

# Fotokatalitički reaktori u obradi otpadnih voda - izvedbe reaktora i ključni procesni parametri

---

**Topalović, Lana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:334838>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lana Topalović

**Fotokatalitički reaktori u obradi otpadnih voda - izvedbe reaktora  
i ključni procesni parametri**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, rujan 2019.

Rad je izrađen u okviru projekta *Identifikacija fotokatalitičkih i katalitičkih procesa za obradu otpadnih voda i otpadnih plinova, IN PhotoCat* (IP-2018-01-8669) financiranog sredstvima Hrvatske zaklade za znanost (voditeljica projekta: prof. dr. sc. Vesna Tomašić).

# **Fotokatalitički reaktori u obradi otpadnih voda - izvedbe reaktora i ključni procesni parametri**

**Lana Topalović**

## **Sažetak**

Pročišćavanje otpadnih voda moguće je provesti različitim metodama i procesima: mehaničkim uklanjanjem onečišćenja, fizikalnim, biološkim i kemijskim metodama. Fotokatalitička razgradnja je proces koji se ubraja u kemijske metode pročišćavanja otpadnih voda, a provodi se upotrebom fotokatalizatora od kojih su najčešće korišteni metalni oksidi ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ...). U ovom radu dan je literaturni pregled istraživanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje onečišćenja, farmaceutika, pesticida i insekticida. Također su prikazane i različite izvedbe fotokatalitičkih reaktora te procesni parametri koje je potrebno zadovoljiti prilikom fotokatalitičke razgradnje u odgovarajućem fotoreaktoru. Fotokatalitički procesi pokazali su se kao potencijalno rješenje i vrlo učinkovita tehnologija za smanjenje koncentracije onečišćivala i mikroonečišćivala otpadnih voda.

**Ključne riječi:** fotokatalitička razgradnja, fotokatalizator, otpadne vode, napredni oksidacijski procesi, fotokatalitički reaktor

# **Photocatalytic reactors in wastewater treatment - reactor performance and key process parameters**

**Lana Topalović**

## **Summary**

Wastewater treatment can be carried out by various methods and processes: mechanical removal of pollution by physical, biological and chemical methods. Photocatalytic degradation is a process that is part of chemical waste water purification methods and is carried out by using photocatalysts, most commonly used metal oxides (TiO<sub>2</sub>, ZnO ...). This paper presents a literature review of the efficacy of photocatalytic degradation of contaminants, pharmaceuticals, pesticides and insecticides. Different performances of photocatalytic reactors and the process parameters to be satisfied during photocatalytic degradation in the appropriate photoreactor are also shown. Photocatalytic processes have proved to be a potential solution and highly efficient technologies for reducing pollutant concentrations and wastewater micro-pollutants.

**Keywords:** photocatalytic degradation, photocatalyst, waste water, advanced oxidation processes, photocatalytic reactor

# Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Otpadne vode .....	2
2.1. Farmaceutici u otpadnim vodama .....	3
2.2. Pesticidi u otpadnim vodama .....	4
2.3. Insekticidi u otpadnim vodama .....	5
3. Metode obrade otpadnih voda .....	6
3.1. Napredni oksidacijski procesi .....	8
4. Fotokataliza .....	17
4.1. Heterogena fotokataliza .....	18
4.2. Fotokatalizatori .....	19
4.3. Fotokatalitička razgradnja uz $\text{TiO}_2$ .....	20
5. Procesni parametri kinetike fotokatalitičke razgradnje .....	22
6. Izvedbe fotokatalitičkih reaktora .....	25
7. Zaključak .....	33
8. Literatura .....	34
9. Životopis .....	39

# 1. Uvod

Modernizacija industrijske proizvodnje, a tako i potrebe u svakodnevnom životu dovele su do globalnog problema onečišćenja okoliša, pogotovo vodenih sustava. Najčešći izvori onečišćenja vode su industrijske otpadne vode (kemijska industrija), odlagališta otpada, primjena agrotehničkih kemijskih sredstava, onečišćeni površinski vodotok, prerada i skladištenje nafte, ispuštanje otpadnih voda u podzemlje te odlaganje opasnog industrijskog otpada.

U današnje vrijeme cilj je što više smanjiti organsko onečišćenje u vodama i okolišu. Kada kod obrade otpadnih voda nisu učinkovite samo postojeće biološke, fizikalne i kemijske metode radi se na razvoju fotokatalitičkih procesa koji uz prisutstvo katalizatora značajno ili potpuno smanjuju organska onečišćenja iz vodenih sustava. Najčešće upotrebljavani fotokatalizatori u te svrhe su cinkov oksid (ZnO) i titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>).

TiO<sub>2</sub> fotokatalizator može se koristiti u vodenoj suspenziji ili imobiliziran na čvrste nosače. U obliku suspenzije dobiva veću važnost u području naprednih oksidacijskih procesa koji se koriste za razgradnju toksičnih spojeva jer je kemijski inertan, stabilan, ima jaku oksidacijsku moć i veliku aktivnu površinu dostupnu za redoks reakcije.

U napredne oksidacijske procese spadaju ultraljubičasto(UV) zračenje, ozonacija, UV/O<sub>3</sub> proces te homogena i heterogena katalitička ozonacija. Ti procesi su značajni kod obrade otpadnih voda jer stvaraju visoko reaktivne hidroksilne radikale koji mogu oksidirati bilo koji spoj prisutan u vodi [1].

Cilj ovog rada je dati pregled fotokatalitičke razgradnje otpadnih voda uz prikaz različitih vrsta fotokatalizatora i fotoreaktora s obzirom na smještaj fotokatalizatora u reaktoru, prolaz reakcijske smjese kroz reaktor te smještaj izvora zračenja unutar ili izvan reaktora, a izbor odgovarajuće konfiguracije zavisi o reakcijskom sustavu na koji se primjenjuje.

## 2. Otpadne vode

Voda je kemijski spoj koji se sastoji od dva atoma vodika i jednog atoma kisika te je jedan od osnovnih uvjeta života [2]. Vrlo je neravnomjerno raspodijeljena, a izvori pitke vode ograničene su primjene. Općenito vodene resurse dijelimo na površinske (rijeke, jezera, mora) i podzemne vode (plitki i duboki vodonosnici) [3]. Površinske vode lako su dostupni izvori vode za ljudsku konzumaciju i korištenje te su samim time i najviše podvrgnute onečišćenju.

Voda se smatra onečišćenom kada dođe do promjene u njezinoj kvaliteti ili sastavu, bilo prirodnim putem ili kao rezultat ljudske aktivnosti. Takvim utjecajima ona postaje manje pogodnom za piće, korištenje u kućanstvima, poljoprivredi, industriji, za rekreaciju i razne druge primjene. Većina oblika onečišćenja vode ima izravan utjecaj na ljudsko zdravlje, ekosustave i socioekonomski razvitak u cjelini [4,5].

Budući da je voda vezana izravno ili neizravno uz sve segmente ljudskog života, može se reći da sve ljudske djelatnosti prati manji ili veći nastanak otpadnih voda. Prema tome se otpadne vode dijele prema podrijetlu na komunalne i industrijske, a prema onečišćenosti na slabo, srednje i jako onečišćene vode [3].

Izvori onečišćenja voda se mogu podijeliti na [6]:

- 1.) Točkasti izvori onečišćenja: koncentrirano onečišćenje, a mogući izvori onečišćenja su uređaji za pročišćavanje voda naselja ili industrijskih pogona koji se mogu svesti na jednu točku ispuštanja,
- 2.) Raspršeni izvor onečišćenja: difuzno onečišćenje gdje je onečišćenje raspršeno u većem području, (npr. onečišćenja sa prometne infrastrukture ili poljoprivrednih površina),
- 3.) Izvanredni izvori onečišćenja: nastaju nepovoljnim hidrometeorološkim prilikama,
- 4.) Ostali izvori onečišćenja: odlagališta otpada (procjedne vode), cjevovodi i plinovodi te skladišta opasnih tvari.

Mikroonečišćenja su tvari koje predstavljaju potencijalnu prijetnju ekosustavu, a vodenim okolišima se nalaze u  $\mu\text{g/L}$ . U vode najčešće dospijevaju putem industrijskih izljevova otpadnih voda, te urbanih i slučajnih izljevova. U mikroonečišćenja spadaju različiti spojevi kao što su farmaceutici, pesticidi, poliklorirani bifenili, perfluorirani spojevi, proizvodi za osobnu njegu, policiklički aromatski ugljikovodici, vatrostalni proizvodi, insekticidi, itd. [7].



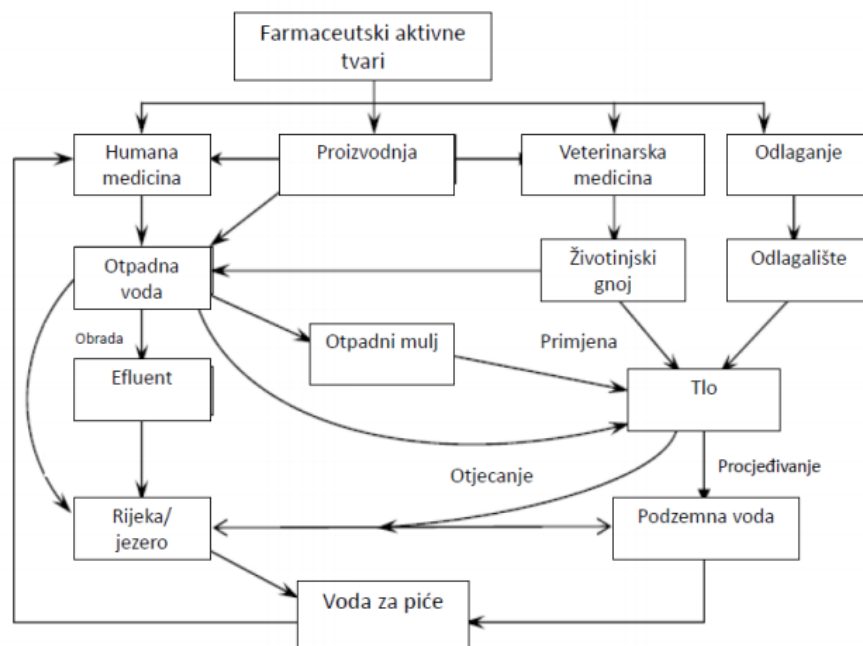
## 2.1. Farmaceutici u otpadnim vodama

Lijekovi ili farmaceutici su tvari ili smjese tvari koje u određenim količinama i u određenim uvjetima služe za sprječavanje, ublažavanje i liječenje bolesti u ljudskom ili životinjskom tijelu. Osnovna podjela farmaceutika je na prirodne, polusintetske i sintetske.

Negativna posljedica korištenja farmaceutika je njihova prisutnost u okolišu, odnosno zagađenje okoliša. Ovisno o njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima mogu se vezati na tlo i sediment ili razgraditi abiotičkim (hidroliza i fotoliza) ili biotičkim (biološka razgradnja bakterijama i gljivicama) putem.

Farmaceutici pripadaju novoj skupini zagađivala, mikrozagađivala, koji se svakodnevno koriste. U svijetu postoji oko 4000 farmaceutski aktivnih tvari koje imaju različitu primjenu, a njihova godišnja potrošnja iznosi više od 100000 tona [8].

Nakon primjene farmaceutika kod ljudi ili životinja, dio farmaceutika u organizmu prolazi kroz različite metaboličke procese pri čemu nastaju metaboliti koji su često polarniji od polaznog farmaceutika. Zbog toga su topljivi u vodi te lako dopijevaju u komunalne otpadne vode. Na slici 1. prikazani su mogući izvori ulaska farmaceutika u okoliš [9].



