagnutu 37° (Slika 18). Osvjetljena površina iznosi 0,42 m^2, ukupni volumen sustava je 14 L, a volumen koji je osvjetljen 4,7 L [60].



Slika 18 „CPC – SODIS“ fotoreaktor [61]

Drugi primjer komercijalnog fotoreaktora je „FITOSOL“. Opremljen je CPC fotoreaktorom (60 L ukupni volumen, 45 L ozračen volumen sa površinom kolektora od 4,5 m^2) i pilot postrojenjem za post obradu fotokatalizom. Također, sustav sadrži pH uređaje i senzore za praćenje otopljenog kisika. Za potrebe održavanja temperature vode, ugrađen je sustav za grijanje i hlađenje od 15°C do 45°C [60]. Fotoreaktor „FITOSOL“ prikazan je na slici (Slika 19).



Slika 19 "FITOSOL" fotoreaktor [62]

2.5.5. Utjecaj fizikalnih parametara na fotokatalitičku reakciju

Kinetika fotokatalitičkih reakcija ovisi o masi fotokatalizatora, valnoj duljini zračenja, inicijalnoj koncentraciji reaktanata, temperaturi, pH otopine, intenzitetu zračenja itd. [44].

Brzina fotokatalitičke reakcije proporcionalno raste s porastom mase fotokatalizatora (Slika 20). Razlog tome je povećanje broja aktivnih mjesta na površini poluvodiča. Ipak, nakon određene vrijednosti mase, brzina kemijske reakcije postaje konstantna. Razlog tome je rasipanje svijetlosti fotokatalizatora što dovodi do smanjenja nastajanja parova e^-/h^+. Pri visokim koncentracijama fotokatalizatora može doći do agregacije čestica a samim time i do smanjenja aktivne površine [38]. Za postizanje optimalne mase fotokatalizatora potrebno je izbjegavati korištenje prevelikih količina fotokatalizatora i osigurati potpunu apsorpciju fotona. Optimalne koncentracije fotokatalizatora u suspenziji kreću se od 0,2-2,5 g/L odnosno 0,1-10 mg za imobilizirani fotokatalizator [44]. Također, veličina čestica fotokatalizatora utječe na brzinu reakcija što je objašnjeno u poglavlju 2.5.3.

Fotokatalizu pokreće svjetlost koja služi za aktivaciju fotokatalizatora, stoga sustav ne zahtijeva dodatno grijanje te se reakcije mogu provoditi pri sobnoj temperaturi (Slika 20) [39]. Razlog tome je što je toplinska energija pri sobnoj temperaturi vrlo mala (0,026 eV pri 25°C) pa grijanje ne pridonosi aktivaciji fotokatalizatora jer oni posjeduju veliki energetski procjep [38]. Temperatura jedino može utjecati na prijenos elektrona na molekule kisika te na desorpciju međuprodukata, koje su manje na nižim temperaturama [45]. Odsustvo grijanja sustava čini fotokatalizu atraktivnom tehnikom za pročišćavanje voda i zraka [39].

Fotokatalitička reakcija ovisi i o apsorpciji UV zračenja na površinu fotokatalizatora (Slika 20). Brzina razgradnje raste s porastom intenziteta zračenja, a da pritom priroda i vrsta zračenja ne utječu na reakciju. To znači da širina zabranjene zone ne utječe na fotokatalitičku razgradnju ako je valna duljina upadnog zračenja dovoljna za fotoindukciju ($h\nu > E_g$) [45].

Vrijednost pH otopine utječe na fotokatalizator, uključujući pritom naboj čestica, veličinu agregata koje tvori, položaj valentne i vodljive vrpce. Ipak, pH vrijednost ne utječe na brzinu reakciju u rasponu između 4 i 7 [39]. Također, pH otopine može utjecati na količinu nastanka •OH [53].

Kvantni prinos je odnos broja molekula koje sudjeluju u reakciji (broj razgrađenih molekula reaktanata ili broj nastalih molekula produkata) i broja fotona apsorbiranih od

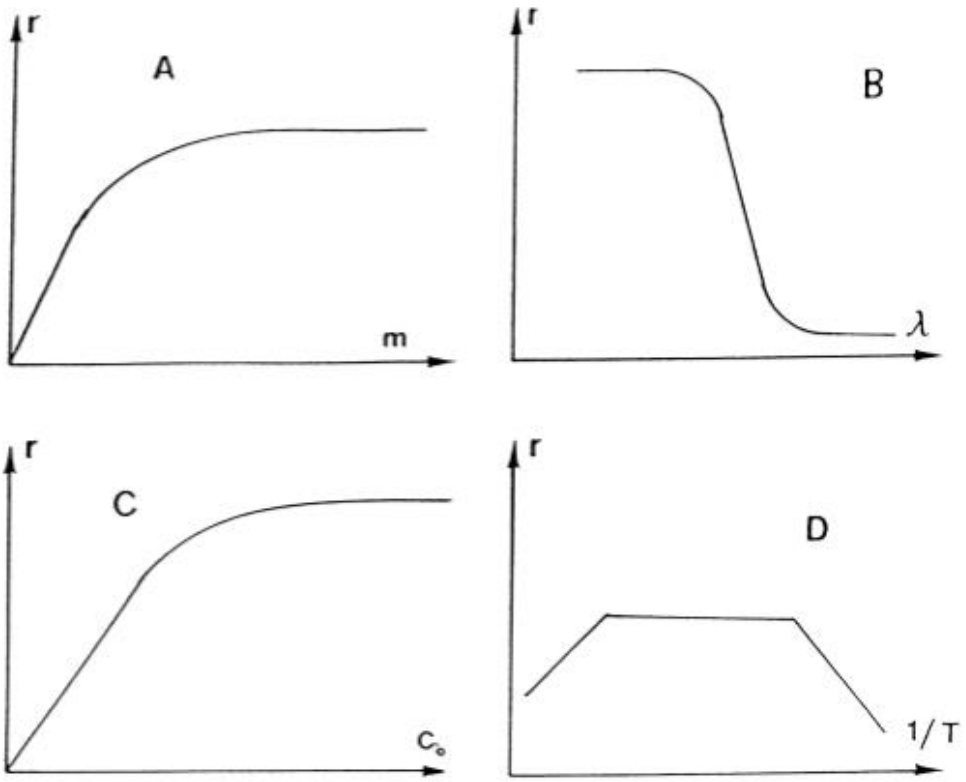
fotokatalizatora ili reaktanta [38]. Teoretska maksimalna vrijednost iznosi 1 te ovisi o svojstvima fotokatalizatora, eksperimentalnim uvjetima (koncentracija, temperatura, itd.) i o vrsti reakcije. Poznavanje kvantnog prinosa omogućuje da se usporedi aktivnost različitih katalizatora za istu reakciju, procijeni mogućnost ostvarivanja reakcija i da se izračuna energetski prinos procesa i pripadajući troškovi [44].

Povećanjem inicijalne koncentracije reaktanata smanjuje se brzina fotokatalitičke razgradnje. Razlog tome je [45]:

i. na površini fotokatalizatora nalazi se ograničen broj aktivnih mjesta; velike koncentracije reaktanata popunjuju slobodna mjesta na površini te povećanje koncentracije ne utječe na konverziju
ii. između parova e^-/h^+ i organske komponente postoji dinamička ravnoteža; pri malim početnim koncentracijama reakcija s organskim spojem definira ukupnu brzinu pa zato konverzija raste s porastom koncentracije; pri velikim koncentracijama procesi nastajanja i kretanja parova e^-/h^+ postaju dominantni a brzina konverzije se smanjuje ili ostaje ista (Slika 20)
iii. nastali međuprodukti fotokatalize mogu ostati adsorbirani na površini fotokatalizatora te tako blokirati aktivna mjesta

Relativna vlažnost može bitno utjecati na učinkovitost fotokatalize a u nekim slučajevima utječe i na mehanizam razgradnje. Naime, molekule vode sudjeluju u fotokatalizi kao kompetitivni adsorbensi, izvori hidroksilnih radikala i kao produkti reakcija. Utjecaj vodene pare ovisi o njenoj koncentraciji, vrsti spoja koji se nastoji fotooksidirati i o procesnim varijablama. Pri malim vrijednostima vlage postoji ravnoteža između adsorpcije vode na površinu fotokatalizatora i potrošnje •OH. Povećanjem vlage, može doći do narušavanje spomenute ravnoteže [45].

Povećanjem koncentracije kisika smanjuje se mogućnost nepoželjnih rekombinacija, s obzirom da je kisik jak elektron akceptor. Ukoliko je koncentracija kisika velika, dolazi do smanjenja brzine reakcije zbog hidroksiliranja površine fotokatalizatora (TiO_2) [45].



Slika 20 Grafički prikaz utjecaja fizikalnih parametara na brzinu reakcije r: (A) masa katalizatora, (B) valna duljina, (C) početna koncentracija, (D) temperatura [63]

2.6. Simulacija procesa fotokatalize

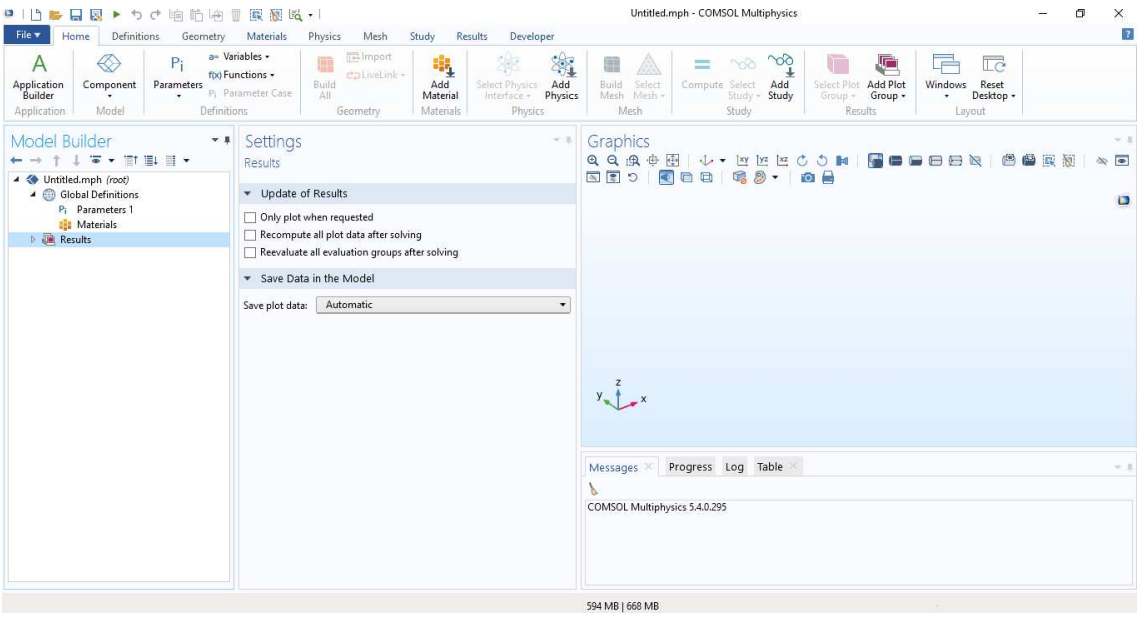
Matematički modeli procesa fotokatalize kreću se od relativno jednostavnih kinetičkih opisa do složenih modela koji uključuju sve ključne parametre koji utječu na uspješnost procesa. Trenutno ne postoji jedinstveni programski paket u kojem bi se mogla provesti simulacija procesa fotokatalize odabirom prihvatljivih modela. Jedna od mogućnosti za izradu *custom-made* modela je programski paket COMSOL Multiphysics.

COMSOL Multiphysics interaktivni je simulacijski paket koji služi za modeliranje i rješavanje različitih teoretskih i praktičnih (inženjerskih) problema. U programu je ukomponiran *Model Builder*, koji omogućuje pregled modela te njegove funkcionalnosti. Ono što ga čini interesantnim za modeliranje i simulaciju procesa je mogućnost uključivanja većeg broja fizičkih modela te rješavanje složenijih problema [64].

Korištenjem ugrađenih fizikalnih sučelja i naprednih svojstava materijala, mogu se izraditi modeli definirani prema relevantnim fizikalnim parametrima, npr. svojstva materijala, opterećenja, ograničenja, tok, itd. bez prethodno definiranih temeljnih jednadžbi. Odabrane varijable, izrazi i vrijednosti se mogu primijeniti izravno na krutine

i fluide koje modeliramo a program će u konačnici definirati jednadžbe koje će biti reprezentativne za čitavi model [64].

Program stvara dijelove za snimanje koraka prilikom definiranja i stvaranja geometrije sustava, mreže, fizike, rezultata i vizualizacije. Time je olakšano definiranje novih parametara u bilo kojem dijelu modeliranja. Također, program „pamti“ sve ostale informacije koje se definiraju u modelu [64].



Slika 21 Sučelje programskog paketa COMSOL Multiphysics

Na slici (Slika 21) prikazano je sučelje programa. Sa lijeve strane sučelja nalazi se Graditelj modela (eng. *Model Builder*) u kojem se definiraju svi parametri modela. U sredini nalazi se opcija Postavke (eng. *Settings*), koji je pripadajući svakom parametru definiranome u Graditelju modela. S desna je Grafički dio (eng. *Graphics*) koji je namijenjen za vizualizaciju i rezultate pojedinog modela odnosno simulacije [64].

3. Materijali i metode

3.1. Onečišćivala

Za potrebe eksperimenata fotokatalitičke oksidacije onečišćivala u vodi, pripremljene su sljedeće otopine:

- 7.5 mg 1H-benzotriaola (99%, ACROS ORGANICS) otopljeno je u 1.5 L destilirane vode na početnu koncentraciju od 5 ppm;
- 3 mg diazepama (p.a., Sigma) otopljeno je u 1.5 L destilirane vode na početnu koncentraciju od 2 ppm;
- 15 mg diklofenaka (Sigma) otopljeno je u 1.5 L destilirane vode na početnu koncentraciju od 10 ppm;
- 7.5 mg enrofloksacina (p.a., Sigma) otopljeno je u 1.5 L destilirane vode na početnu koncentraciju od 5 ppm;
- 7.5 mg ibuprofena (99%, ACROS ORGANICS) otopljeno je u 1.5 L destilirane vode na početnu koncentraciju od 5 ppm;
- 45 mg imidakloprida (p.a., Sigma) otopljeno je u 1.5 L destilirane vode na početnu koncentraciju od 30 ppm.

Kod fotokatalitičke oksidacije amonijaka, pripremljena je sljedeća otopina:

- 110 µL amonijaka (25%, Kemika) otopljeno je u 250 mL destilirane vode na početnu koncentraciju od 100 ppm otopine NH_4OH.

Takva otopina koristila je za upuhivanje isparenog amonijaka u struji vlažnog zraka zračnom pumpom (FLUVAL Q2) u CPC reaktor.

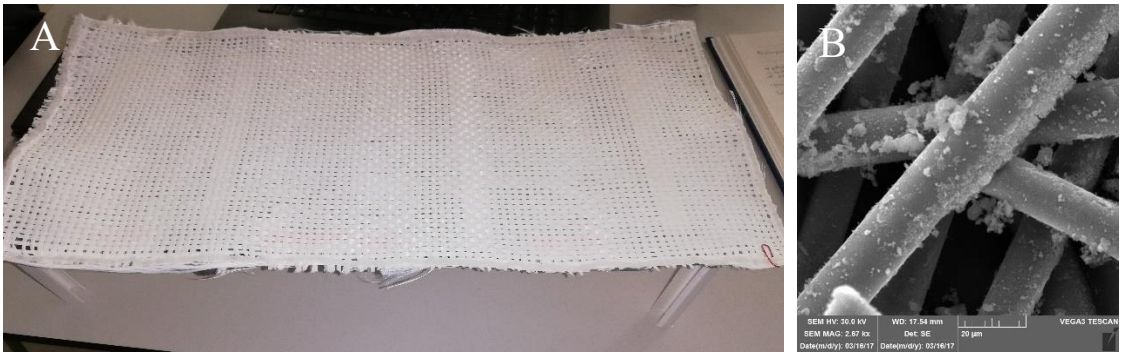
Za potrebe utvrđivanja efikasnosti izvedbe fotokatalizatora i optimalnosti fotoreaktora, pripremljena je otopina metilenskog modrila kao referentnog onečišćivala na način:

- 75 mg metilenskog modrila (T.T.T. d.o.o) otopljeno je u 1.5 L destilirane vode na početnu koncentraciju od 50 ppm.

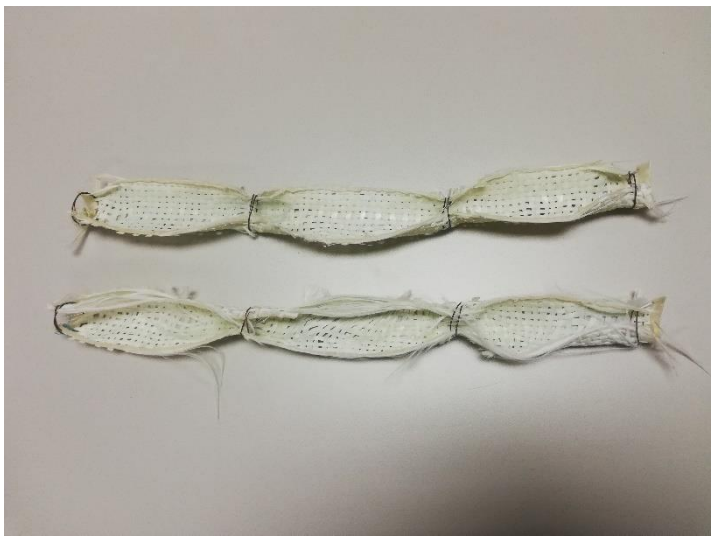
3.2. Fotokatalizator

Kako je već ranije spomenuto, fotokataliza se može odvijati u heterogenoj i homogenoj fazi. Eksperimenti su provedeni heterogenom fotokatalizom gdje je fotokatalizator nanesen na nepokretni nosač. Za pripremu fotokatalizatora, korišten je TiO_2 P25

(AEROXIDE ® P25, Evonik), octena kiselina (Kemika), tetraoksisilan (TEOS) (Aldrich Chemicals), etanol p.a. 96%, deionizirana voda i 10 M NaOH. Fotokatalizator je izrađen u suradnji s Metalurškim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu i nanesen prema postupku objavljenom u publikaciji [50]. Zbog velike specifične površine i svojstava inertnosti, fleksibilnosti i mogućnosti jednostavnog uklanjanja zaostalih onečišćivala, kao podloga je korišten mat od staklenih vlakana (Slika 22). U CPC reaktoru korištena su dva fotokatalizatora nanesena na stakleni mat, za svaku cijev po jedan te su učvršćeni bakrenom žicom koja osigurava oblik. Duljina korištenih fotokatalizatora iznosi 36 cm, a visina im iznosi 6 cm (Slika 23).



Slika 22 (A) Originalna mreža s nanesenim TiO_2; (B) SEM slika mreže s nanesenim TiO_2

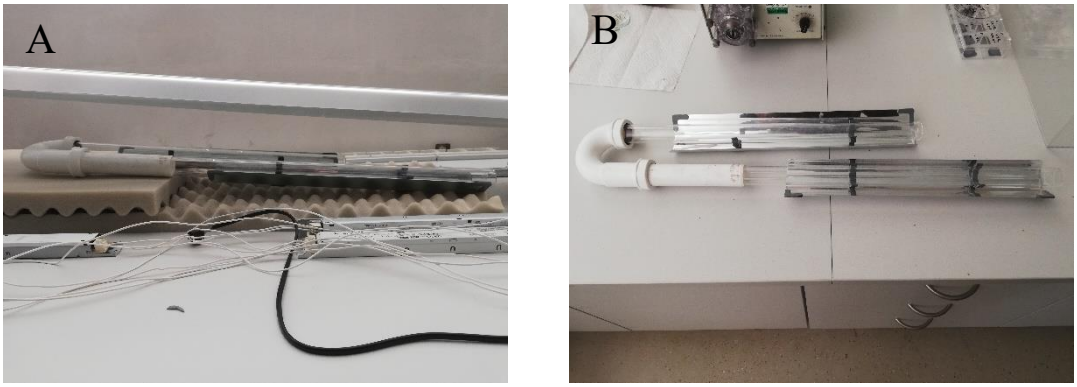


Slika 23 Izrezani fotokatalizator korišten u CPC reaktoru

3.3. Fotokatalitički reaktor

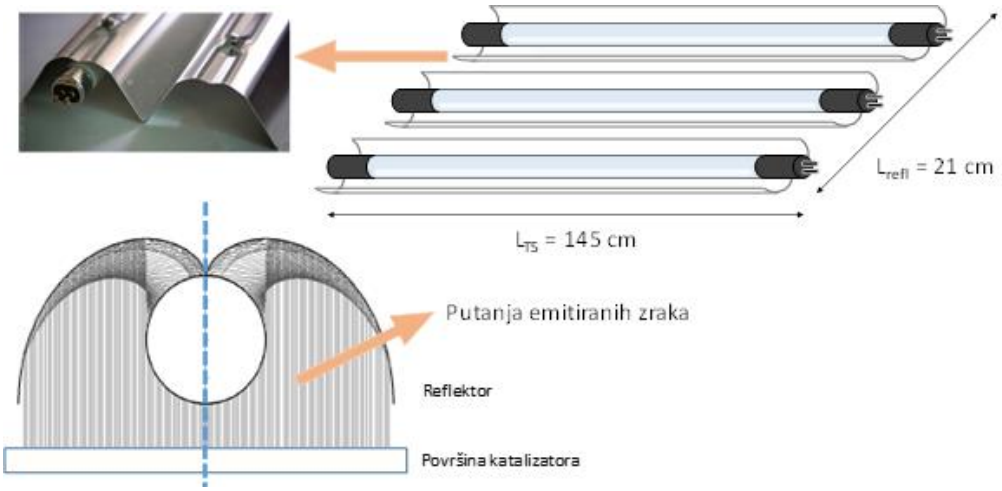
U ovome radu, sva istraživanja provedena su u reaktoru s paraboličnim zrcalima, odnosno laboratorijskom CPC reaktoru. Laboratorijski CPC reaktor sastoji se od dvije staklene cijevi duljina 48 cm koje su međusobno povezane plastičnim sifonom U-oblika.