Slika 1. Mogući putovi ulaska farmaceutika u okoliš

Koncentracija nekog farmaceutika ili metabolita u pojedinom dijelu ekosustava ovisi o njegovoj postojanosti, odnosno otpornosti razgradnji (hidroliza, fotoliza, oksidacija, redukcija ili mikrobiološka razgradnja) te afinitetu vezanja na krute čestice. Neki farmaceutici akumuliraju se u tlu i sedimentima, a topljive tvari se transportiraju u površinske i podzemne

vode gdje dolazi do daljnje razgradnje. Farmaceutici se mogu ispuštati u okoliš i putem životinjskih izlučevina te tako završavaju u gnojivima koja se koriste za gnojenje poljoprivrednih površina. Uporabom takvih gnojiva koja sadrže farmaceutike, oni izravno ulaze u tlo te tako mogu dospjeti u podzemne i površinske te pitke vode. Farmaceutici dopijevaju u okoliš i korištenjem u akvakulturi, kao dodatci prehrani, čime se direktno unose u vodu [9].

Farmaceutici u okolišu podliježu razgradnji zbog abiotičkih i biotičkih procesa. U abiotičke procese razgradnje spadaju procesi hidrolize i fotolize, dok u biotičku razgradnju spada razgradnja farmaceutika gljivicama i bakterijama [10]. Pojam fotokataliza u početku je predstavljao ukupnost pojava vezanih uz fotokemiju i katalizu, no s vremenom je interes za prirodnu fotosintezu i kemijske metode pretvorbe sunčeve energije postajao sve veći, što je olakšalo razumijevanje i razlikovanje pojmova fotokemije i katalize te konačno dovelo do njihova proučavanja u različitim područjima kemije [11].

Farmaceutik je podložan fotolitičkoj razgradnji ako apsorbira svjetlost, prema tome za fotolizu je značajno sunčevo zračenje koje kroz atmosferu dopiye do Zemljine površine koja će biti obasjana ovisno o godišnjem dobu i duljini trajanja dana i noći. Tijekom ljeta je jače Sunčevo zračenje i duže je trajanje dana te će zbog toga Sunčeve zrake jače obasjavati površinu Zemlje što znači da će se razgradnja farmaceutika odvijati brže [12].

Farmaceutici koji podliježu fotolitičkoj razgradnji su najčešće spojevi koji sadrže aromatske prstene,  $\pi$ -konjugirane sustave, heteroatome i druge funkcijske kromoforne skupine koje mogu apsorbirati Sunčevo zračenje. Dakle, razgradnja molekula prilikom njihovog osvjetljavanja uzrokovana je apsorpcijom UV zračenja te kvantnim iskorištenjem određene molekulske vrste. Apsorpcija UV zračenja izražena je kao molarni ekscitacijski koeficijent, koji pokazuje koliko određena kemijska vrsta apsorbira svjetlost pri valnoj duljini koja se koristi za njegovu razgradnju. U bitne čimbenike za učinkovitost uklanjanja farmaceutika iz okoliša ubrajaju se količina i vrsta UV zračenja i kontaktno vrijeme. S obzirom da brojni farmaceutici ne apsorbiraju Sunčevo zračenje pa zato nisu podložni fotolitičkoj razgradnji, potrebno je ispitati mogućnosti njihove fotokatalitičke razgradnje [12].

## **2.2. Pesticidi u otpadnim vodama**

Pesticidi su proizvodi kemijskog ili biološkog podrijetla koji se koriste za zaštitu ekonomski značajnih biljaka i životinja od korova, bolesti, štetnih insekata, grinja i drugih štetnih organizama da bi se izbjeglo smanjenje prinosa i kvalitete proizvedene hrane.

Prema namjeni, pesticide možemo podijeliti na [13]:

- 1.) Akaricide – sredstva za suzbijanje štetnih grinja,
- 2.) Algicide – sredstva za suzbijanje algi,
- 3.) Avicide – sredstva za suzbijanje ptica,
- 4.) Baktericide – sredstva za suzbijanje bakterija,
- 5.) Fungicide – sredstva za suzbijanje gljiva,
- 6.) Herbicide – sredstva za suzbijanje korova,
- 7.) Insekticide – sredstva za suzbijanje štetnih insekata,
- 8.) Limacide – sredstva za suzbijanje puževa,
- 9.) Nematocide – sredstva za suzbijanje štetnih nematoda,
- 10.) Okvašivače – sredstva za poboljšanje kvašljivosti i ljepljivosti,
- 11.) Rodenticide – sredstva za suzbijanje štetnih glodara,
- 12.) Repelente – sredstva za odbijanje divljači,
- 13.) Regulatori rasta – sredstva za regulaciju rasta biljaka.

Nakon primjene, pesticidi lako dospijevaju u podzemne i površinske vode jer se teško adsorbiraju na čestice tla. U vodama su relativno postojani, pa predstavljaju zdravstveni rizik za ljude i životinje. Zagađenje vode pesticidima, njihovim metabolitima i razgradnim produktima jedan je od većih izazova u zaštiti i održivosti okoliša.

Smanjena i odgovorna upotreba pesticida temelji su održive poljoprivrede i ideje održivog razvoja [13].

### **2.3. Insekticidi u otpadnim vodama**

Insekticidi su proizvodi koji se koriste za suzbijanje štetnih insekata koji se hrane biljkama u uzgoju. Cilj primjene insekticida je spriječiti daljnje hranjenje insekata na kulturi, prekidom jedne od životnih funkcija insekata, što rezultira ugibanjem nametnika [14]. Prema načinu djelovanja insekticide dijelimo na nesistemične i sistemične.

Nesistemični insekticidi djeluju na insekte kad su s njima u kontaktu, a neki djeluju želučano tek kada se hranom unesu u organizam insekata. Malo insekticida djeluje dubinski svojim parama, tzv. fumigantno djelovanje. Sistemični insekticidi su namijenjeni prvenstveno za suzbijanje insekata koji sišu biljne sokove, ali učinkovito suzbijaju i neke insekte koji se hrane grizenjem. Sistemici se primjenjuju folijarno i tretiranjem tla, pa ulazeći u biljne sokove mogu zaštititi i nadzemne organe biljke od napada štetnika. Neki sistemični insekticidi imaju i kontaktno djelovanje pa suzbijaju više vrsta štetnika. Insekticidi, kao i farmaceutici i pesticidi, nakon primjene lako dospijevaju u podzemne i površinske vode [15].

### 3. Metode obrade otpadnih voda

Procesima pročišćavanja voda pridaje se velika pažnja jer je nužno onečišćene vode adekvatno obraditi prije ispuštanja u vodotoke.

Razni pokazatelji koji nam ukazuju na količinu onečišćenja koja je prisutna u otpadnim vodama su temperatura i boja otpadne vode, mutnoća, taloženje tvari, električna provodnost, biokemijska (BPK) i kemijska (KPK) potrošnja kisika, pH otopine itd. [16].

Metode pročišćavanja otpadnih voda mogu se podijeliti na [17,18,19]:

#### 1.) Biološke metode:

Biološke metode obrade otpadnih voda imaju široku primjenu. Temelje se na aktivnosti mikroorganizama pri čemu se tvari prisutne u otpadnoj vodi troše za rast stanične biomase i prvenstveno se upotrebljavaju za obradu komunalnih otpadnih voda. Biološke metode mogu se podijeliti na aerobne i anaerobne procese.

Aerobni procesi mogu se podijeliti na procese s aktivnim muljem, biološkim filtrom, aerirane lagune i konstruirana močvarna staništa. Najčešći aerobni proces je postupak s aktivnim muljem koji se sastoji od bakterija, protozoa, algi, kvasaca i metazoa povezanih sa suspendiranim česticama u flokule. U reaktorima mikroorganizmi mogu biti suspendirani u otpadnoj vodi ili pričvršćeni na podlogu.

U anaerobne procese spadaju anaerobno kiselo vrenje i metanska razgradnja. Anaerobni procesi nastaju kad u vodi nema otopljenog kisika. U prvoj fazi (hidroliza) bakterije kiselog vrenja razgrađuju organsku tvar do organskih kiselina koje se koriste za metanske bakterije u drugoj (metanskoj) fazi razgradnje. Prilikom anaerobnih procesa nastaje mnogo manje novih stanica (mikroorganizama) nego tokom aerobnih.

Najveća prednost bioloških procesa obrade je njihova ekonomska prihvatljivost jer zahtijevaju jednostavnu procesnu opremu. Iako ove metode imaju široku primjenu, često nisu prikladne za obradu industrijskih otpadnih voda jer su u industrijskim otpadnim vodama često prisutni organski kemijski spojevi koje mikroorganizmi nisu u mogućnosti učinkovito razgraditi kao i zbog malih brzina reakcija biološke razgradnje istih zbog čega proces obrade može biti dugotrajan.

## 2.) Fizikalne metode:

Fizikalne metode obrade služe za uklanjanje grubih, plutajućih, suspendiranih i otopljenih tvari iz vode. Metode uključuju rešetanje, ujednačavanje, miješanje, taloženje, flotaciju, koagulaciju, flokulaciju, filtraciju, adsorpciju itd. Predstavljaju prelazak onečišćenja iz jednog medija u drugi.

Najčešće korištena je koagulacija/flokulacija koja može biti vrlo djelotvorna. Koagulacijom i flokulacijom se uklanjaju koloidne disperzije ili otopine koje su prisutne u vodi i uzrokuju замуćenje i obojenje te se zbog svoje veličine ne mogu taložiti pod utjecajem gravitacije. Njezin nedostatak je da za obradu zahtjeva velike količine nastalog sekundarnog otpada (mulja) što znatno poskupljuje proces obrade.

Drugi vrlo učinkovit proces obrade je adsorpcija na aktivnom ugljenu ili nekim drugim adsorbensima. Adsorpcija je fizikalni proces pri kojem se tvari iz jedne faze adsorbiraju na površinu ili unutrašnjost druge faze. Pri tome se koriste adsorbensi, porozne čestice velike specifične aktivne površine (aktivni ugljen, zeoliti, silikagel). Adsorpcija se objašnjava djelovanjem privlačnih sila između adsorbensa i tvari u otopini koja se adsorbira. U većini slučajeva adsorpcija kao metoda obrade je ekonomski neprihvatljiva jer za proces potrebna velika količina adsorbensa.

## 3.) Kemijske metode:

Kemijske metode obrade otpadnih voda obuhvaćaju procese oksidacije i redukcije. Te metode imaju ograničenu primjenu jer njenom upotrebom često nastaju štetni spojevi, produkti koji su često toksične tvari, a također primjenu ograničava i cijena potrebnih kemikalija za obradu voda.

Najzastupljenija kemijska metoda obrade otpadnih voda u prošlosti je bila oksidacija klorom na čijem primjeru možemo vidjeti nastanak mnogo toksičnijih spojeva od onih koji su se primarno željeli obraditi, npr. razni toksični klorirani ugljikovodici. Klor je kao dobro i jeftino oksidacijsko sredstvo pronašao svoju primjenu u obradi otpadnih voda, no zbog svoje selektivnosti nije pogodan za upotrebu kao oksidans u ovom tipu obrade otpadnih voda.

Osim klora, u obradi otpadnih voda mnogo se koristio i kalij permanganat koji je vrlo učinkovit oksidans ali je ograničavajuće primjene zbog visoke cijene i nastanka manganovog oksida koji se taloži po procesnoj opremi te se na kraju obrade mora uklanjati.

Obrada kisikom zahtjeva provođenje procesa pri visokom tlaku i temperaturi što također spada u ograničavajuću primjenu zbog dodatnih ulaganja u proces obrade i procesnu opremu.

Vodikov peroksid se može koristiti kao oksidans samostalno ili uz prisutnost katalizatora, dok je ozon također jak oksidans ali je selektivniji pa su reakcije oksidacije onečišćenja u otpadnim vodama u tom slučaju veoma spore.

Otpadne vode koje se ne mogu obraditi procesima oksidacije i redukcije do željenog stupnja čistoće obrađuju se naprednim oksidacijskim procesima.

#### 4.) Kombinacija pojedinih metoda:

Ovisno o zahtjevima pri obradi otpadnih voda moguća je i kombinacija pojedinih metoda. Izbor metode obrade otpadnih voda ovisi o ekonomskim čimbenicima, koncentraciji onečišćenja u otpadnoj vodi, volumenu otpadne vode koju je potrebno obraditi i o stupnju pročišćavanja kojeg želimo postići.