Promjer staklenih cijevi iznosi 2.5 cm. Ispod svake staklene cijevi postavljena su parabolična zrcala radi usmjeravanja UV zraka na površinu reaktora, odnosno fotokatalizatora. Time se iskorištava maksimalna površina fotokatalizatora odnosno proces fotokatalize. Utjecaj površine fotokatalizatora objašnjen je u poglavlju Fotokatalizatori. Volumen reaktora bez spojnih cijevi iznosi 840 mL. CPC reaktor prikazan je na slici (Slika 24). Reaktor je postavljen pod kutom od 12° kako bi pratio duljinu i smjer UV žarulja. UV žarulje postavljene su 10 cm iznad reaktora s ciljem maksimalnog osvjetljenja sustava.

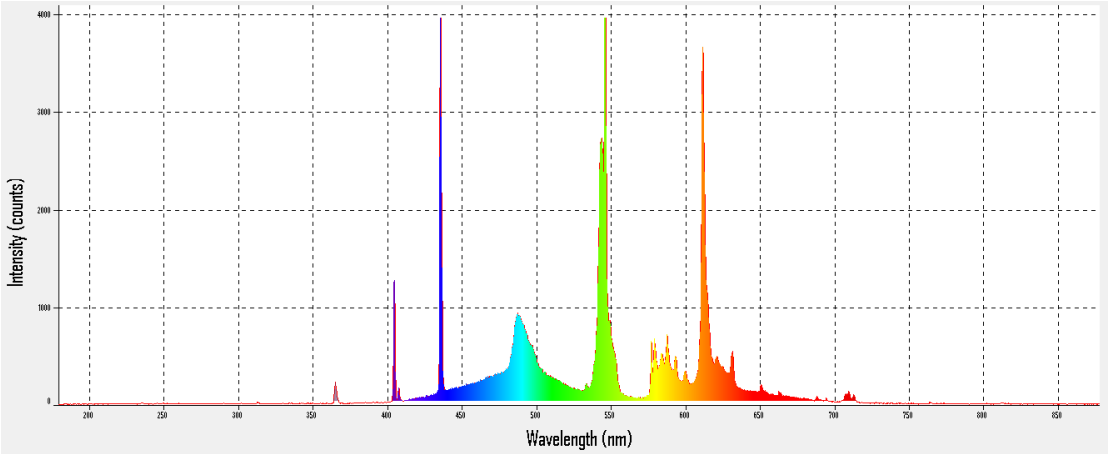


Slika 24 (A) CPC reaktor u položaju provođenja eksperimenata ispod UV žarulja; (B) prikaz CPC reaktora

Žarulje korištene u eksperimentima kao izvori UV zračenja sastavljene su od tri različite žarulje tipa T5 JBL SUN GLO (COLOR, TROPIC i NATUR) duljina 145 cm snage 80 W. Pričvršćene su na reflektivnu površinu oblika paraboličnog zrcala te su shematski prikazane na slici (Slika 25). Korištene žarulje svrstavaju se u niskotlačne izvore s električnim izbojem a UV zračenje proizvodi se posljedično sudarom elektrona sa živinim parama. Spektri korištenih žarulja prikazani su na slici (Slika 26).



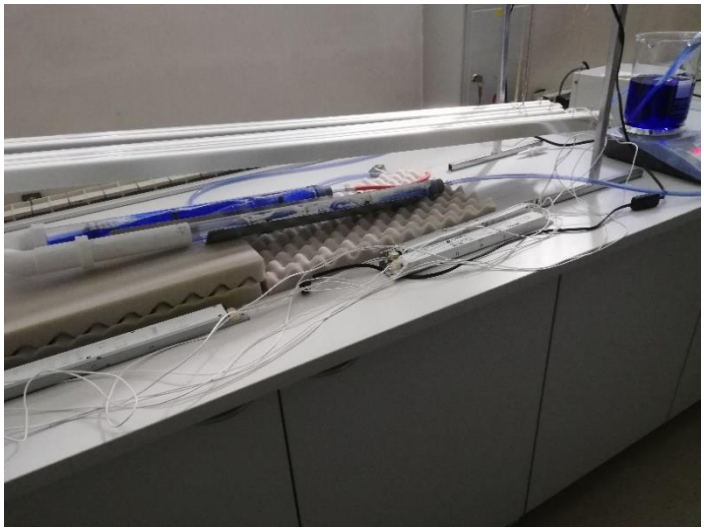
Slika 25 Slika i shematski prikaz korištenih lampi



Slika 26 Spektar srednje žarulje korištene u eksperimentu

3.4. Metode provedbe eksperimenata

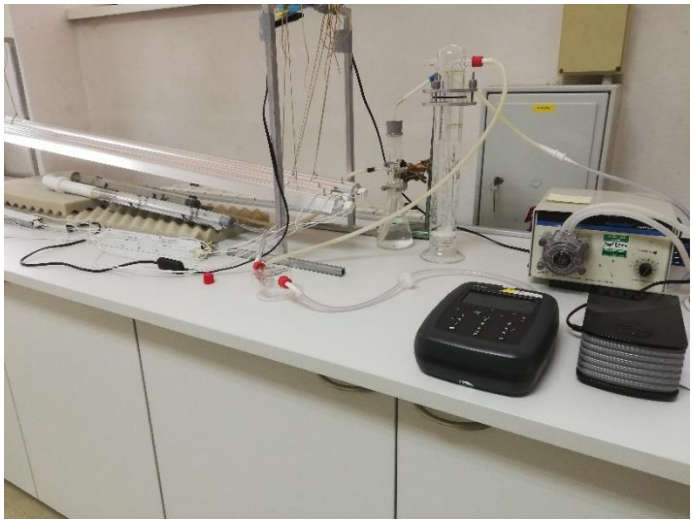
U eksperimentima fotokatalitičke oksidacije onečišćivala u vodi, CPC reaktor bio je spojen cijevima u čašu u kojoj se nalazila otopina onečišćivala volumena 1.5 L. Sustav je bio povezan na peristaltičku pumpu (MASTERFLEX ®) protoka 26.5 cm^3/s . Zapremnina sustava CPC reaktora i cijevi je iznosio 500 mL. Kako bi otopina onečišćivala bila u potpunosti homogena, u pojedinim eksperimentima bila je uvedena i magnetska miješalica. Sustav tijekom eksperimenta fotokatalitičkog pročišćavanja vodene otopine metilenskog modrila prikazan je na slici (Slika 27).



Slika 27 Eksperimentalni postav pročišćavanja vodene otopine metilenskog modrila fotokatalizom

Tijekom fotokatalitičke oksidacije amonijaka, eksperimenti su se provodili na dva načina – sa i bez recirkulacije plina u sustavu. Stoga, postav eksperimenta ovisio je o načinu provođenja eksperimenta. Zračna pumpa koja je spojena Erlenmayerovom

tikvicom upuhivala je amonijak u struji vlažnog zraka u CPC reaktor. U prvom slučaju izlaz CPC reaktora spojen je sa mjernom komorom sa tri izlaza. Prvi izlaz služi za mjerenje koncentracije plina u sustavu odnosno spojen je sa mjernim uređajem, drugi služi za odvod viška plina na ispiralicu dok treći služi kao izlaz iz CPC reaktora (Slika 28). U slučaju sa recirkulacijom, izlaz CPC reaktora također je spojen na komoru sa tri izlaza gdje je također izlaz za mjerenje, no u ovom slučaju postavljena je Y spojnica koja preusmjerava plin, tako da dio odlazi nazad u reaktor a dio u ispiralicu (Slika 29). Osim na mjernoj komori, mjerenja su se provodila i na ulazu u ispiralicu kako bi se mogla pratiti i naposljetku izračunati bilanca amonijaka u sustavu.



Slika 28 Eksperimentalni postav fotokatalitičke oksidacije amonijaka – bez recirkulacije plina u sustavu



Slika 29 Eksperimentalni postav fotokatalitičke oksidacije amonijaka – sa recirkulacijom plina u sustavu

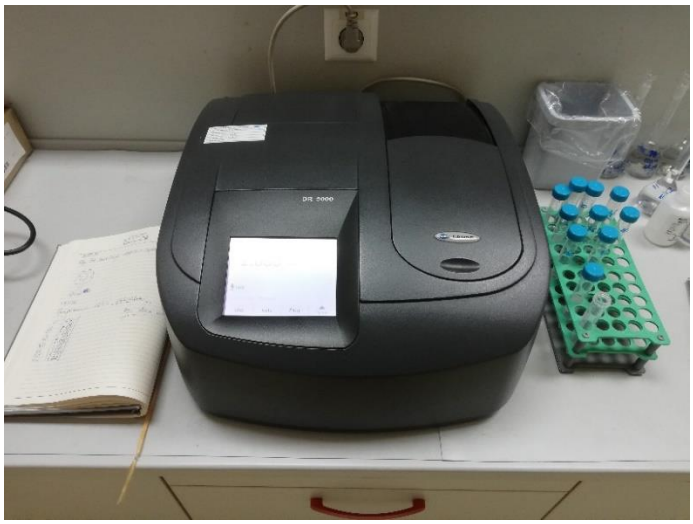
3.5. Analitičke i mjerne tehnike

Koncentracija referentnog onečišćivala, metilenskog modrila, određivana je prijenosnim spektrofotometrom Ocean Optics USB2000+ s deuterijevim i halogenim izvorom zračenja (Slika 30). Apsorbancija je mjerena na 595 ± 5 nm. Pritom su korištene kvarcne kivete puta zračenja 10 mm.



Slika 30 Prijenosni spektrofotometar Ocean Optics USB2000+

Enrofloksacin se određivao spektrofotometrom HACH LANGE DR5000 s UV/Vis izvorom zračenja u Laboratoriju za geokemiju okoliša (Slika 31). Apsorbancija je mjerena na 278 nm a pritom su korištene kvarcne kivete puta zračenja 10 mm.



Slika 31 Spektrofotometar HACH LANGE DR5000

Koncentracija 1H-benzotriazola određivana je na uređaju za visokodjelotvornu tekućinsku kromatografiju (Knauer). Za nepokretnu fazu korištena je kolona SUPELCO C18, duljine 250 mm, unutarnjeg promjera 4.6 mm i UV detekcije na 275 nm. Kao pokretna faza korištena je smjesa metanol: voda 1:1 uz protok 1.0 mL/min.

Uzorci ibuprofena, diklofenaka i imidakloprida analizirani na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Pritom je korišten HPLC-UV uređaj Agilent Technologies 1200 series. Kao pokretna faza korištena je smjesa 0.1% vodene otopine mravlje kiseline i metanola uz protok 0.5 mL/min. Valne duljine detekcija redom iznose 221, 225 i 270 nm.

Diazepam je određivan na uređaju za visokodjelotvornu tekućinsku kromatografiju sa UV detektorom (Knauer). Za nepokretnu fazu korištena je kolona Supelco LC-8 dimenzija 250x4.6 m, veličine punjenja zrna 3.5 μm. Kao pokretna faza korištena je smjesa metanol:voda 50:50 sa protokom 1 mL/min, volumena injektiranja 35 μL. Valna duljina detekcije iznosi 230 nm.

U eksperimentima fotokatalitičke oksidacije amonijaka, korišten je uređaj Geotech GA5000 (Slika 32) sa senzorom za mjerenje koncentracije amonijaka u ppm. Uređaj je namijenjen za mjerenje odlagališnih plinova. Opremljen je senzorima za mjerenje koncentracije amonijaka, metana, ugljikovog (IV) oksida, kisika, sumporovodika i ugljikovog (II) oksida. Jednostavan je za korištenje a rezultati mjerenja prikazani su na ekranu na samom mjestu ispitivanja. Sastavni dio opreme uređaja su usisna i odvodna cijev koje se priključuju u uređaj. Prije početka korištenja, uređaju je potrebno namjestiti tlak i temperaturu nakon čega se može početi sa mjerenjem. On „usisava“ kontaminirani zrak usisnom cijevi, koja vodi do unutrašnjih senzora. Proces mjerenja traje 90 sekundi, tijekom kojih je moguće pratiti koncentraciju plinova.

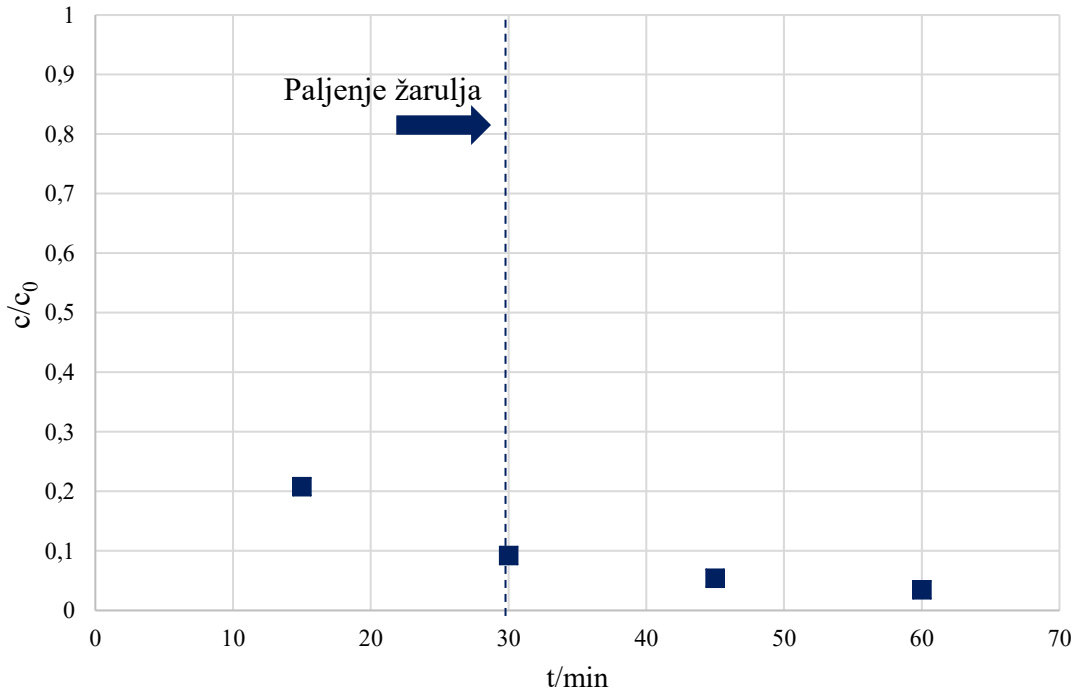


Slika 32 Uređaj za mjerenje plinova Geotech GA5000

4. Rezultati i rasprava

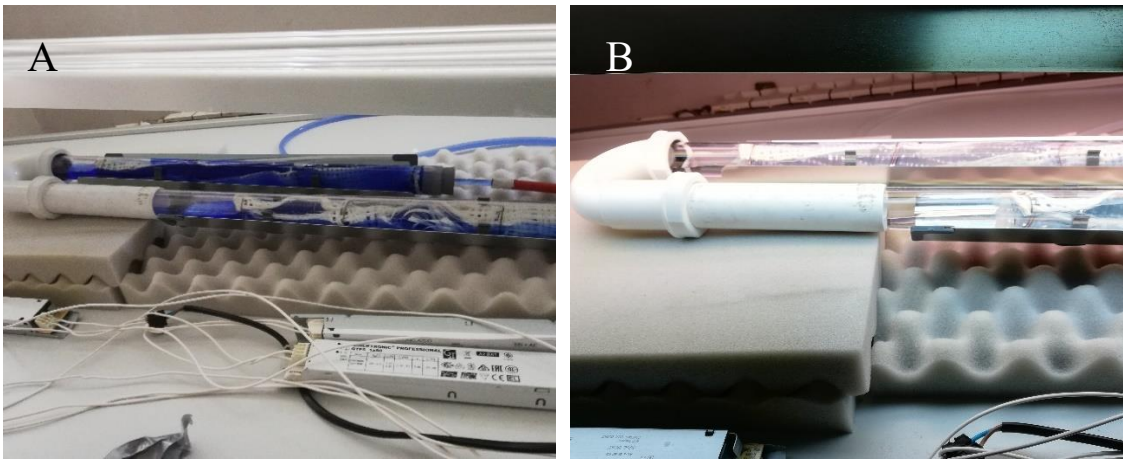
4.1. Pročišćavanje voda solarnom fotokatalizom

Kako je već navedeno u poglavlju 3.1, kao referentno onečišćivalo korišteno je metilensko modrilo. Razlog tome je što dolazi do obezbojenja otopine ukoliko dolazi do razgradnje, odnosno oksidacije metilenskog modrila. Uzorci metilenskog modrila sakupljani su u kvarcne kivete i analizirani na prijenosnom spektrofotometru. Rezultati su prikazani na slici dolje (Slika 33). Početna koncentracija otopine iznosila je 75 ppm.



Slika 33 Rezultati razgradnje metilenskog modrila

Razlika u koncentracijama je vidljiva već nakon 15 minuta eksperimenta u mraku. Naime, tek nakon 30 minuta dolazi do paljenja žarulja. Može se zaključiti kako u „mraku“ dolazi do djelomične oksidacije te djelomične apsorpcije metilenskog modrila na mrežu. Nakon paljenja žarulja, dolazi do gotovo potpune razgradnje metilenskog modrila što je vidljivo i na slici (Slika 34). Time se može zaključiti da su fotokatalizator, odnosno fotoreaktor optimalno izvedeni.



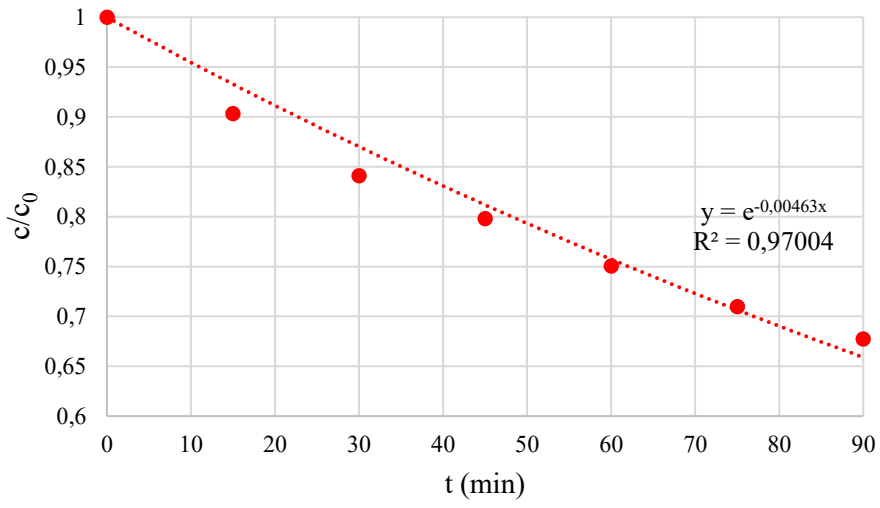
Slika 34 Otopina metilenskog modrila u CPC reaktoru: na početku pročišćavanja (A) i nakon 30 minuta (B)

Procesi fotokatalitičkog pročišćavanja voda i zraka biti će prikazani kinetikom prvog reda. Trend raspada je eksponencijalni, prateći opću formulu (13):

$$C(t) = C(0)\, e^{-kt} \qquad (13)$$

gdje je C(t) koncentracija onečišćivala u vremenu t, C(0) početna koncentracija onečišćivala, k konstanta brzine razgradnje. Približna konstanta brzine razgradnje metilenskog modrila iznosi 0,032 min^{-1}.

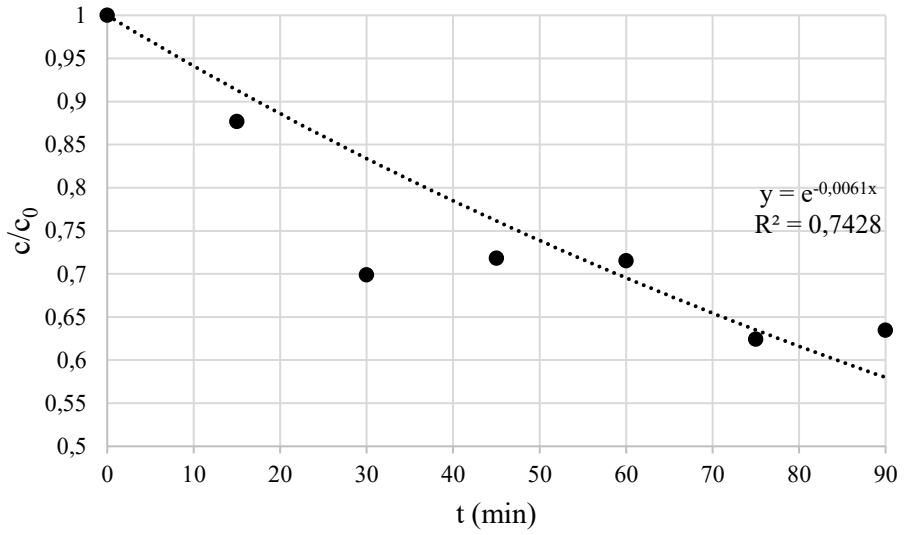
Pročišćavanje 1H-benzotriazola grafički je prikazano na slici (Slika 35).



Slika 35 Grafički prikaz razgradnje 1H-benzotriazola fotokatalizom

Nakon 90 minuta pročišćavanja, koncentracija 1H-benzotriazola smanji se za 30% u odnosu na početnu.

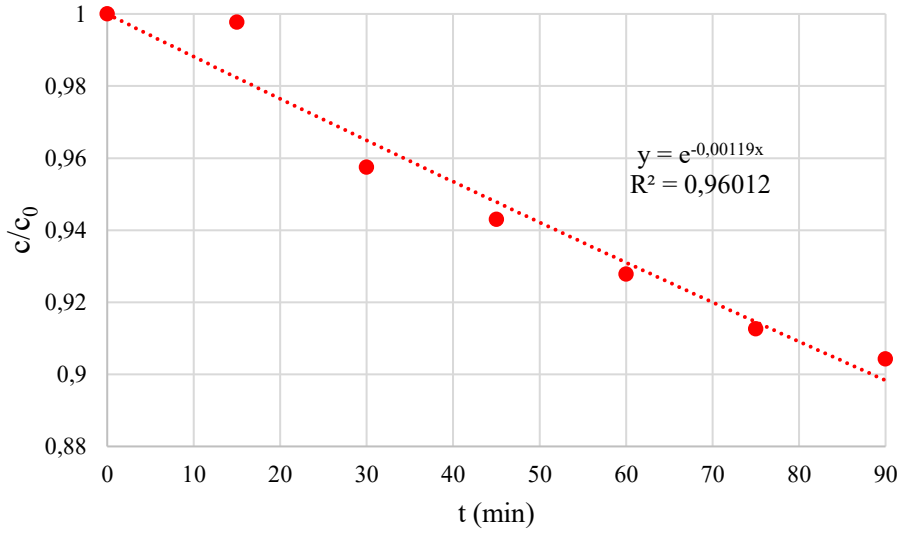
Pročišćavanje diazepama grafički je prikazano na slici (Slika 36).