Osim spomenutih metoda obrade otpadnih voda, u današnje vrijeme se u tu svrhu značajno koriste i napredni oksidacijski procesi.

### 3.1. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (eng. Advanced Oxidation Process - AOP) objedinjuju skup kemijskih procesa koji su razvijeni istraživanjem na području kemijske obrade otpadnih voda. Definirani su kao procesi koji stvaraju molekule kratkog vremena poluraspada, prvenstveno visoko reaktivne hidroksilne radikale. Te reaktivne vrste su najjači oksidansi koji se mogu primijeniti u vodi i oksidirati bilo koji spoj prisutan u vodi [20,21]. Hidroksilni radikali nastaju uz pomoć jednog ili više oksidacijskih sredstva (npr. ozon, vodikov peroksid, kisik) i/ili izvora energije (ultraljubičasto zračenje) ili katalizatora ( $\text{TiO}_2$ ) [22].

Napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti na:

#### 1.) AOP potpomognut ultraljubičastim zračenjem:

Ultraljubičasto zračenje spada u elektromagnetsko zračenje valnih duljina između rendgenskog zračenja i vidljive svjetlosti, koje iznose od 100 do 400 nm dok energija fotona iznosi od 3 eV do 124 eV [23]. Ultraljubičasto zračenje dijeli se na UV-A (400-315 nm) ili dugovalno (crno svjetlo), UV-B (315-280 nm) ili srednjevalno i UV-C (< 280 nm) ili kratko valno [24]. Na sobnoj temperaturi većina molekula se nalazi u nepobuđenom stanju, a dok se molekula pobudi UV zračenjem, prelazi u pobuđeno stanje, tj. stanje više energije. Razlika energija između osnovnog i pobuđenog stanja ovisi o apsorbiranoj energiji  $h\nu$ , gdje  $\nu$  označava

frekvenciju apsorbiranog zračenja, a  $h$  Planckovu konstantu. Molekula se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko (1 - 8 s), nakon čega se vraća u nepobuđeno stanje jednim od mehanizama (fluorescencija, fosforescencija...) ili se razgrađuje, što onda rezultira fotokemijskom reakcijom. U fotokemijskim ili fotokatalitičkim naprednim oksidacijskim procesima nastaju •OH radikali djelovanjem UV zračenja i dodanih oksidansa i/ili katalizatora [25].

Sve više se istražuje područje naprednih oksidacijskih UV-procesa, s ili bez dodatka oksidansa ili katalizatora, kao učinkovitih metoda za obradu otpadnih voda. Za obradu otpadnih voda najčešće se koristi UV-C zračenje. UV-C zračenje provodi se najčešće na valnoj duljini od 254nm koja se postiže niskotlačnom živinom lampom. Unutrašnjost svjetiljke ispunjena je mješavinom žive i inertnog plina (najčešće argona) pod niskim tlakom. Inertni plin služi da potakne i održi pražnjenje te da potakne pobudu atoma žive. Sudarom visokoenergetskih atoma argona i atoma žive dolazi do prijenosa energije, a atomi žive prelaze u pobuđeno stanje. Nakon prijelaza atoma žive u pobuđeno stanje, vraćaju se u niže energetske stanje emitirajući uglavnom zračenje valnih duljina 253,7nm [24]. UV zračenje uvijek se koristi u kombinaciji s drugim naprednim oksidacijskim procesima jer sam UV proces ima niz ograničenja:

- 1.) Vodena otopina mora biti tretirana na način da transmisija UV svjetla bude što veća,
- 2.) Inhibicija reakcija razgradnje organskog onečišćivala događa se ukoliko prekoračimo optimalnu količinu hidroksil radikala,
- 3.) UV zračenje ne podržava prisutnost teških metala i uljnog onečišćenja,
- 4.) Ukoliko se kombiniraju različite metode uz samo UV zračenje onda se produljuje trajanje reakcije
- 5.) Veća je potrošnja energije u odnosu na ostale napredne oksidacijske procese [25].

UV zračenje je povoljna metoda za dezinfekciju vode te pročišćavanje otpadnih voda. Proces funkcionira na način da ultraljubičasto zračenje uzrokuje fotokemijske promjene u stanici odnosno oštećuje DNA ili RNA stanice mikroorganizma. Učinak zračenja je njihovo inaktiviranje. To znači da mikroorganizmi preživljavaju proces, no zračenje utječe na stanicu tako da joj onemogućuju daljnju reprodukciju odnosno razmnožavanje uslijed čega populacija tih organizama izumire. Radijacija odnosno zračenje treba biti od 245 do 285 nm kako bi se postiglo oštećenje DNA ili RNA stanice mikroorganizma [26].

## 2.) Ozonacija:

Ozon ( $O_3$ ) je alotropska modifikacija kisika čija se molekula sastoji od 3 atoma kisika. To je plin jakog mirisa, blijedo plave boje. Slabo je topljiv u vodi, dok je u nepolarnim otapalima dobro topljiv. U velikim koncentracijama je vrlo nestabilan, a u atmosferi se nalazi u vrlo malim količinama (maksimalne koncentracije ne prelaze 0,001 %) [27].

Ozon je glavna komponenta u brojnim oksidacijskim procesima obuhvaćenim pojmom ozonacija. Uporaba ozona kod obrade gradskih voda i za dezinfekciju izvora pitke vode počela je prije stotinjak godina u Francuskoj, a do danas se uporaba ozona u te svrhe proširila i u postrojenja ostalih europskih zemalja i u ostatku svijeta. Neka postrojenja koriste ozon kao primarno ili jedino dezinfekcijsko sredstvo, dok ga druga pak koriste kao oksidans u kontroli flore, mirisa i boje vode te za smanjenje sadržaja mangana i željeza u vodi za piće [28].

Glavni razlog povećanju primjene ozona kao dezinfekcijskog sredstva je nastojanje za smanjenje korištenja klora u obradi vode zbog nastajanja štetnih organokloriranih nusprodukata opasnih za ljudsko zdravlje.

Ozonacija se pokazala kao učinkovita alternativa dezinfekciji s klorom jer oksidacijom organskih tvari s ozonom nastaje manje toksičnih i mutagenih nusprodukata [27].

Jedinstvena značajka ozona je njegova razgradnja u hidrosilne radikale koji su najjači oksidansi u vodi. Stabilnost ozona u velikoj mjeri ovisi o mediju, pH, te vrsti i sadržaju prirodne organske tvari [29].

Ozon je poznat kao vrlo reaktivan reagens, bilo u kapljevitoj bilo u plinskoj fazi. Njegova visoka reaktivnost proizlazi iz njegove elektronske konfiguracije, može se nalaziti u četiri različite rezonantne molekulske strukture, koje mu omogućuju da se ponaša kao elektrofilni, dipolarni ili nukleofilni agens. Zahvaljujući svojoj reaktivnosti, molekula ozona je sposobna reagirati s organskim spojevima putem dva različita mehanizma, izravnim i neizravnim [30].

Izravni mehanizam uključuje reakcije organskih spojeva s molekularnim ozonom kad se reakcija odvija u kiselom pH području. Glavne reakcije koje su uključene u ovaj direktni mehanizam oksidacije organskih tvari ozonom su reakcije adicije na nezasićeni dio molekule ugljikovodika i prijenos elektrona što je prikazano reakcijom:

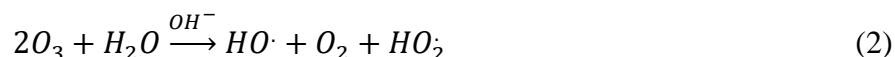


Tako visoki oksidacijski potencijal omogućuje ozonu sposobnost oksidacije ne samo mnogih organskih, nego i anorganskih tvari.

Indirektni mehanizam razgradnje organskih tvari ozonom odvija se u alkalnom pH području kapljevitoj medija. Najvažniju ulogu imaju reakcije slobodnih radikala (posebno hidrosilnih



radikala) s organskim spojevima. Takvi slobodni radikali nastaju razgradnjom ozona uslijed reakcije s hidroksilnim ionom, odnosno perhidroksilnim ionom. Mehanizam raspada ozona u kapljevitom mediju značajno ovisi o prisutnosti spojeva koji ga mogu potaknuti, ubrzati ili usporiti. Slobodni radikali nastaju lančanim reakcijama koje uključuju inicijaciju, propagaciju i kidanje lanca [31]:



Uz mnoge prednosti upotrebe ozona u obradi otpadnih voda, prisutni su i nedostaci [32]:

- 1.) selektivnost molekularnog ozona prema različitim onečišćenjima,
- 2.) stvaranje kancerogenih bromata za vrijeme ozonacije voda koje sadrže bromide,
- 3.) relativno mala topljivost i stabilnost u vodi,
- 4.) visoka cijena opreme i energije za proizvodnju ozona,
- 5.) ozon sporo reagira s nekim organskim spojevima kao što su inaktivirani aromati,
- 6.) u mnogim slučajevima ozon ne dovodi do potpune oksidacije organskih spojeva što rezultira nastajanjem biorazgradive organske materije (karboksilne kiseline, karbonilni spojevi i dr.).

Zbog selektivnosti ozona i njegove nestabilnosti u vodenom mediju, u posljednjih desetak godina intenzivno se radi na kombinaciji ozona s naprednim oksidacijskim procesima kako bi se nadoknadili navedeni nedostaci ozonacije. Takvom kombinacijom, na primjer  $O_3$  (pri  $pH < 4$ ),  $O_3 / H_2O_2$ , UV /  $O_3$  ili katalitičkom ozonacijom, potiče se stvaranje reaktivnih radikalskih vrsta visokog oksidacijskog potencijala i njihove lančane radikalske reakcije [33].

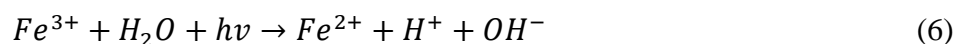
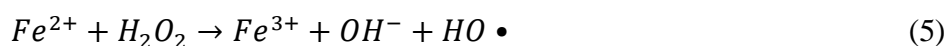
### 3.) UV/ $O_3$ proces:

Napredni oksidacijski procesi se uvelike primjenjuju u obradi industrijskih otpadnih voda, površinskih voda i procjednih voda s odlagališta. UV/ $O_3$  postupak razvijen je za obradu otpadnih voda s povišenim sadržajem cijanida. Kombinacija UV zračenja i oksidansa ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ) i/ili katalizatora ( $Fe^{2+}$ ,  $TiO_2$ ) upotrebljava se kao alternativa konvencionalnoj obradi vode temeljenoj na adsorpciji ili principima reverzne osmoze.

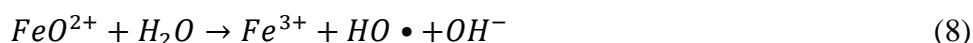
U većem broju istraživanja opisana je fotokatalitička razgradnja postojećih opasnih onečišćenja u komunalnoj ili industrijskoj otpadnoj vodi UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ , UV/ $TiO_2$  procesima i foto-Fenton procesom.

Dok se procesi temeljeni na kombinaciji UV zračenja i ozona ili H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uvelike upotrebljavaju na industrijskoj razini, UV/TiO<sub>2</sub> i foto-Fenton procesi su do sada samo ispitani u laboratorijskim uvjetima ili u pilot postrojenjima.

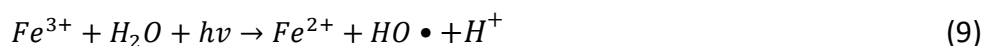
Dodatak oksidansa u UV proces omogućuje stvaranje napredne oksidacije, a samim time se značajno povećava brzina razgradnje onečišćenja. Oksidansi absorbiraju UV zračenje i raspadaju se na •OH radikale, a zatim razgrađuju onečišćenja reakcijom s •OH radikalima. Hidroksilni radikali nastaju različitim homogenim ili heterogenim reakcijskim mehanizmima prikazanim reakcijama (3)-(6):



Mehanizam nastajanja hidroksilnih radikala u prisutnosti Fe<sup>2+</sup> iona prikazan je reakcijama (7) i (8):



Nakon većeg broja provedenih istraživanja dolazi se do zaključka da je fotokemijska redukcija Fe<sup>3+</sup> bitna u procesu nastajanja hidroksilnih radikala. Prema tome se pri izloženosti UV-A zračenju odvija reakcija (9), dok je reakcijski mehanizam kombiniranog UV-C/Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub> procesa još uvijek dosta neistražen.



Najučinkovitijim procesima pri uklanjanju organskih tvari homogenom katalitičkom ozonacijom pokazali su se Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub> i Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub>/UV procesi temeljeni na foto-Fentonovim reakcijama. Učinkovitost UV/O<sub>3</sub> postupka u pravilu je veća od zasebne učinkovitosti ozona i UV zračenja [34].

#### 4.) Katalitička ozonacija:

Prilikom pojave problema nedovoljne brzine reakcije ozonacije potrebno je provesti radikalne procese. Katalitička ozonacija omogućuje učinkovito formiranje radikala pri niskim pH vrijednostima, te koristi katalizator za kontrolu raspadanja ozona i formiranja hidroksilnih radikala.

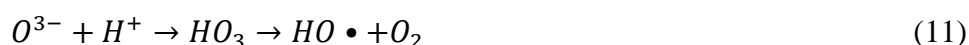
Katalizator se definira kao tvar sposobna ubrzati termodinamički moguće procese, a da pritom ostane nepromijenjen.

Katalitički proces uključuje pet uzastopnih koraka koji imaju različiti utjecaj na ukupnu brzinu kemijske pretvorbe [35]:

- 1.) međufazna difuzija do površine katalizatora,
- 2.) adsorpcija reaktanata na katalizator,
- 3.) reakcija između adsorbiranih reaktanata i nastajanje produkata,
- 4.) desorpcija produkata s površine katalizatora kroz okolni medij,
- 5.) difuzija produkata u okolinu katalizatora.

Katalitička ozonacija svrstava se u napredne oksidacijske procese te se do sada pokazala kao najučinkovitija za obradu industrijskih otpadnih voda zbog niskih troškova i lakog vođenja samog procesa.

Mehanizam katalitičke ozonacije zasniva se na proizvodnji dodatnih jakih oksidansa (površinske veze kisika i •OH), a ne izravnim reakcijama molekularnog ozona s organskim onečišćenjem. Mehanizam nastajanja hidroksilnih radikala ukratko se može prikazati reakcijama (10) i (11) [36]:



Reakcijama ozona i organske tvari najčešće nastaju aldehidi i karboksilne kiseline koji dalje ne reagiraju s ozonom. To je bitno ograničenje ozonacije jer se tako ne može postići potpuna mineralizacija organske tvari. Osim toga nedostatak je i da su reakcije oksidacije s ozonom relativno su spore i selektivne, stoga je potrebno uvesti radikalske procese.

Glavni problem katalitičke ozonacije je sam mehanizam reakcije, koji još nije u potpunosti prihvaćen te je usprkos velikom trudu uloženom u dosadašnja istraživanja i dalje velikim dijelom nepoznat.

Procesi katalitičke ozonacije mogu se podijeliti na homogenu i heterogenu katalitičku ozonaciju gdje homogena katalitička ozonacija predstavlja raspad ozona kataliziran ionom

prijelaznog metala prisutnog u otopini, a heterogena katalitička ozonacija raspad ozona kataliziran krutim katalizatorom na nosaču [37].

#### Homogena katalitička ozonacija:

Homogena katalitička ozonacija temelji se na raspadu ozona prijenosom metalnih iona koji su učinkoviti kao katalizatori procesa ozonacije. Najčešće korišteni su Mn(II), Fe(III), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) i Cr(III) ioni [38].

**Tablica 1.** Katalizatori i njihova primjena u homogenoj katalitičkoj ozonaciji

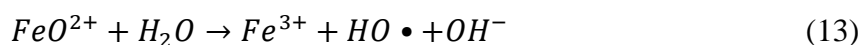
KATALIZATOR	ORGANSKA KOMPONENTA
Mn(II)	karboksilne kiseline (oksalna, propionska)
Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ag(I), Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II)	humusna komponenta
Mn(II), Fe(II), Fe(III)	klorobenzeni
Mn(II), Fe(II)	simazin
Pb(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ti(II), Mn(II)	2-klorofenol
Fe(II), Fe(III), Mn(II), Co(II)	lignin sulfat
Co(II), Cu(II), Fe(III)	oksalna kiselina
Mn(II), Fe(II), Fe(III), Zn(II), Co(II), Ni(II)	azo bojila
Ce(III)	fenol
Fe(II), Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III)	karboksilne kiseline
Fe(II), Cu(II), Ni(II), V(V), Mo(VI)	dinitrobenzen
Mn(II), Fe(II), Mo(VI), Cu(II), Ni(II)	benzojeva kiselina
Mn(VI)	propionska kiselina

Za vrijeme homogene katalitičke ozonacije prvo dolazi do stvaranja kompleksa između organske komponente i metalnog iona koji poboljšava razgradnju ozona. Pritom dolazi do stvaranja slobodnih radikala, uključujući i hidroksilne radikale prilikom reakcije nastalog kompleksa s molekulom ozona.

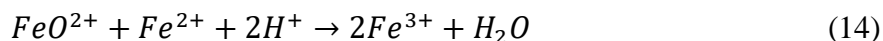
Dva su glavna mehanizma homogene katalitičke ozonacije bliže istražena:

- 1.) raspad ozona kataliziran metalnim ionima što dovodi do stvaranja slobodnih radikala,
- 2.) formiranje kompleksa između organske molekule i katalizatora te kao posljedica oksidacija samog kompleksa.

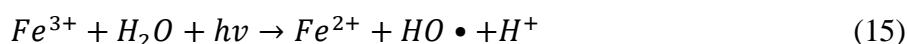
Objašnjenje mehanizma homogene katalitičke ozonacije daju Sauced i Brillas koji su svojim istraživanjem objasnili nastanak hidroksilnih radikala u prisustvu Fe(II) iona što je prikazano reakcijama (12) i (13) [39]:



Stvaranje hidroksilnih radikala događa se samo pri malim koncentracijama Fe(II) jer pri višim koncentracijama Fe(II) dolazi do toga da  $FeO^{2+}$  može oksidirati u Fe(III) bez stvaranja radikala što je prikazano reakcijom (14):



Istraživanje Piera zatim daje objašnjenje da se sustav Fe(II)/O<sub>3</sub> uz prisutnost UV-A svjetla ponaša tako da se nastali Fe(III) može reducirati do Fe(II) te pritom nastaje i hidroksilni radikal što je prikazano reakcijom (15) [40]:



Homogena katalitička ozonacija manje je zastupljena u praksi jer zahtjeva uklanjanje metalnih iona iz obrađene vode što je čini ne čini praktičnom.

#### Heterogena katalitička ozonacija:

Heterogena katalitička ozonacija među najčešće upotrebljavane katalizatore ubraja metalne okside (MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOH i CeO<sub>2</sub>), zatim metali (Cu, Ru, Pt, Co) na nosačima (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> i aktivni ugljen) te zeoliti modificirani metalima i aktivni ugljen. Aktivacija katalizatora slijedi nakon što dođe do adsorpcije ozona i/ili organske molekule na njegovu površinu. Razgradnja ozona na površini katalizatora uobičajena je značajka za određivanje aktivnosti katalizatora.

Poznata su tri moguća mehanizma heterogene katalitičke ozonacije:

- 1.) kemisorpcija ozona na površini katalizatora što dovodi do formiranja aktivnih kompleksa koje reagiraju s neadsorbiranom organskom molekulom,
- 2.) kemisorpcija organske molekule (asocijativna ili disocijativna) na katalitičku površinu i njezina daljnja reakcija s plinovitim ili kapljevitim ozonom,
- 3.) kemisorpcija ozona i organskih molekula te naknadna interakcija između kemisorbiranih spojeva.

Na heterogeno katalitičke procese utječu mnogi čimbenici kao što su prijenos tvari, dinamika fluida, procesi na granici faza, procesi na površini katalizatora, kemijska kinetika, temperatura, pH otopine, sastav vode i svojstva organskih molekula. Reakcije se odvijaju u fluidnoj fazi i na površini katalizatora [41]. Centri adsorpcije relevantni za katalitički proces pokazuju visoki afinitet prema vodi. Molekule vode karakterizira visoka polarnost suprotno od ozona koji ne pokazuje polarne karakteristike unatoč visokoj polarnosti. Kod organskih molekula zapažena je niska adsorpcija. Prema tome predloženo je nekoliko mogućih mehanizama heterogene katalitičke ozonacije [38]:

- 1.) raspad ozona na oksidirani/reducirani oblik metala nanesenog na površinu krutog nosača,
- 2.) raspad ozona na Lewisovim centrima metalnih oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  i drugi). Vjerojatnost pojavljivanja ovakvih reakcija podržava činjenica da je smanjenje raspada ozona zapaženo u prisutnosti fosfata ili sulfata, za koje je poznato da imaju veliki afinitet prema Lewisovim centrima. Adsorpcija i raspad ozona opaženi su u plin-metalni oksid sustavu. Za sada nema izravnih dokaza za adsorpciju ozona na metalnim oksidima u prisutnosti vode,
- 3.) raspad ozona odvija se na nedisociranim hidroksilnim grupama metalnih oksida, raspad ozona s aktivnim ugljenom odvija se na aktivnim centrima katalizatora.

Iako postoji velik broj provedenih istraživanja još uvijek nisu u potpunosti poznati mehanizmi odvijanja katalitičke ozonacije. Prema određenim istraživanjima dolazi do raspada ozona i nastajanja hidroksilnih radikala, dok su s druge strane poznati i primjeri koji ne uključuju nastajanje hidroksilnih radikala prilikom ozonacije organskog onečišćenja. Također nije u potpunosti poznato kako se ozon adsorbira na površinu katalizatora te vodi li adsorpcija do raspada ozona popraćenog nastajanjem površinskih veza ili slobodnih radikala.

Kao bitni parametri u heterogenoj katalitičkoj ozonaciji pokazali su se temperatura i pH koji značajno utječu na razgradnju ozona i njegovu stabilnost u vodi te na svojstva površinskih aktivnih mjesta katalizatora [42].