Slika 36 Grafički prikaz razgradnje diazepama fotokatalizom

Prema rezultatima, koncentracija diazepama se na kraju eksperimenta smanjila za gotovo 40% u odnosu na početnu.

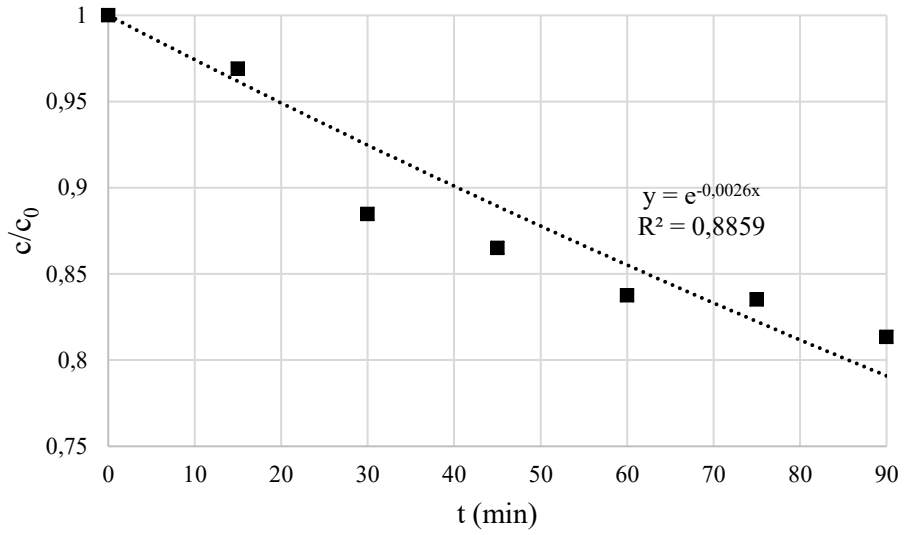
Pročišćavanje diklofenaka grafički je prikazano na slici (Slika 37).



Slika 37 Grafički prikaz razgradnje diklofenaka fotokatalizom

Nakon 90 minuta pročišćavanja, vidljivo je iz rezultata kako se koncentracija smanjila za gotovo 10% u odnosu na inicijalnu.

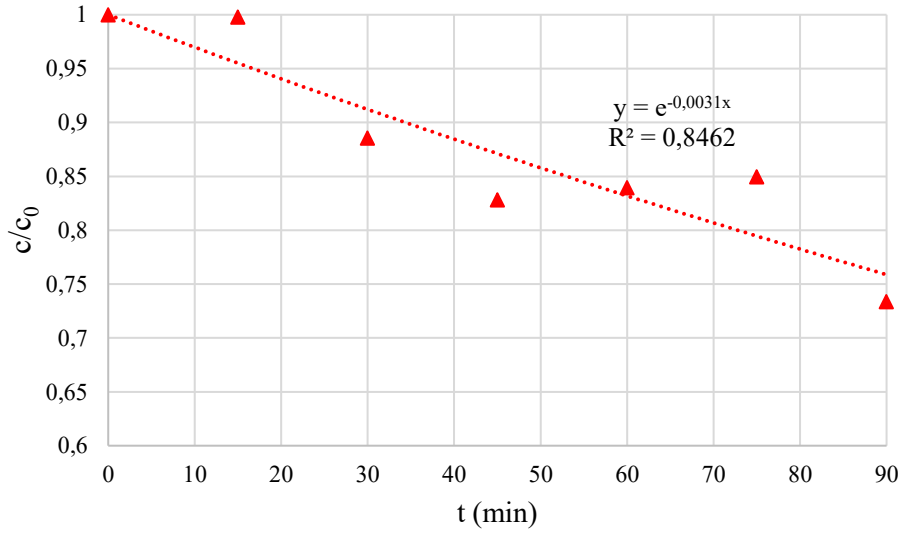
Pročišćavanje enrofloksacina grafički je prikazano na slici (Slika 38).



Slika 38 Grafički prikaz razgradnje enrofloksacina fotokatalizom

Vidljivo je kako se nakon 90 minuta iz sustava uspije ukloniti skoro 20% enrofloksacina.

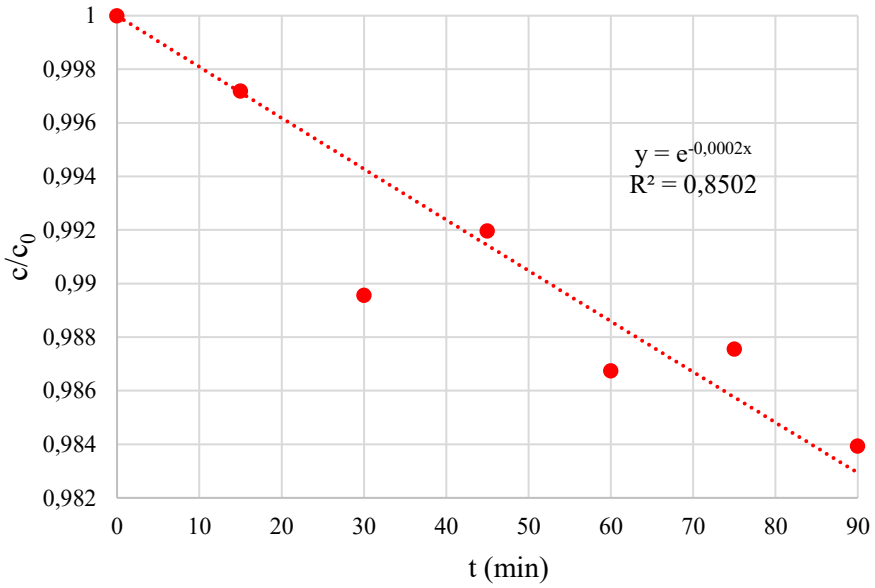
Pročišćavanje ibuprofena grafički je prikazano na slici (Slika 39).



Slika 39 Grafički prikaz razgradnje ibuprofena fotokatalizom

Nakon 90 minuta uspjelo se ukloniti gotovo 30% ibuprofena iz otopine.

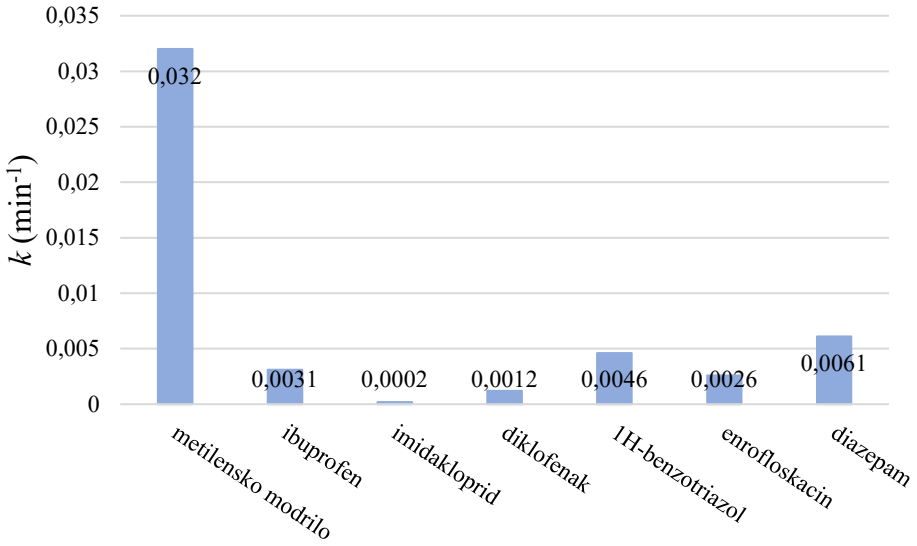
Pročišćavanje imidakloprida grafički je prikazano na slici (Slika 40).



Slika 40 Grafički prikaz razgradnje imidakloprida fotokatalizom

Prema grafu je vidljivo kako je imidakloprid najperzistentnije onečišćivalo. U 90 minuta pročišćavanja, uspjelo se ukloniti svega 2% imidakloprida.

Za svako onečišćivalo određena je i njegova konstanta brzine razgradnje, te su one skupno prikazane na slici (Slika 41).



Slika 41 Konstante brzine razgradnje za pojedina onečišćivala

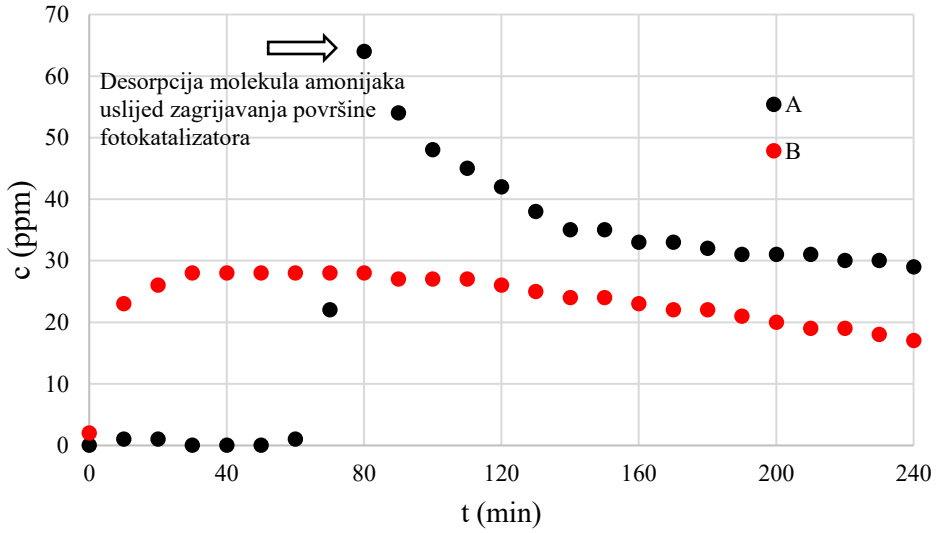
Vidljivo je kako su konstante razgradnje korištenih onečišćivala relativno male. Razlog tome je svojstvo perzistentnosti, odnosno otpornosti koje je jedno od glavnih

svojstava mikroonečišćivala. Moguća rješenja za povećanje navedenih konstanti je smanjenje udaljenosti između reaktora i žarulja, povećanje specifične površine fotokatalizatora, itd. Ipak, vidljiv je trend smanjenja koncentracije onečišćivala te se može zaključiti kako dolazi do oksidacije odabranih onečišćivala. Povećanjem vremena fotokatalize, trend raspada onečišćivala bio bi još zamjetniji.