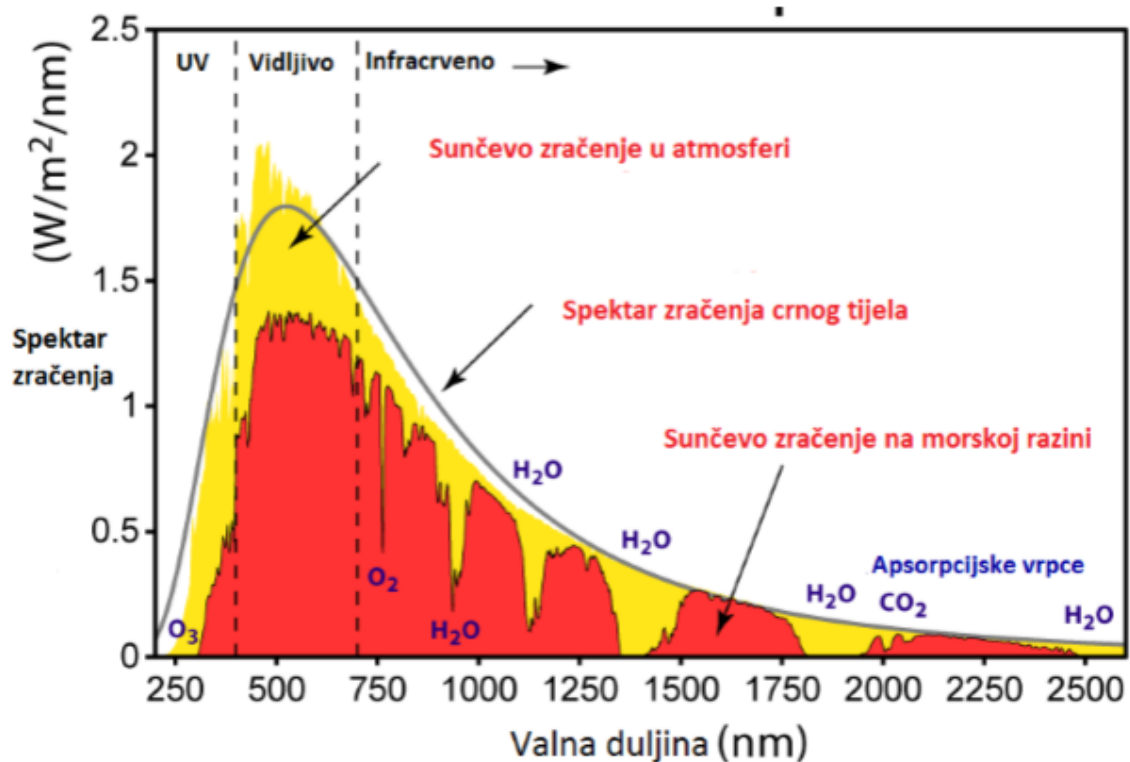
## 4. Fotokataliza

Fotokatalitički procesi, koji se smatraju naprednim oksidacijskim procesima, imaju široku primjenu, a u novije vrijeme se vrlo često upotrebljavaju u svrhu zaštite okoliša, kao metode obrade otpadnih voda. To su procesi koji obuhvaćaju razgradnju organskih molekula koja se odvija uz početnu apsorpciju fotona u molekuli tvari koja se želi razgraditi ili na površini fotokatalizatora [43]. Dolazi li do apsorpcije fotona u molekuli neke tvari tada ona prelazi u elektronski pobuđena stanja kojima se pokreću primarne fotokemijske reakcije. Prije nego dođe do pobude molekule ona se nalazi u nepobuđenom stanju, stanju najniže energije. U tom stanju dolazi do raspodjele elektrona u molekularnoj orbitali (MO) najniže energije. Svaka MO sadrži najviše dva elektrona sa suprotnim spinom. Kako bi se ostvarilo elektronski pobuđeno stanje, molekula mora apsorbirati foton s energijom većom ili jednakom razlici energija između najniže nepopunjene molekularne orbitale LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital) i najviše popunjene molekularne orbitale HOMO (engl. highest occupied molecular orbital). Apsorpcijom fotona određene energije dolazi do prebacivanja elektrona iz HOMO u LUMO molekularnu orbitalu. Takvo pobuđeno stanje posjeduje energiju, strukturu i trajanje koji su ovisni o samoj tvari koja apsorbira kao i o interakcijama s okolišem [44,45].

Fotokataliza je kemijski proces u kojem dolazi do promjene u kinetici kemijske reakcije koja je potaknuta svjetlom uz prisustvo fotokatalizatora. Kada je svjetlost odgovarajuće energije jednaka, odnosno fotoni određene valne duljine stupe u interakciju sa katalizatorom, dolazi do aktivacije katalizatora te prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Prijelazom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu nastaju elektron-šupljine u valentnoj ljusci ( $h^+$ ), odnosno dolazi do razdvajanja naboja, te se na tome temelji heterogena fotokataliza.

Spektar Sunčevog zračenja koje dolazi do Zemljine atmosfere prikazan je na slici 2. Spektar se nalazi od 100nm do oko 1mm valne duljine, a može se podijeliti u 3 područja [46]:

- 1.) Ultraljubičasto zračenje (UV): raspon valnih duljina od 100 do 400nm, a sastoji se od UV-A, UV-B i UV-C spektra, UV-C ne prodiru do površine Zemlje jer se apsorbiraju u ozonskom sloju atmosfere,
- 2.) Vidljiva svjetlost (VIS): raspon valnih duljina 400-700nm
- 3.) Infracrveno zračenje (IR): raspon valnih duljina od 700nm do 1mm



Slika 2. Spektar sunčevog zračenja[46]

Fotokataliza se može podijeliti u dvije grupe [47]:

- 1.) homogena: fotokataliza u kojoj su fotokatalizatori i reaktanti u istoj fazi,
- 2.) heterogena: fotokataliza u kojoj su fotokatalizatori u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi

Homogena fotokataliza je vrsta fotokatalize u kojoj je potrebno pripremiti suspenziju sastavljenu od katalizatora i otopine, odnosno prisutan je jednofazni sustav. Homogeni procesi mogu biti reakcije ozona, vodikova peroksida ili Fenton reakcije, a mogu se odvijati sa ili bez prisustva UV i vidljivog zračenja. Za razliku od homogene, kod heterogene fotokatalize neophodno je imati izvor zračenja.

#### 4.1. Heterogena fotokataliza

Proces heterogene fotokatalize obuhvaća dvofazni ili višefazni sustav, a do reakcije dolazi na granici faza između fotokatalizatora i tekuće ili plinovite faze. Početak reakcije inicira se



odgovarajućim izvorom svjetlosti i poluvodičem kao što su ZnO i TiO<sub>2</sub>. Fotokatalizator mora biti nanesen na čvrstu podlogu i nalazi se u čvrstom stanju [48].

Kod heterogene fotokatalize nastaju parovi elektron-šupljina unutar poluvodiča. Parovi elektron-šupljina nakon dolaska u aktivirano stanje djelovanjem zračenja određenih valnih duljina mogu reagirati na nekoliko načina:

- 1.) rekombinacijom uz oslobađanje topline,
- 2.) nakon difuzije do površine poluvodiča fotogenerirani elektroni reagiraju s elektron akceptorima,
- 3.) fotogenerirane šupljine reagiraju s elektron donorima adsorbiranim na površini poluvodiča.

Inducirani elektron ili šupljina mogu biti adsorbirani na površinu poluvodiča. Na granici faza, gdje se odigrava fotokemijska reakcija, može doći do neposredne razgradnje tvari ili do nastajanja radikala koji uzrokuju daljnju razgradnju.

Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda). Učinkovitost prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule [11].

Učinkovitost heterogene fotokatalize ovisi o nizu čimbenika koji utječu na brzinu reakcije kao što je koncentracija katalizatora, pH otopine, dodatak oksidansa te početna koncentracija ispitivanog spoja. Poboljšanja se mogu postići kombiniranjem UV zračenja s različitim vrstama fotokatalizatora [49].

## **4.2. Fotokatalizatori**

Pojam fotokatalizator označava tvar koja nakon apsorpcije kvanta svjetlosti ubrzava kemijsku reakciju, a da se pritom sam ne mijenja. Po prirodi fotokatalizatori su poluvodiči [50]. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa. To se događa oksidiranjem produkata koji blokiraju aktivne centre na njegovoj površini ili regeneracijom hidroksilnih radikala. Postoji nekoliko metoda regeneracije fotokatalizatora [11,51]:

- 1.) Termička reaktivacija: zagrijavanje katalizatora na temperaturu na kojoj se međuprodukti raspadaju (primjer je spaljivanje nataloženog ugljika na katalizatorima prilikom frakcioniranja nafte, tzv. proces kokinga)

- 2.) Fotokatalitička reaktivacija: uz UV zračenje i izlaganje vlažnom zraku ili čistom zraku,
- 3.) Propuštanjem struje vlažnog zraka preko površine katalizatora,
- 4.) Reaktivacija ozonom u atmosferi vodene pare,
- 5.) Ispiranje alkalnim otopinama.

Kao fotokatalizatori primjenjuju se razni poluvodiči:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  itd. Zadovoljavajućim fotokatalizatorom smatra se tvar koja zadovoljava nekoliko osnovnih uvjeta: što je moguće niži energijski procjep, mora biti kemijski i biološki inertan, netopljiv u vodi, pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja, otporan na koroziju i biti prihvatljiv cijenom.

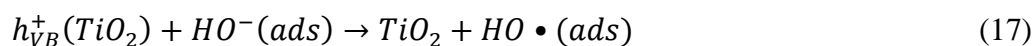
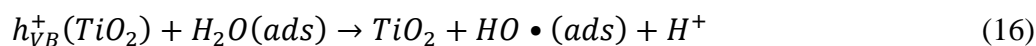
Prema dosadašnjim istraživanjima  $\text{TiO}_2$  se pokazao najučinkovitijim fotokatalizatorom za razgradnju različitih organskih i anorganskih spojeva prisutnih u okolišu [52].

### **4.3. Fotokatalitička razgradnja uz $\text{TiO}_2$**

Titan(IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) je najzastupljeniji fotokatalizator zbog svoje reaktivnosti, niske toksičnosti, kemijske stabilnosti, i cijene.

$\text{TiO}_2$  je kruta tvar, bijele boje koja ne adsorbira u vidljivom dijelu spektra [53]. Valentna vrpca mu je u potpunosti popunjena, a vodljiva vrpca je prazna. Ima veliki energetski procjep,  $E_g=3.2\text{eV}$  koji zahtjeva energiju pobuđivanja valnih duljina kraćih od 400nm. Elektromagnetsko zračenje valnih duljina ispod 400nm pri pobuđivanju čestice  $\text{TiO}_2$  pokreće prijelaz elektrona iz valentne vrpce u vodljivu [54]. U mraku je stabilan, a kada je izložen UV zračenju (<390nm) postaje aktivan. Najzastupljeniji tip fotokatalize je uz UV zračenje fotokataliza s  $\text{TiO}_2$  katalizatorom. U današnje vrijeme sve se više koristi i sunčevo zračenje, budući da je 4-5% zračenja koje dolazi sa Sunca u području od 300-400nm što je dovoljno za fotokatalizu. Kao što je već ranije spomenuto, fotoni koji dolaze iz elektromagnetskog izvora pobuđuju elektrone na površini fotokatalizatora, a tada dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Time se dobiva slobodan elektron negativnog naboja, koji je jak reducens, i šupljina pozitivnog naboja, koja je jak oksidans. Ta pozitivno nabijena šupljina reagira s vodom i tako daje hidroksilni radikal [55].

Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali: reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini  $\text{TiO}_2$  što je prikazano reakcijama (16) i (17):



gdje  $VB$  predstavlja valentnu vrpcu, a  $ads$  adsorbiranu molekulu.

Molekulski kisik može također djelovati kao elektron akceptor prilikom prijenosa elektrona pri čemu nastaje superoksidni radikal što je prikazano reakcijom (18):



Nastali superoksidi mogu biti uključeni u reakcije (19) i (20) [11]:



Elementarni  $TiO_2$  se javlja u tri kristalna oblika: anatas, rutil i brukit. U fotokatalitičkim procesima najčešće se primjenjuju anatas i rutil. Iz velikog broja provedenih istraživanja do danas saznaje se da je kristalni oblik anatas najučinkovitiji u razgradnji organskih tvari u vodi, stoga je  $TiO_2$  P25 Degussa najčešće korišten fotokatalizator koji se sastoji od anatasa i rutila u omjeru 70:30.

Dva najvažnija faktora koja utječu na fotokatalitičku aktivnost  $TiO_2$  su njegova specifična površina te kristalna struktura. Zbog kontinuirane strukture olakšan je prijenos elektrona unutar materijala što rezultira visokom aktivnošću [54].

## 5. Procesni parametri kinetike fotokatalitičke razgradnje

Za fotokatalitičku reakciju su važni procesni parametri o kojim ovisi kinetika fotokatalitičke kemijske reakcije [56]:

### 1.) pH otopine

Vrijednost pH otopine u velikoj mjeri utječe na svojstva organskih spojeva. Isto tako pH otopine utječe i na samu površinu fotokatalizatora mijenjajući naboj površine. Elektrostatske interakcije između površine fotokatalizatora, otapala, reaktanata i radikala koje ovise o pH otopine određuju kinetiku adsorpcije te time i znatno utječu na brzinu reakcije. Utjecaj pH otopine jedinstven je za svaki sustav.

### 2.) Početne koncentracije i vrste reaktanata

U većini slučajeva brzina reakcije linearno raste s početnom koncentracijom, odnosno s pokrivenošću katalizatora do njegovog zasićenja nakon čega brzina reakcije ostaje nepromijenjena ili pada. Povećanjem početne koncentracije reaktanta sve se veći broj molekula adsorbira na površini fotokatalizatora, istovremeno je potrebno sve više radikala kako bi došlo do reakcije s molekulama reaktanata. Kompleksni spojevi stvaraju međuprodukte koji se zatim mogu kompetitivno adsorbirati na fotokatalizator i dalje reagirati s dostupnim radikalima.

### 3.) Masa i tip katalizatora

Brzina heterogene fotokatalitičke reakcije raste s porastom mase fotokatalizatora do postizanja optimuma. Daljnjim porastom mase katalizatora brzina reakcije postaje neovisna o udjelu katalizatora. Granica pri kojoj brzina postaje neovisna ovisi i o tipu, geometriji reaktora i uvjetima reakcije. Povećanjem mase fotokatalizatora dolazi do povećanja aktivnih centara, a smanjuje se učinkovitost apsorpcije energije zračenja izvora svjetla. Kako je već ranije spomenuto,  $\text{TiO}_2$  je najkorišteniji i najviše istražen fotokatalizator, njegova fotokatalitička aktivnost i brzina reakcije ovise o kristalnom sastavu, specifičnoj površini, raspodjeli veličine čestica, poroznosti i površinskoj gustoći hidroksilnih skupina.

#### 4.) Temperatura otopine

Fotokatalitičke reakcije se provode pri relativno nižim temperaturama (20 – 80 °C) pa dovođenje topline nije potrebno jer se aktivacija katalizatora provodi svjetlošću, tj. energijom fotona. Kako dovođenje topline nije potrebno ne radi se o klasičnom pojmu energije aktivacije koji se primjenjuje u uobičajenim katalitičkim sustavima već o prividnoj energiji aktivacije koje je obično vrlo mala, reda veličine od nekoliko  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Pri jako niskim temperaturama smanjuje se aktivnost katalizatora, a povećava se prividna energija aktivacije jer brzina reakcije ovisi o desorpciji produkata s površine katalizatora. Kod temperatura viših od 80 °C ograničavajući korak je adsorpcija reaktanata na površinu katalizatora kao egzotermnog koraka. Iz tih razloga temperaturno područje oko sobne temperature je najpogodnije za fotokatalitičku reakciju.

#### 5.) Iskorištenje energije zračenja

Intenzitet ili tok zračenja karakteristika je samog izvora zračenja. Kvantni prinos omogućuje usporedbu različitih katalizatora za istu reakciju u istom reaktoru i procjenu energetske učinkovitosti određenog sustava. To je bezdimenzijska veličina, a govori o omjeru brzine fotokatalitičke reakcije i brzine absorpcije fotona. Za zadani sustav ta veličina ovisi o pokrivenosti katalizatora reaktantom te o koncentraciji elektron-akceptora .

#### 6.) Valna duljina i intenzitet izvora zračenja

Promjena brzine reakcije s valnom duljinom izvora zračenja u korelaciji je s adsorpcijskim spektrom fotokatalizatora, koji ovisi o širini zabranjene zone poluvodiča. Kod  $\text{TiO}_2$  ona iznosi 3,02 eV, što odgovara valnoj duljini od približno 390 nm (UV-A područje). Pri valnoj duljini na kojoj reaktanti sami snažno adsorbiraju svjetlo dolazi do smanjenja brzine reakcije jer je katalizator manje izložen (manje koncentracije) ili može doći do prividno veće brzine reakcije zbog fotolitičke reakcije (homogena kataliza). Intenzitet zračenja na zadanoj valnoj duljini određuje količinu energije koja se prenosi zračenjem, a odgovara postotku iskorištenosti električne energije od strane izvora zračenja. Raspodjela intenziteta zračenja unutar reaktora određuje ukupnu učinkovitost sustava i konverziju reaktanata prema produktima.

#### 7.) Način primjene fotokatalizatora – suspendirane čestice/imobilizirani sloj

U literaturi su provedene mnoge usporedbe sustava sa suspendiranim česticama i imobiliziranim slojem katalizatora. Svaka od izvedbi ima svojih prednosti i mana. Kod imobiliziranog sloja koristi se manje katalizatora, zbog toga se može provesti više eksperimenata na sloju te je ekonomski isplativije. Mana je adsorpcija fotokatalitičke reakcije na nosaču te potreba regeneracije takvog sloja zbog trovanja katalizatora. Kod suspendiranih čestica prednost je jednostavnost izvedbe eksperimenta, ali kako je separacija suspendiranih čestica na kraju reakcije nužan korak, a dolazi i do zagađenja okoliša nanočesticama pa je zbog toga takav sustav nepraktičan za industrijsku primjenu.

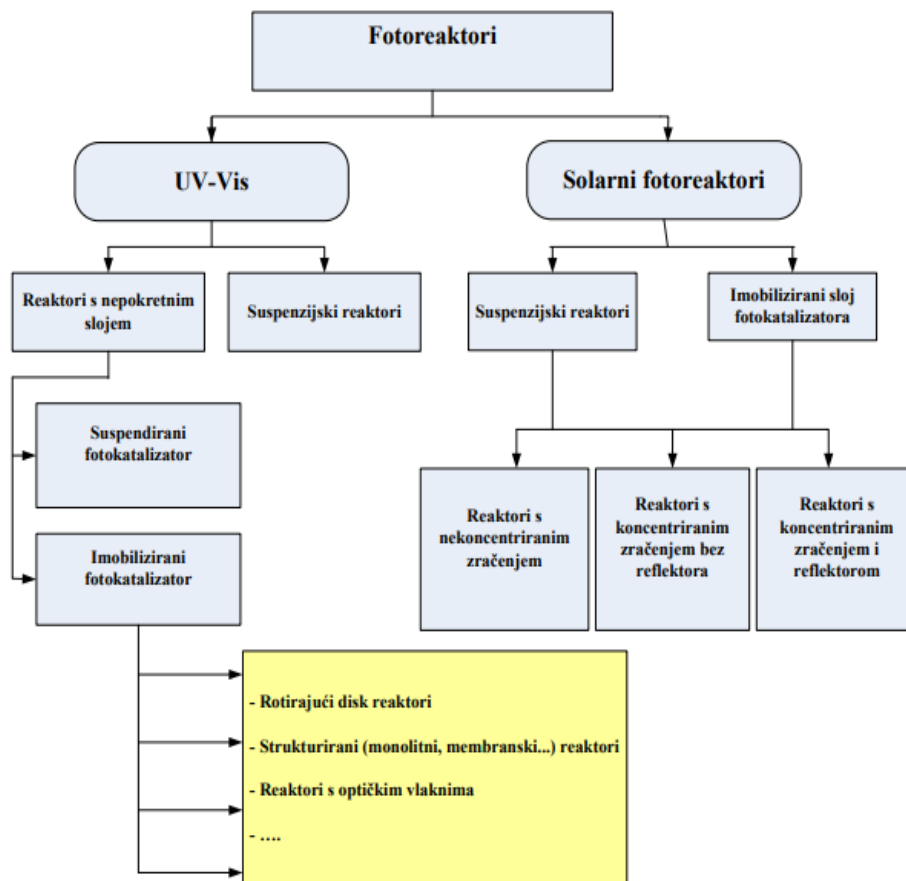
#### 8.) Koncentracija oksidansa (elektron-akceptora)

Na učinkovitu iskorištenost energije izvora zračenja bitno utječe rekombinacija parova elektron/šupljina na što bitno utječe koncentracija elektron-akceptora, odnosno oksidansa. Oksidans, najčešće kisik, osim što sprječava rekombinaciju oduzimanjem elektrona iz vodljive vrpce, u heterogenoj fotokatalitičkoj reakciji povećava koncentraciju hidroksilnih radikala te sudjeluje u reakciji stvarajući nove radikale ili reagirajući s reaktantima. U plinovitoj fazi utjecaj kisika lako je odrediti mjerenjem tlaka kisika u odnosu na brzinu reakcije. U tekućoj fazi pretpostavlja se da se kisik adsorbira na površini katalizatora iz otopine u kojoj se otapa prema Henryjevom zakonu.

## 6. Izvedbe fotokatalitičkih reaktora

Postoje različite izvedbe fotoreaktora za provedbu fotokatalitičkih reakcija. Izbor odgovarajuće izvedbe fotoreaktora ovisi o uvjetima u kojima se provodi proces te o području primjene, odnosno o vrsti onečišćenja koje je potrebno ukloniti. U svrhu primjene fotokatalitičke razgradnje projektirani su fotoreaktori koji se mogu podijeliti s obzirom na način rada, geometriju i prema smještaju fotokatalizatora u samom reaktoru. Prema načinu rada projektirani su šaržni reaktori i protočni tipovi reaktora.

Pojednostavljen prikaz podjele fotokatalitičkih reaktora, uzimajući u obzir i napredne fotoreaktore kao što su reaktor s rotirajućim diskom i solarni reaktor, prikazan je na *slici 3*.



Slika 3. Pojednostavljen prikaz podjele fotokatalitičkih reaktora

Prema geometriji fotoreaktori se mogu podijeliti na cijevni, anularni i pločasti. S obzirom na vrstu fotokatalizatora i njegov smještaj unutar reaktora postoji čitav niz različitih izvedbi reaktora (nepokretan ili pokretan sloj). Najprije su se počeli primjenjivati fotoreaktori s vrtložnim slojem i fotoreaktori s nepokretnim slojem, najčešće u obliku cijevi. Kasnije su se počeli primjenjivati paralelno-pločasti tipovi fotoreaktora te različite izvedbe monolitnih fotoreaktora. Međutim postoje i fotoreaktori s nepokretnim slojem, plazma-reaktori, fotoreaktori s permeabilnim slojem, itd. [11].

Izvedba fotoreaktora zahtijeva zadovoljavanje određenih fotokatalitičkih parametara kao što su [11]:

- 1.) izvedba reaktora s obzirom na interakciju između svjetla, katalizatora i reakcijske smjese (fluida),
- 2.) izvor i položaj UV svjetla,
- 3.) vrsta katalizatora, raspodjela i njegovo nanošenje unutar reaktora.

TiO<sub>2</sub> fotokatalizator obično se nanosi na čvrstu podlogu, pokretnu ili nepokretnu. Uobičajeni primjeri izvedbi fotokatalizatora uključuju: tanki film TiO<sub>2</sub>, koji se nanosi na stjenku reaktora (npr. na unutarnju stjenku vanjske cijevi ili na vanjsku stjenku unutarnje cijevi anularnog reaktora), sloj TiO<sub>2</sub> koji se nanosi na poroznu vlaknastu podlogu npr. nanoporozni silikat ili tekstilna vlakna), inkapsulirani TiO<sub>2</sub> (npr. na zeolitima), TiO<sub>2</sub> koji se nanosi na snop optičkih vlakana i dr. [11].

Kod laboratorijskih eksperimenata za određivanje učinkovitosti fotokatalizatora u početnim fazama istraživanja ili za proučavanje kinetike reakcije najčešće se upotrebljavaju kotlasti reaktori. U literaturi se u skupinu kotlastih fotokatalitičkih reaktora ubrajaju i kotlasti reaktori s recirkulacijom. Oni su po svom načinu rada slični protočnim kotlastim reaktorima u stacionarnom ili u nestacionarnom radu, međutim prema suštini rada ubrajaju se u kotlaste reaktore (zatvoreni sustavi). Kod fotokatalitičkih reakcija dolazi do smanjenja otpora prijenosu tvari međufaznom difuzijom s porastom omjera recirkulacije, što dovodi do porasta brzine reakcije, jer su međufazna difuzija i kemijska reakcija slijedni procesi. Kada je omjer recirkulacije dovoljno velik u odnosu na brzinu fotokatalitičke reakcije, a konverzija reaktanata po jednom prolasku kroz reaktor mala, tada se takav reaktor po svojim značajkama približava protočnom kotlastom reaktoru. Kod reaktora s recirkulacijom obično se postiže homogena raspodjela reaktanata i produkata unutar samog reaktora, što omogućava dobivanje pouzdanih

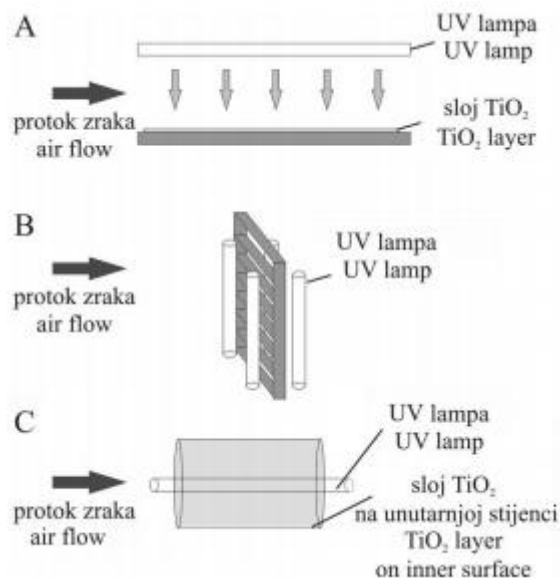


kinetičkih rezultata i objašnjava primjenu takvih izvedbi reaktora u eksperimentalnim istraživanjima [11].