4.2. Pročišćavanje zraka solarnom fotokatalizom

Svi eksperimenti su provedeni u periodu od 240 minuta tako da je sustav prvih 60 minuta bio u „mraku“ odnosno bez UV zračenja. Do kraja eksperimenta, sustav je bio osvjetljen.

Rezultati mjerenja koncentracije amonijaka u sustavu bez recirkulacije amonijaka, prikazani su na slici (Slika 42).

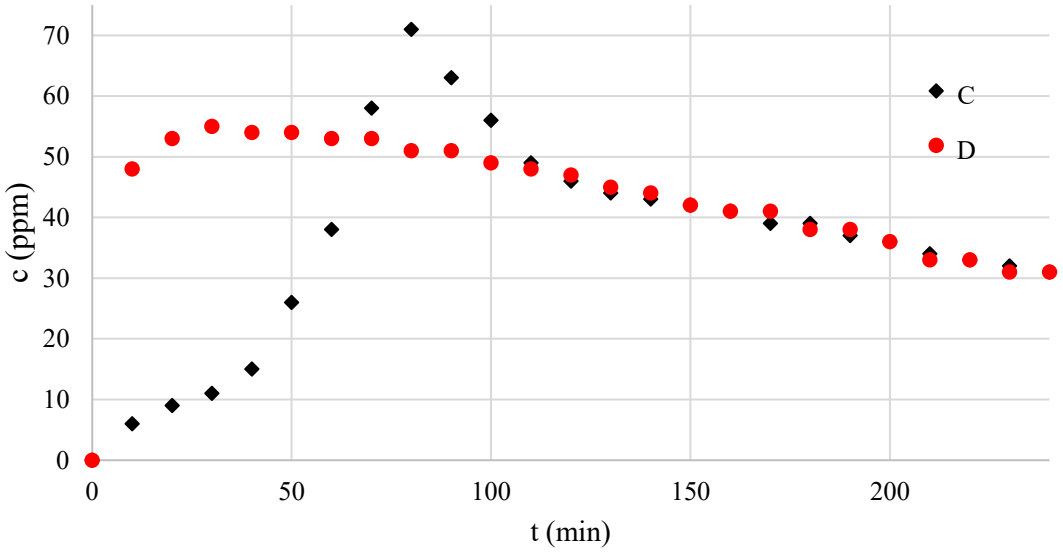


Slika 42 Grafički prikaz vrijednosti koncentracija amonijaka u eksperimentima sa UV zračenjem (A) i u mraku (B)

Kao što je vidljivo iz slike, u slučaju bez UV zračenja, koncentracija se ustabili nakon 30 minuta. Nakon 120 minuta, ona počinje lagano padati. U drugome slučaju, koncentracija ostaje na nuli čak do 60. minute. Tada se pale žarulje te se bilježi nagli skok u koncentraciji amonijaka, nakon čega započinje proces fotokatalize. Razlog ovakvome „ponašanju“ amonijaka jest taj, što u prisutnosti fotokatalizatora dolazi do adsorpcije na njega. To se može pripisati činjenici da je amonijak jaka Lewisova baza, dok je fotokatalizator Lewisova kiselina. Paljenjem lampi dolazi do zagrijavanja površine fotokatalizatora, samim time do desorpcije molekula amonijaka. U procesu fotokatalize

bilježi se pad koncentracije amonijaka za više od 50% u odnosu na početnu. Kinetika razgradnje amonijaka fotokatalizom pripada kinetici prvoga reda sa konstantom razgradnje $k = 0{,}0042\ \text{min}^{-1}$.

Drugi tip postava eksperimenta jest sustav sa omogućenom recirkulacijom amonijaka. Koncentracija se mjerila na mjernoj komori i na ulazu u ispiralicu radi praćenja bilance amonijaka u sustavu. Rezultati mjerenja prikazani su na slici (Slika 43).

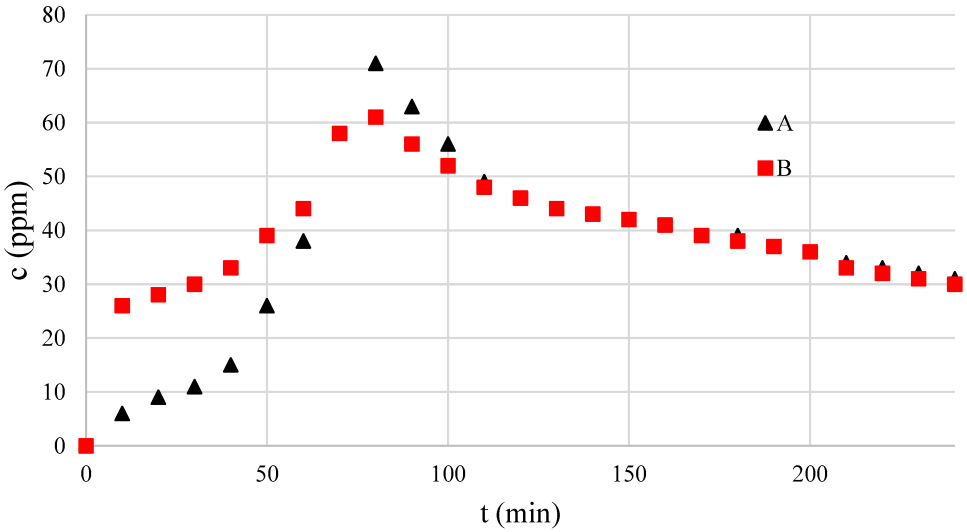


Slika 43 Grafički prikaz vrijednosti koncentracija amonijaka u eksperimentima sa fotokatalizatorom (C) i bez fotokatalizatora (D)

Prema rezultatima je vidljivo kako dolazi do pada koncentracije amonijaka, odnosno do fotolize u slučaju bez prisutnosti fotokatalizatora. Fotokatalizom je nakon 240 minuta uspješno uklonjeno 50% amonijaka.

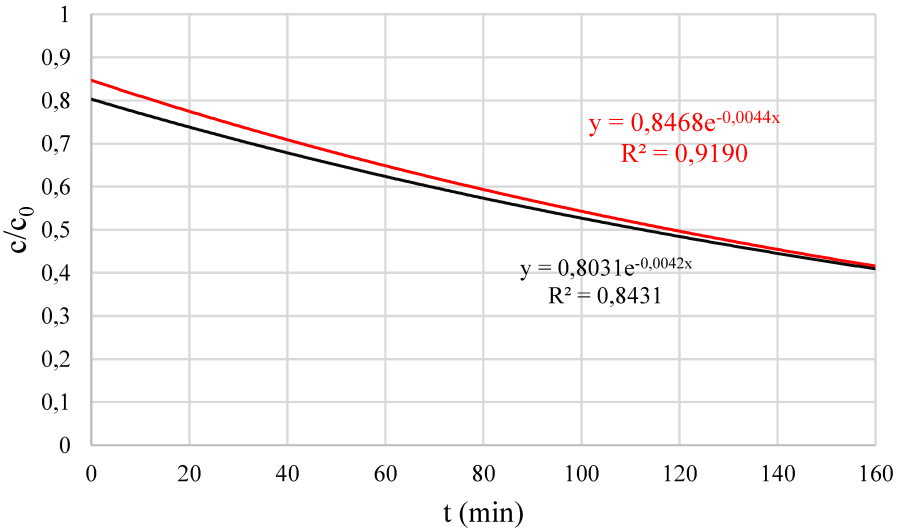
Kao i u prethodnom slučaju, vidljiv je skok koncentracije u slučaju (C). Razlog je isti, zbog kemisorpcije i adsorpcije amonijaka na površinu fotokatalizatora. Za razliku od prethodnog grafa (B), primjetno je da je koncentracija amonijaka u sustavu veća u ovome slučaju. Razlog tome je što su ovdje lampe upaljene nakon 60 minuta. Zatvorenost sustava (bilanca amonijaka) dokazala se mjerenjem koncentracije na dva izlaza. Grafički su prikazani rezultati na slici (Slika 44). Vidljivo je kako su koncentracije amonijaka jednake i u mjernoj komori i na ulazu u ispiralicu. Time je potvrđeno da nema gubitaka amonijaka u sustavu te kako je amonijak iz sustava podložen fotokatalizi. Fotokatalizom se amonijak oksidira sve do molekularnog dušika, a pritom mogu nastati kao nusprodukti nitrati i

nitriti. Pošto su nitrati i nitriti neželjeni produkti fotokatalitičke oksidacije, prisutnost istih određivana je u ispiralici pomoću indikatorskih testera King Brittish.



Slika 44 Koncentracija amonijaka u mjernoj komori (A) i na ulazu u ispiralicu (B)

Kinetika razgradnje amonijaka u sustavu sa recirkulacijom također prati kinetiku prvog reda. Konstanta razgradnje amonijaka iznosi $k = 0{,}0044\ \text{min}^{-1}$. Na slici (Slika 45) je prikazana kinetika razgradnje amonijaka sa i bez recirkulacije u sustavu.



Slika 45 Kinetika razgradnje amonijaka fotokatalizom - u sustavu bez recirkulacije (crno) i u sustavu sa recirkulacijom (crveno)

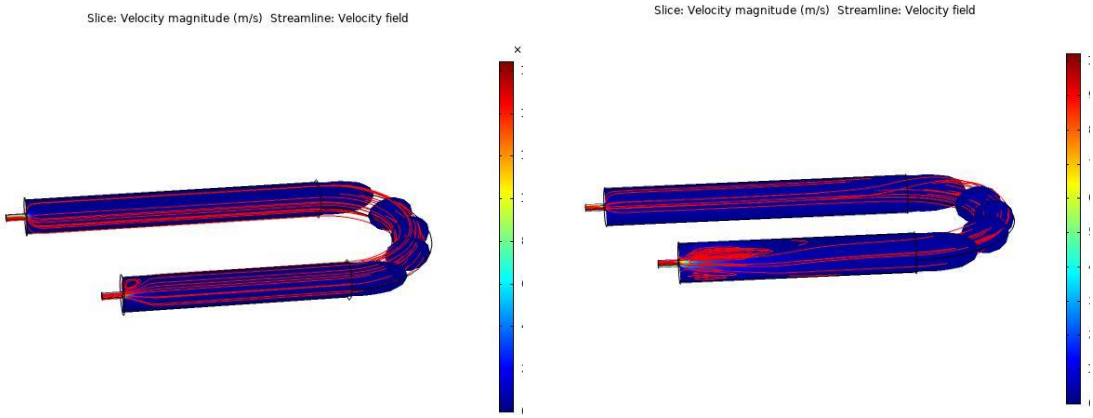
4.3. Rezultati simulacije procesa fotokatalize

Proces fotokatalize simuliran je u modulu Tok fluida (eng. Fluid Flow) u tipu fizike modela laminarni tok (eng. *Laminar Flow*). Ovdje se definiraju ulazni parametri kao što su tlak, temperatura, volumen reaktora, molarna masa tvari, itd.

Nakon toga, desnim klikom na karticu Laminarni tok, odabire se Ulaz (eng. *Inlet*) i Izlaz (eng. *Outlet*). U Ulazu se odabire točka ulaza u reaktor i definira se tip dotoka. Ovdje se odabire dotok u sustav.

Na kraju se odabire Izlaz, gdje se na samom reaktor označava izlaz.

Simulacija dinamike fluida u reaktoru sa paraboličnim zrcalima prikazana je na slici (Slika 46).



Slika 46 Grafički prikaz simulacije fluida kroz CPC reaktor – sa vodom (lijevo) i sa zrakom (desno)

Iz gornje slike je vidljiva raspodjela brzina u reaktoru. Očekivano, najveća brzina fluida je na ulazu u reaktor. Reaktor se zapuni fluidom te brzina nakon zapunjenja padne na minimum (plava boja). Prilikom fotokatalize to je optimalno rješenje jer je time kontakt između fluida (onečišćivala) i fotokatalizatora maksimalan. Također je vidljiva raspodjela strujnica u reaktoru. U slučaju lijevo sa vodom, strujnice su pravilnije i tok je ujednačen (laminarno strujanje). Suprotno, zbog difuzije i neujednačenog gibanja molekula amonijaka u zraku strujnice su nepravilnije u slučaju desno.

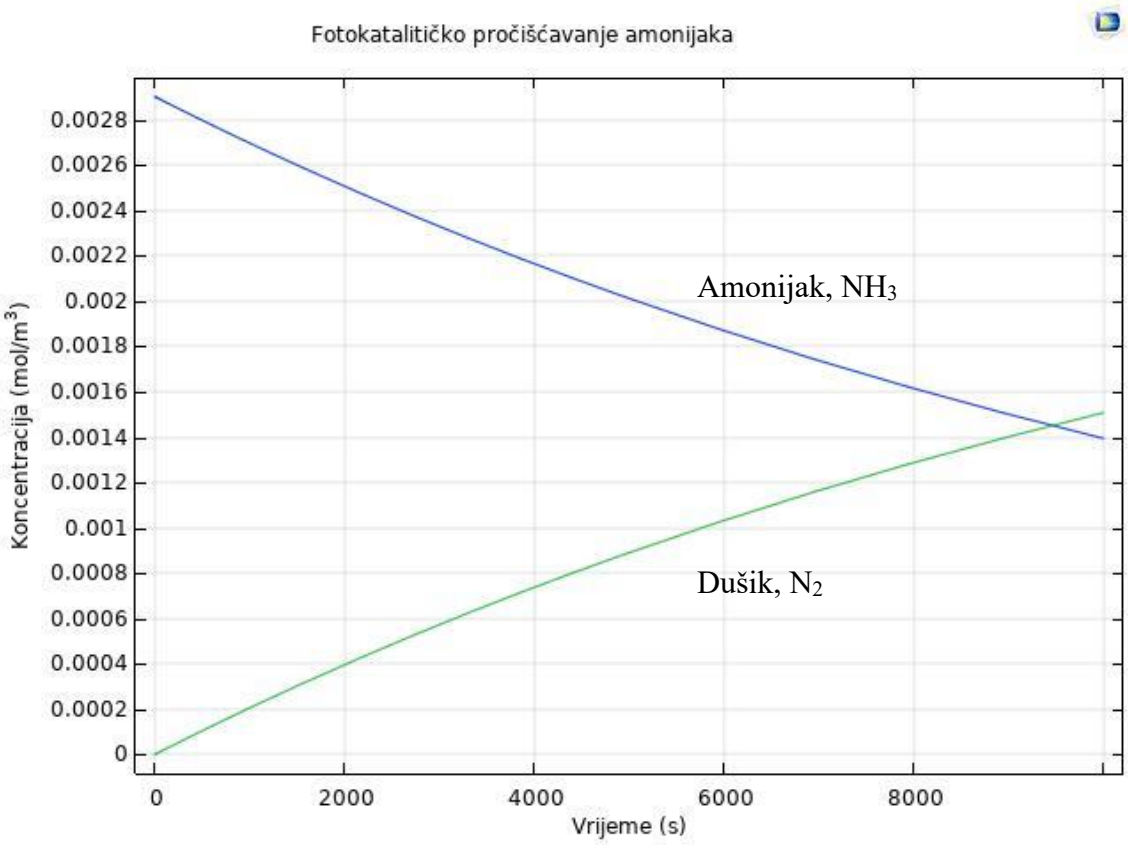
Kinetika fotokatalitičke razgradnje amonijaka simulirana je u modulu Reakcijsko inženjerstvo (eng. *Reaction Engineering*). Prije početka odabira reaktanata i parametara kinetike potrebno je definirati fizikalne karakteristike sustava. U ovome koraku odabire se tip reaktora (šaržni, protočni ili reaktor s kontinuiranim miješanjem), tlak, temperatura,

volumen reaktora itd. Za potrebe ovoga rada odabran je šaržni reaktor sa konstantnim volumenom.

Desnim klikom na ikonu Reakcijsko inženjerstvo otvara se pripadajući izbornik i odabire se polje Reakcija (eng. *Reaction*). U polju Formula upiše se opći oblik jednadžbe, u ovome slučaju prvog reda „A => B“ i odabire se Tip reakcije (eng. *Reaction Type*) koji je ovdje ireverzibilan. Nakon što se definira reakcija na kraju se upisuje Konstanta brzine raspada (eng. *Forward rate constant*).

Nakon toga, definiraju se inicijalni uvjeti (eng. *Initial Values*). Ovdje se upisuje početna koncentracija tvari u sustavu. Ovdje se promatra raspad amonijaka u sustavu, stoga upisuje se samo molarna koncentracija amonijaka.

Na kraju, na polju Izuči (eng. *Study*), pritisne se Izračunaj (eng. *Compute*). Proces modeliranja traje nekoliko sekundi i program iscrta graf prikazan na slici (Slika 47).



Slika 47 Grafički prikaz kinetike amonijaka u programskom paketu COMSOL Multiphysics – amonijak (plava crta) i produkti (zelena)

5. Zaključak

Na temelju rezultata eksperimenata može se zaključiti kako odabrana onečišćivala podliježu razgradnji solarnom fotokatalizom. Onečišćivala korištena u vodama zbog svojih svojstava perzistentnosti pokazuju nešto manji trend razgradnje nego amonijak u struji zraka. No, dodatnom optimizacijom sustava (povećanjem vremena fotokatalitičkog pročišćavanja i približavanjem žarulja bliže fotokatalizatoru) mogu se postići još bolji rezultati.

Također, ovom metodom uspješno je uklonjeno više od 50% amonijaka iz struje zraka u sustavu bez recirkulacije i sa recirkulacijom. Stoga, upotreba reaktora sa paraboličnim zrcalima u pročišćavanju amonijaka ima dobre temelje za implementaciju istoga u konkretan izvor emisija.

Svi eksperimenti su provedeni pod intenzitetom svjetlosti koji odgovara intenzitetu Sunčeva zračenja za vrijeme zimskih mjeseci u gradu Zagrebu. Te vrijednosti iznose 167 (UVA) i 38 (UVB) mW/cm^2. Stoga, tijekom proljetnih i ljetnih mjeseci mogu se očekivati bolji rezultati pročišćavanja.

6. Literatura

[1] Tušar B.: Pročišćavanje otpadnih voda,

[2] Briški F.: Zaštita okoliša, Zagreb, Element

[3] Zakon o zaštiti okoliša, Narodne novine

[4] Zrnčević S.: Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Hrvat. vode, 24 (2016) 96, pp. 119–36,

[5] Lee J-E., Kim M-K., Lee J-Y., Lee Y-M., Zoh K-D.: Degradation kinetics and pathway of 1H-benzotriazole during UV/chlorination process, Chem. Eng. J., 359 (2019 Mar) November, pp. 1502–8, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.026

[6] 1H-Benzotriazole|C6H5N3-PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1H-Benzotriazole#section=Overview, Accessed: 26.3.2020.

[7] Ye J., Zhou P., Chen Y., Ou H., Liu J., … Li Q.: Degradation of 1H-benzotriazole using ultraviolet activating persulfate: Mechanisms, products and toxicological analysis, Chem. Eng. J., 334 August 2017, pp. 1493–501, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.101

[8] Diazepam|C16H13ClN2O-PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3016#section=Absorption-Distribution-and-Excretion, Accessed: 27.3.2020.

[9] Gupta VK., Fakhri A., Agarwal S., Bharti AK., Naji M., Tkachev AG.: Preparation and characterization of TiO2 nanofibers by hydrothermal method for removal of Benzodiazepines (Diazepam) from liquids as catalytic ozonation and adsorption processes, J. Mol. Liq., 249 (2018), pp. 1033–8, doi: 10.1016/j.molliq.2017.11.144

[10] Diclofenac|C14H11Cl2NO2-PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3033#section=Disposal-Methods, Accessed: 27.3.2020.

[11] Nesteroidni antireumatici - lijekovi koje olako uzimamo? - PLIVAzdravlje, https://www.plivazdravlje.hr/aktualno/clanak/9792/Nesteroidni-antireumatici-lijekovi-koje-olako-uzimamo.html, Accessed: 27.3.2020.

[12] Vieno N., Sillanpää M.: Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review, Environ. Int., 69 (2014), pp. 28–39, doi: 10.1016/j.envint.2014.03.021

[13] Enrofloxacin|C19H22FN3O3-PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/71188#section=MeSH-Pharmacological-Classification, Accessed: 27.3.2020.

[14] Ibuprofen|C13H18O2-PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672#section=Drug-Indication, Accessed: 27.3.2020.

[15] Tran N., Drogui P., Nguyen L., Brar SK.: Optimization of sono-electrochemical oxidation of ibuprofen in wastewater, J. Environ. Chem. Eng., 3 (2015) 4, pp. 2637–46, doi: 10.1016/j.jece.2015.05.001

[16] (2E)-1-[(6-Chloropyridin-3-yl)methyl]-N-nitroimidazolidin-2-imine| C9H10ClN5O2-PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/86287518, Accessed: 25.6.2020.

[17] Imidakloprid - Spektar djelovanja - Zaštitna sredstva | Agroklub.com, https://www.agroklub.com/zastitna-sredstva/aktivne-tvari/imidakloprid-176/, Accessed: 25.6.2020.

[18] Zakon o zaštiti zraka - Zakon.hr, https://www.zakon.hr/z/269/Zakon-o-zaštiti-zraka, Accessed: 28.3.2020.

[19] Air pollution, https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_2, Accessed: 28.3.2020.

[20] Kampa M., Castanas E.: Human health effects of air pollution, Environ. Pollut., 151 (2008 Jan) 2, pp. 362–7, doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.012

[21] Atkins P., Jones L., Laverman L.: Chemical principles, . 6th Editio.New York, W.H. Freeman and Company

[22] Filipović I., Lipanović S.: Opća i anorganska kemija, . 9.Zagreb, Školska knjiga

[23] Ammonia - Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonia, Accessed: 29.3.2020.

[24] Hađina S., Vučemilo M., Tofant A., Matković K.: Utjecaj amonijaka na okoliš i zdravlje životinja, Stočarstvo, 55 (2001) 3, pp. 187–93,

[25] Ammonia|NH3-PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ammonia#section=Use-and-Manufacturing, Accessed: 29.3.2020.

[26] Klein G., Perera P.: Eutrophication and health, Luxembourg

[27] Zakon o vodama - Zakon.hr, https://www.zakon.hr/z/124/Zakon-o-vodama, Accessed: 30.3.2020.