Protočni tipovi reaktora obično se upotrebljavaju kad postoji kontinuirani izvor onečišćenja. Protočni reaktori često se upotrebljavaju kod laboratorijskih eksperimenata pri čemu se izlazna struja kontinuirano mjeri plinsko kromatografskim metodama (GC-MS, GC-FID, GC-TCD), te FTIR-spektroskopijom [11].

Fotokatalitički reaktori mogu se podijeliti i s obzirom na protok reakcijske smjese te ozračenost i smještaj katalizatora (*slika 4.*) [11]:

- a) tip reaktora s ravnom pločom,
- b) saćasti tip reaktora,
- c) cijevni (anularni) reaktor.



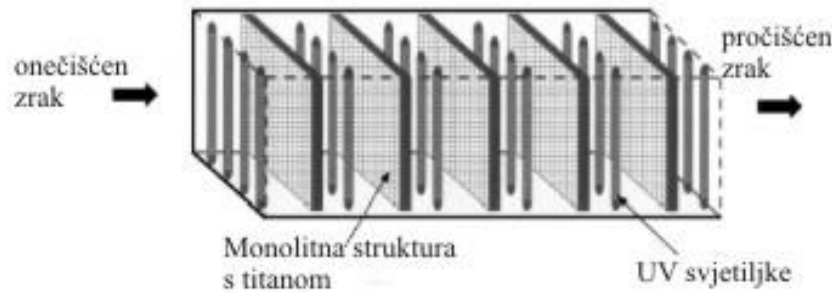
*Slika 4.* Shematski prikaz izvedbi fotokatalitičkog reaktora

U brojnim radovima opisana je izvedba različitih laboratorijskih fotokatalitičkih reaktora kao što su [11,57,58]:

#### 1.) Monolitni reaktor s nanesenim slojem fotokatalizatora

Saćasti monolitni reaktori su se u prošlosti koristili za obradu ispušnih plinova iz automobila, a do danas su našli primjenu i u drugim sustavima kao što su npr. selektivna katalitička redukcija  $\text{NO}_x$  u elektranama. Takvi reaktori izvedeni su od više paralelnih kanala čiji su promjeri reda

veličine milimetara. Poprečni presjek kanala je obično kvadratan. Na stjenke kanala se nanosi katalizator u tankom sloju. Prednosti monolitnog reaktora su mali pad tlaka i veliki omjer površine katalizatora i volumena reaktora, dok je nedostatak nemogućnost dobrog osvjetljenja katalitičkog sloja. Na *slici 5.* je prikazan shematski prikaz monolitnog reaktora.



*Slika 5.* Shematski prikaz monolitnog reaktora

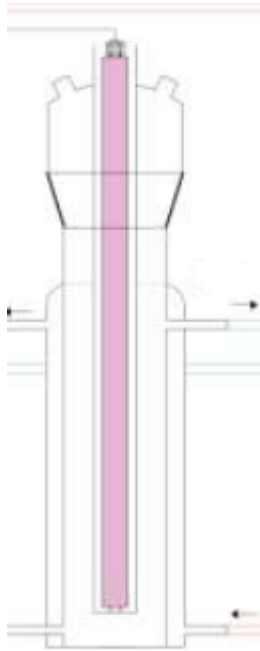
## 2.) Cijevni anularni reaktor

Anularni reaktor predstavlja posebnu vrstu cijevnih reaktora, a sastoji se od dva koncentrična (najčešće staklena) cilindra, pri čemu reakcijska smjesa prolazi kroz prostor između spomenuta dva cilindra. Tanak sloj katalizatora obično se nanosi na unutarnju stjenku vanjskog cilindra, a jednoliku zračenje u reaktoru ostvaruje se uporabom centralno postavljene UV-lampe, koja je smještena u unutarnjem cilindru. Ako se UV-lampa nalazi izvan reaktora, katalizator se nanosi na vanjsku stjenku unutarnjeg cilindra.

Cijevni anularni reaktor dijeli se na dvije vrste s obzirom na sloj katalizatora:

- 1.) reaktor s nasutim slojem katalizatora,
- 2.) reaktor s nepokretnim praškastim slojem

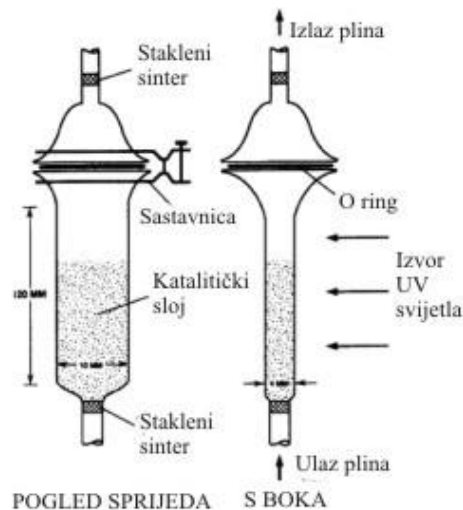
Koncentrični cilindri anularnog reaktora najčešće se izrađuju od borosilikatnog stakla koje je propusno za UV-zračenje. Primjer anularnog reaktora je foto-CREC-reaktor (eng. *Chemical Reactor Engineering Center, CREC*). Takav reaktor sastoji se od Venturijeve cijevi koja omogućava mali pad tlaka i jednoliku raspodjelu svjetla na fotokatalizatoru što rezultira velikom djelotvornošću procesa. Venturijeva cijev sastoji se od kvadratno pletenih optičkih vlakana koje su impregnirane s fotokatalizatorom. Parabolični reflektori su izvedeni tako da je žarišna točka UV zračenja optimalno smještena u reaktorskom dijelu.



Slika 6. Shematski prikaz cijevnog anularnog reaktora

### 3.) Reaktor s fluidiziranim (vrtložnim) slojem fotokatalizatora

Reaktor s fluidiziranim slojem fotokatalizatora izveden je tako da omogućava obradu velikih količina ulaznog plina te osigurava mali pad tlaka i djelotvoran kontakt UV svjetla, krutog katalizatora i plinovitih reaktanata. Poprečni presjek vrha reaktora je veći 125% nego donji dio, a ovakva izvedba sprječava mogućnost odnošenja katalitičkih čestica u izlaznu struju plina. U ovom slučaju se jednolika osvjetljenost fluidiziranog sloja može postići upotrebom kvarcnih filtra. Osim njih koristi se zrcalna kutija koja okružuje reaktor da bi se spriječio gubitak osvjetljenja i povećala djelotvornost reflektiranog svjetla. Na slici 7. je prikazan je reaktor s fluidiziranim slojem fotokatalizatora.



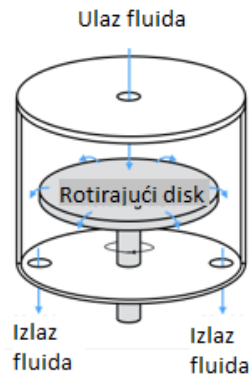
Slika 7. Shematski prikaz reaktora s fluidiziranim slojem fotokatalizatora

#### 4.) Reaktor s optičkim vlaknima

Reaktor s optičkim vlaknima pokazuje veću uniformnost i bolju distribuciju ozračenosti katalizatora za isti reaktorski volumen u odnosu na reaktore s nepokretnim slojem. Optička vlakna rezultiraju i boljim prijenosom tvari do katalitičke površine pa se ostvaruje veća djelotvornost.

#### 5.) Reaktor s rotirajućim diskom

Reaktor s rotirajućim diskom (slika 8.) spada u vrste reaktora koji su klasificirani kao imobilizirani fotoreaktori jer je lako odvajanje fotokatalizatora te se imobilizirani fotokatalizator može ponovno upotrijebiti. Ovakvi reaktori sastoje se od horizontalnog diska koji se rotira pomoću motora. Fluid se raspršuje na središte diska, brzo se raspoređuje po površini diska te se stvara tanak sloj fluida ozračen UV svjetlom. Tanak sloj fluida (10-200 $\mu$ m) i rotirajući disk omogućavaju bolji prijenos mase i topline unutar reaktora.



Slika 8. Shematski prikaz reaktora s rotirajućim diskom

Reaktor s rotirajućim diskom kao fotokatalitički reaktor prvi je opisao Yatmaz i suradnici. Oni zaključuju da turbulentni fluidni filmovi proizvedeni u reaktoru s rotirajućim diskom mogu smanjiti utjecaj prijenosa mase na cjelokupni fotokatalitički proces [59, 60].

Boiarkina i suradnici istraživali su utjecaj strukture protoka na fotokatalitičku razgradnju metilenskog plavila u ovom tipu reaktora. Zatim su usporedili svojstva reaktora s rotirajućim diskom s cijevnim (anularnim) reaktorom za fotokatalitičku razgradnju metilenskog plavila [61]. Zhang i suradnici u svom radu ispitivali su reaktor s rotirajućim diskom koji se sastojao od rotirajućeg diska koji može napraviti tanki sloj fluida i time efikasno proizvesti fotone, a valovitom površinom može se povećati osvjetljeno područje i ponovno uhvatiti reflektirane fotone [62]. Mirzaei i suradnici su u svom eksperimentu proučavali su kako različiti dizajn i konstrukcija reaktora s rotirajućim diskom utječu na fotokatalitičku razgradnju fenola. Proizveli su dva tipa reaktora, jedan s glatkim diskom, a drugi s perforiranim diskom. Rezultati su pokazali da brzina vrtnje kod valovitog diska nakon što se poveća na više od 150 o/min nema utjecaja na brzinu reakcije razgradnje fenole, time je dokazano da sve većim okretajima dolazi do smanjenja ograničenja prijenosa mase. Također je ispitivan i utjecaj perforirane površine diska na miješanje. Dolaze do zaključka da je veliki utjecaj te površine na miješanje fenola i prijenosa mase što se utvrdilo time da se reakcija na valovitom disku završila 90 minuta ranije nego na ravnom disku [63]. Izvedba ovakvih tipova reaktora dosta je složenija i ekonomski neisplativija od anularnog tipa reaktora kojeg bi reaktor s rotirajućim diskom trebao zamijeniti. Osnovni razlog je u izvedbi i odabiru materijala za pokretne (rotirajuće) dijelove. U zadnjih nekoliko godina postoji sve veći interes za fotokatalitičku razgradnju u reaktorima s rotirajućim diskom te se sve više članaka u inženjerstvu usmjerava na proučavanje takvih sustava.

## 6.) Solarni fotokatalitički reaktor

U novije vrijeme sve više se istražuju potencijali homogene i heterogene solarne fotokatalize za sintezu kemikalija visokog stupnja čistoće i pročišćavanje otpadnih voda. Primjena solarne energije u kemijskoj proizvodnji ili u obradi gradskih i industrijskih otpadnih voda može biti vrlo učinkovito i ekonomično rješenje. Solarni fotoreaktori značajno se razlikuju od klasičnih kemijskih reaktora, geometrija solarnih fotoreaktora je od presudne važnosti u osiguravanju učinkovitog prikupljanja sunčevog zračenja. U tom smislu, konvencionalni parametri rada reaktora, kao što su temperatura, tlak i miješanje, mogu biti manje važni za potrebe optimalnog fotokatalitičkog procesa. Uz prisutnost heterogenog katalizatora jedan od glavnih problema pri dizajniranju i uvećanju (eng. scale up) solarnog fotoreaktora je postizanje ujednačene raspodjele sunčevog zračenja unutar reaktora, zbog apsorpcije, odbijanja i učinka raspršivanja zračenja na površini čestica katalizatora ili potpornog materijala. Slaba raspodjela sunčevog zračenja na ulazu u fotoreaktor dovodi do smanjenja ukupne učinkovitosti fotokemijskog procesa. Ukoliko je katalizator prisutan u prevelikoj koncentraciji, zamućenost sustava zadržava velik dio sunčevog zračenja i sprječava njegov prodor u reaktor. S druge strane, homogeni fotokatalizator apsorbira sunčevu energiju ovisno o molarnoj apsorpciji i to se mora uzeti u obzir pri procjeni optimalne koncentracije katalizatora s obzirom na duljinu svjetlosnog puta unutar fotoreaktora. Još jedan važan čimbenik vezan uz dizajniranje prirodnog solarnog fotoreaktora je njegova duljina optičkog puta (OPL), budući da se mora osigurati da OPL bude jednolična za čitav tok i raspodjelu fotonskog toka u svakom trenutku te u svakoj točki unutar reaktora. OPL ispod 20-23 mm nije izvediv u praksi zbog pada tlaka, dok je OPL iznad 50–55 mm nepraktičan za izvedbu fotoreaktora s dovoljnom tolerancijom na tlak bez potrebe za debelim staklenim stijenkama [64].

## 7. Zaključak

U ovom radu dan je teorijski pregled fotokatalitičkih procesa za razgradnju otpadnih voda. Poseban naglasak dan je na pregled izvedba reaktora i procesnih parametara koji utječu na učinkovitost procesa.

Fotokatalitička razgradnja s primjenom Sunčevog zračenja daje važne informacije ne samo o mogućnosti uklanjanja farmaceutika iz otpadnih voda ovim procesom, nego i o mogućnosti razgradnje farmaceutika u okolišu, a također je napravljen i pregled prisutnih pesticida i insekticida u otpadnim vodama. Fotokatalitička razgradnja uz  $\text{TiO}_2$  prikazana je kao dosad najučinkovija metoda, a pritom je važan i izbor fotokatalitičkog reaktora u kojem će se provoditi proces.

Kod fotokatalitičke razgradnje važni su i procesni parametri koji utječu na njenu kinetiku, pri čemu su od prije navedenih po mom mišljenju najvažniji valna duljina i intenzitet zračenja, masa i tip katalizatora, način primjene fotokatalizatora (suspendirane čestice, imobilizirani sloj) te temperatura.

Izvedbe fotokatalitičkih reaktora koje su do danas prisutne su tip reaktora s ravnom pločom, sačasti tip reaktora, cijevni (anularni) reaktor i u današnje vrijeme sve više istraživani i primjenjivi reaktor s rotirajućim diskom i solarni fotoreaktor.

## 8. Literatura

1. Ivanova, I., Schneider, J., Gutzmann, H., Kliemann, J.O., Gartner, F., Klassen, T., Bahnemann, D., Mendive, C. B., Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO<sub>2</sub> coated metal substrates, *Catalysis Today*, 209, 2013., 84-90
2. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Voda>, svibanj 2019.
3. R.J. Droste, *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*, John Wiley and Sons, New York, 1997.
4. T. Bernauer, P. M. Kuhn, Is there an environmental version of the Kantian peace? Insights from water pollution in Europe, *EJIR* 16 (2010) 77-102
5. P. K. Goel, *Water Pollution: Causes, Effects and Control*, Vol. 2, New Age International Publ., New Delhi, 2006, 1-2
6. [https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/U\\_ZVT-Voda.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/U_ZVT-Voda.pdf), svibanj 2019.
7. Varma R. S., Jegatheesan V., Virkutyte J., *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*, IWA Publishing, London, New York, 2010., 1-21
8. C. G. Daughton, *Pharmaceuticals in the environment: Sources and their management*, u: M. Petrović, D. Barcelo, S. Pérez, (ur.), *Analysis, removal, effects and risk of pharmaceuticals in the water cycle*, Elsevier, Oxford, 2013., 37-64
9. G. G. Ying, J. L. Zhao, L. J. Zhou, S. Liu, S., *Fate and occurrence of pharmaceuticals in the aquatic environment (Surface Water and Sediment)*, u: M. Petrović, D. Barcelo, S. Pérez, *Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals in the Water Cycle*, Elsevier, Oxford, 2014., 453-550
10. M. Periša, *Kromatografsko određivanje fotorazgradnih produkata farmaceutika u okolišu*, disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2015.
11. Jović, F., Tomašić, V., *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, *Kemija u Industriji*, 60, 2011., 387–403
12. <http://en.wikipedia.org/wiki/Photodegradation>, svibanj 2019.
13. <http://www.pestid.hr/>, svibanj 2019.
14. <https://bs.wikipedia.org/wiki/Insekticid>, svibanj 2019.
15. <https://www.chromos-agro.hr/proizvodni-program/insekticidi/>, svibanj 2019.



16. T. Oppenlander, Photochemical Purification of water and air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, WILEY-VCH, Berlin, 2007.
17. Sincero, A.P., Sincero, G.A., Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater, CRC Press, IWA Publishing, New York, USA, 2003.
18. Parsons, S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, 2004.
19. Hammer, M.J., Hammer, M.J. Jr., Water and Wastewater Technology, Prentice-Hall, New Jersey, 1996.
20. E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden, S. Canonica, U. von Gunten, Comparison of the efficiency of •OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Water Research, 2006., 3695-3704
21. P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, Advances in Environmental Research, 2004., 501-551
22. B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziółek, J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, Applied Catalysis B: Environmental, 2003., 639-669
23. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Ultraljubi%C4%8Dasto\\_zra%C4%8Denje](https://hr.wikipedia.org/wiki/Ultraljubi%C4%8Dasto_zra%C4%8Denje), svibanj 2019.
24. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., Photochemical processes for water treatment, Chemical Reviews, 1993., 671-698
25. Beltran, F.J., Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies, u: Tarr, M.A. (ur.) Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications, Marcel Dekker, Inc. New York, 2003., 1-75
26. <https://www.bor-plastika.hr/uv-dezinfekcija-vode/>, svibanj 2019.
27. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Ozon>, svibanj 2019.
28. N.P. Cheremisinoff, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Pollution Engineering, 2002., 454-455
29. U. von Gunten, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, Water Research, 2003., 1443-1467
30. J. Popčević, Fotooksidacijska razgradnja salicilne kiseline u vodenom mediju, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2013., 13-14

31. Legube, B., Karpel Vel Leitner, N., Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, *Catalysis Today*, 1999., 61–72
32. Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M., Nawrocki, J., Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003., 639-669
33. M. A. Tarr, *Chemical degradation methods for wastes and pollutants – environmental and industrial applications*, Marcel Dekker, Inc. New York, 2003.
34. G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, UV-O<sub>3</sub>, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-TiO<sub>2</sub> and the photoFenton reaction – comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment, *Chemosphere*, 1994., 1447-1454
35. V. Fontanier, V. Farines, J. Albert, S. Baig, J. Molinier, Oxidation of organic pollutants of water to mineralization by catalytic ozonation, *Ozone: Sci. Eng.* 27, 2005., 115-128
36. T. S. Ping, L. W. Hua, Z. J. Qing, C. C. Nan, Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid, *Ozone: Sci. Eng.* 24, 2002., 117-122
37. B. Kalebić, Utjecaj matrice vode na mineralizaciju salicilne kiseline ozonacijom, *Diplomski rad*, Sveučilište u Zagrebu, 2018., 19-20
38. Nawrocki, J., Kasprzyk-Hordern, B., The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, *Appl. Catal. B: Environmental.*, 99, 2010., 27-42
39. Sauleda, R., Brillas, E., Mineralization of aniline and 4-chlorophenol acidic solution by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup> and UVA light, *Appl. Catal. B: Environ.*, 29, 2001., 135-145
40. Piera, E., Calpe, J.C., Brillas, E., Domènech, X., Peral, J., 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> and Fe(II)/UVA/O<sub>3</sub> systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 2000., 169–177
41. Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M., Nawrocki, J., Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46, 2003., 639-669
42. M.S. Gonzalo Muñoz, *Catalytic ozonation of pharmaceuticals in aqueous solutions*, *Doktorska disertacija*, Sveučilište Alcala, Alcalá de Henares, 2010.
43. [http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=104349](http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=104349), svibanj 2019.
44. N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1991.

45. A. M. Braun, M. T. Maurette, E. Oliveros, Photochemical technology, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.
46. M. Mitrevski, Utjecaj sastava matice uzorka vode na fotolitičku razgradnju sulfonamida, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2014.
47. Spessard, G. O., Miessler, G. I., Organometallic Chemistry, Prentice Hall, New Jersey, 1997.
48. I. Arslan, I. A. Balcioglu, D. W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 26, 2000., 193–206
49. M. Petrović, S. Pérez, D. Barcelo, Analysis, removal, effects and risk of pharmaceuticals in the water cycle, Elsevier, Second edition, 2013.
50. Gaya, U. I., Abdullah, A. H., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9, 2008., 1- 12
51. Miranda-García, N., Suárez, S., Ignacio Maldonado, M., Malato, S., Sánchez, B., Regeneration approaches for TiO<sub>2</sub> used in the elimination of emerging contaminants in water, Catalysis Today, 230, 2014., 27-34
52. H. Choi, S. R. Al-Abed, D. D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, Sustainability Science and Engeneering, 2, 2010., 229-254
53. Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects, Japanese Journal of Applied Physics 44, 2005., 4-15
54. J. M. Herrmann, Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water, Catalysis Today, 53, 1999., 115-129
55. Ibhaddon, A. O., Fitzpatrick, P., Heterogenous photocatalysis: recent advances and applications, Catalysts, 3, 2013., 189-217
56. J. Le Cunff, Heterogena fotokatalitička razgradnja herbicida u procjednim i otpadnim vodama, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2013.
57. G. B. Raupp, J. A. Nico, S. Annangi, Two-flux radiation-field model for an annular packed photocatalytic oxidation reactor AIChE 1, 1997., 792-801

58. A. Verma, N.T. Prakash, A.P. Toor, An efficient TiO<sub>2</sub> coated immobilize system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies, *Chemosphere*, 109, 2014., 7- 13
59. M. Mirzaei, B. Dabir, M. Dadvar, M. Jafarikojour, An investigation into the photocatalysis of phenol using a spinning disc photoreactor immobilized with TiO<sub>2</sub> nanoparticles: hydrodynamic modeling and reactor optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017.
60. Yatmaz, H.; Wallis, C.; Howarth, C., The spinning disc reactor– studies on a novel TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor. *Chemosphere*. 2001, 42, 397-403.
61. I. Boiarkinaa, S. Pedronb, D. A. Pattersona, An experimental and modelling investigation of the effect of the flow regime on the photocatalytic degradation of methylene blue on a thin film coated ultraviolet irradiated spinning disc reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 14–24
62. L. Zhang, W. A. Anderson, Z. J. Zhang, Development and modeling of a rotating disc photocatalytic reactor for wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 121, 2016., 125–134
63. M. Mirzaei, M. Jafarikojour, B. Dabir, M. Dadvar, : Evaluation and modeling of a spinning disc photoreactor for degradation of phenol: impact of geometry modification, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017.
64. Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J.C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., Brunotte, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, K.H., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J.F., Rangel, C.M., *Solar Energy*, 67, 2000., 317–330

## 9. Životopis

Lana Topalović [REDACTED] Osnovnu školu završila je u Prvoj osnovnoj školi Varaždin nakon koje upisuje prirodoslovno matematički smjer u Prvoj gimnaziji Varaždin. Nakon završene srednje škole, 2014. godine upisuje fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu odradila je u Plivi gdje nakon odrađene prakse nastavlja studentski raditi. Za vrijeme preddiplomskog studija bila je demonstrator na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu gdje je izradila i završni rad pod stručnim vodstvom izv. prof. dr. sc. Vanje Kosar.