[28] Zagrebačke otpadne vode | Projekt Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba, http://www.zov-zagreb.hr/hr/projekti/projekt-centralnog-uredaja-za-prociscavanje-otpadnih-voda-grada-zagreba/, Accessed: 14.4.2019.

[29] Vujević D., Mikić A., Lenček S., Dogančić D., Zavrtnik S., … Anić Vučinić A.: Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda, Inženjerstvo okoliša, 1 (2014) 1, pp. 25–32,

[30] Luo Y., Guo W., Ngo HH., Nghiem LD., Hai FI., … Wang XC.: A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, Sci. Total Environ., 473–474 (2014), pp. 619–41, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065

[31] Kamińska G.: Removal of Organic Micropollutants by Grainy Bentonite-Activated Carbon Adsorbent in a Fixed Bed Column, Water, 10 (2018 Dec 6) 12, pp. 1791, doi: 10.3390/w10121791

[32] Kim M-K., Zoh K-D.: Occurrence and removals of micropollutants in water environment, Environ. Eng. Res., 21 (2016 Nov 29) 4, pp. 319–32, doi: 10.4491/eer.2016.115

[33] Registar onečišćavanja okoliša, http://roo.azo.hr/, Accessed: 31.3.2020.

[34] Air pollution control | Britannica, https://www.britannica.com/technology/air-pollution-control/Scrubbers, Accessed: 31.3.2020.

[35] Industrial Air Filtration | Products | TECA Oy, https://www.teca.fi/en/products/industrial-air-filtration, Accessed: 31.3.2020.

[36] Rao DG., Senthilkumar R., Byrne JA., Feroz S., editors: Wastewater Treatment, Advanced Processes and Technologies, CRC Press

[37] Definition of radical - Chemistry Dictionary, https://www.chemicool.com/definition/radical.html, Accessed: 10.4.2020.

[38] Cindrić I.: Fotokataliza organskih tvari primjenom titanova (IV) oksida modificiranog bojilima i pigmentima, Sveučilište u Zagrebu

[39] Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado MI., Blanco J., Gernjak W.: Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catal. Today, 147 (2009) 1, pp. 1–59, doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018

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

[41] Schneider J., Bahnemann D., Ye Y., Li Puma G., Dionysiou DD.: Photocatalysis, Schneider J, Bahnemann D, Ye J, Li Puma G, Dionysiou DD, editors. Cambridge, Royal Society of Chemistry (Energy and Environment Series).

[42] Buriak JM., Kamat P V., Schanze KS.: Best Practices for Reporting on Heterogeneous Photocatalysis, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014 Aug 13) 15, pp. 11815–6, doi: 10.1021/am504389z

[43] Chee C., Abd A., Ibrahim S., Matheswaran M., Sarav P.: Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review, In: Kumarasamy M, editor. Studies on Water Management Issues Shanghai, China, InTech p. 219–36,

[44] Herrmann J-M.: Photocatalysis, In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc. p. 1–44,

[45] Jović F., Tomašić V.: Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kem. Ind., 60 (2011) 7–8, pp. 387–403,

[46] Plodinec M.: Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostruktura, Sveučilište u Zagrebu

[47] Carp O., Huisman CL., Reller A.: Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Prog. Solid State Chem., 32 (2004) 1–2, pp. 33–177, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001

[48] Vannice MA.: Kineticts of Catalytic Reactions, Springer US

[49] Liang R., Hu A., Hatat-Fraile M., Zhou N.: Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, In p. 1–45,

[50] Grčić I., Papić S., Brnardić I.: Photocatalytic Activity of TiO2 Thin Films: Kinetic and Efficiency Study, Int. J. Chem. React. Eng., 16 (2018 Jan 26) 1 doi: 10.1515/ijcre-2016-0153

[51] M. S. A., A. A J., C. N. C. H., C. R M., T. J. S., … H. U. H.: A Contemporary Assessment on Composite Titania onto Graphitic Carbon Nitride-Based Catalyst as Photocatalyst, J. Energy Saf. Technol., 2 (2019 Jun 24) 1 doi: 10.11113/jest.v2n1.39

[52] Belver C., Bedia J., Gómez-Avilés A., Peñas-Garzón M., Rodriguez JJ.: Semiconductor Photocatalysis for Water Purification, In: Nanoscale Materials in Water Purification Elsevier p. 581–651,

[53] Despotović V.: Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u

vodenoj sredini, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

[54] Grčić I., Li Puma G.: Six-flux absorption-scattering models for photocatalysis under wide-spectrum irradiation sources in annular and flat reactors using catalysts with different optical properties, Appl. Catal. B Environ., 211 (2017), pp. 222–34, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.014

[55] Čižmar T., Panžić I., Salamon K., Grčić I., Radetić L., … Gajović A.: Low-Cost Synthesis of Cu-Modified Immobilized Nanoporous TiO2 for Photocatalytic Degradation of 1H-Benzotriazole, Catalysts, 10 (2019 Dec 21) 1, pp. 19, doi: 10.3390/catal10010019

[56] Pichat P.: Photocatalysis and Water Purification, Pichat P, editor. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

[57] Li Puma G., Brucato A.: Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption-scattering models, Catal. Today, 122 (2007) 1–2, pp. 78–90, doi: 10.1016/j.cattod.2007.01.027

[58] BioSurface Technologies - Biofilm Reactors and Flow Cells, https://biofilms.biz/, Accessed: 17.5.2020.

[59] Plataforma Solar de Almería - Solar Treatment of Water Unit, http://www.psa.es/en/areas/tsa/documentos/others.php, Accessed: 27.5.2020.

[60] Šimunković K.: Dizajn pilot reaktora optimalne geometrije za solarnu fotokatalizu u zaštiti voda i zraka, Sveučilište u Zagrebu

[61] Nalwanga R., Quilty B., Muyanja C., Fernandez-Ibañez P., McGuigan KG.: Evaluation of solar disinfection of E. coli under Sub-Saharan field conditions using a 25L borosilicate glass batch reactor fitted with a compound parabolic collector, Sol. Energy, 100 (2014 Feb), pp. 195–202, doi: 10.1016/j.solener.2013.12.011

[62] (No Title), http://www.idaea.csic.es/innova-med/agadir lectures/Fernandez.pdf, Accessed: 29.5.2020.

[63] Herrmann J-M.: Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today, 53 (1999 Oct) 1, pp. 115–29, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8

[64] COMSOL Multiphysics® v. 5.4 Reference Manual, Stockholm, Sweden

Popis slika

Slika 1 Molekula 1H-benzotriazola [6] 3
Slika 2 Molekula diazepama [8] 3
Slika 3 Molekula diklofenaka [10] 4
Slika 4 Molekula enrofloksacina [13] 5
Slika 5 Molekula ibuprofena [14] 5
Slika 6 Molekula imidakloprida [16] 6
Slika 7 3D model molekule amonijaka [23] 7
Slika 8 Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba [28] 8
Slika 9 Primjer konvencionalnog uređaja za pročišćavanje zraka u industriji [35] 10
Slika 10 Shematski prikaz naprednih oksidacijskih procesa [38] 11
Slika 11 Energijski dijagram titanova dioksida [44] 12
Slika 12 Gornji model: Langmuir-Hinshelwood – dvije molekule se adsorbiraju na površinu te međusobno reagiraju tvoreći produkt koji se desorbira; Donji model: Eley-Rideal – molekula se adsorbira na površinu dok druga molekula reagira s adsorbiranom do nastanka produkta [49] 15
Slika 13 Utjecaj katalizatora na brzinu kemijske reakcije, gdje su E_a energija aktiviranja nekatalizirane reakcije a E'_a energija aktiviranja katalizirane reakcije [22] 16
Slika 14 Kristalne strukture titanova (IV) oksida [51] 17
Slika 15 Apsorpcijski spektar TiO2 u usporedbi sa Sunčevim spektrom [39] 18
Slika 16 Suspenzija TiO_2 19
Slika 17 TiO_2 nanocjevčice 20
Slika 18 „CPC – SODIS“ fotoreaktor [61] 21
Slika 19 "FITOSOL" fotoreaktor [62] 21
Slika 20 Grafički prikaz utjecaja fizikalnih parametara na brzinu reakcije r: (A) masa katalizatora, (B) valna duljina, (C) početna koncentracija, (D) temperatura [63] 24
Slika 21 Sučelje programskog paketa COMSOL Multiphysics 25
Slika 22 (A) Originalna mreža s nanesenim TiO_2; (B) SEM slika mreže s nanesenim TiO_2 27
Slika 23 Izrezani fotokatalizator korišten u CPC reaktoru 27
Slika 24 (A) CPC reaktor u položaju provođenja eksperimenata ispod UV žarulja; (B) prikaz CPC reaktora 28
Slika 25 Slika i shematski prikaz korištenih lampi 28

Slika 26 Spektar srednje žarulje korištene u eksperimentu 29
Slika 27 Eksperimentalni postav pročišćavanja vodene otopine metilenskog modrila fotokatalizom 29
Slika 28 Eksperimentalni postav fotokatalitičke oksidacije amonijaka – bez recirkulacije plina u sustavu 30
Slika 29 Eksperimentalni postav fotokatalitičke oksidacije amonijaka – sa recirkulacijom plina u sustavu 30
Slika 30 Prijenosni spektrofotometar Ocean Optics USB2000+ 31
Slika 31 Spektrofotometar HACH LANGE DR5000 31
Slika 32 Uređaj za mjerenje plinova Geotech GA5000 33
Slika 33 Rezultati razgradnje metilenskog modrila 34
Slika 34 Otopina metilenskog modrila u CPC reaktoru: na početku pročišćavanja (A) i nakon 30 minuta (B) 35
Slika 35 Grafički prikaz razgradnje 1H-benzotriazola fotokatalizom 35
Slika 36 Grafički prikaz razgradnje diazepama fotokatalizom 36
Slika 37 Grafički prikaz razgradnje diklofenaka fotokatalizom 36
Slika 38 Grafički prikaz razgradnje enrofloksacina fotokatalizom 37
Slika 39 Grafički prikaz razgradnje ibuprofena fotokatalizom 37
Slika 40 Grafički prikaz razgradnje imidakloprida fotokatalizom 38
Slika 41 Konstante brzine razgradnje za pojedina onečišćivala 38
Slika 42 Grafički prikaz vrijednosti koncentracija amonijaka u eksperimentima sa UV zračenjem (A) i u mraku (B) 39
Slika 43 Grafički prikaz vrijednosti koncentracija amonijaka u eksperimentima sa fotokatalizatorom (C) i bez fotokatalizatora (D) 40
Slika 44 Koncentracija amonijaka u mjernoj komori (A) i na ulazu u ispiralicu (B) 41
Slika 45 Kinetika razgradnje amonijaka fotokatalizom - u sustavu bez recirkulacije (crno) i u sustavu sa recirkulacijom (crveno) 41
Slika 46 Grafički prikaz simulacije fluida kroz CPC reaktor – sa vodom (lijevo) i sa zrakom (desno) 42
Slika 47 Grafički prikaz kinetike amonijaka u programskom paketu COMSOL Multiphysics – amonijak (plava crta) i produkti (zelena) 43

Popis tablica

Tablica 1 Primjeri pojedinih onečišćivala 7
Tablica 2 Širina zabranjene zone za pripadni poluvodič [45] 16