

# Fotokatalitička razgradnja fenolnih spojeva TiO<sub>2</sub> katalizatorima

---

**Bakić, Kristian**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:149:805019>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-02**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Kristian Bakić

**FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA FENOLNIH SPOJEVA TiO<sub>2</sub>**  
**KATALIZATORIMA**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, FKIT

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić, FKIT

Izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

*Hvala dragom Bogu što vodi moj život i što mi je na put stavio osobe uz čiju pomoć sam došao  
do ovog trenutka:*

*mentora, izv. prof. dr. sc. Vanju Kosara, koji je predložio temu, vodio i usmjeravao izradu ovog  
rada;*

*asistenticu Kristinu Babić, mag. ing. cheming., koja mi je pomogla, kako u eksperimentalnom  
dijelu rada, tako i mnogim savjetima pri pisanju rada;*

*prof. dr. sc. Zorana Gomzija, koji je pomogao riješiti mnoge nejasnoće pri tumačenju rezultata  
tehničke probleme kod aparature;*

*dr. sc. Vesnu Tomašić, prof., koja je pomogla pročistiti tekst rada;*

*moju obitelj, koja je uvijek uz mene i koja je podupirala moj studij;  
prijatelje, koji su bili podrška i koji su mi uljepšali ovo razdoblje života*

*ljubavi, koje su me motivirale, poticale i davale mi snagu;*

*ostale profesore, od kojih sam puno naučio i koji su mi pojačali interes za struku.*

*Svima od srca zahvaljujem.*

*Dives in misericordia*

## SAŽETAK

Postojana organska onečišćivala (eng. *persistent organic pollutants*, POPs) su spojevi koji se teško uklanjaju iz otpadnih voda. Tradicionalne metode uklanjanja tih spojeva često su skupe i opasne za okoliš.

Fotokataliza se, kao jedan od naprednih oksidacijskih procesa (eng. *advanced oxidation processes*, AOPs), istražuje kao moguća metoda uklanjanja postojećih organskih onečišćivala iz otpadnih voda. U dosadašnjim istraživanjima poseban je naglasak stavljen na fotokatalizu u prisutnosti TiO<sub>2</sub> kao fotokatalizatora.

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj radnih uvjeta (temperatura, koncentracija onečišćivala, valna duljina izvora zračenja, prisutnost/odsutnost katalizatora, izvedba reaktora, masa katalizatora) na kinetiku fotokatalitičke razgradnje fenola. Fenol je izabran, kao modelno onečišćivalo iz grupe POPs-a. Fotokatalitičke reakcije provedene su u anularnom fotokatalitičkom reaktoru, a inicirane su ozračivanjem reakcijskog sustava ultraljubičastim zračenjem.

Nađeno je da se fenol najbrže razgrađuje pri višim temperaturama (35°C) te pri nižim valnim duljinama UV zračenja (254 nm). Fotokatalitička razgradnja fenola provedena je u dvije izvedbe reaktora: reaktoru sa suspendiranim slojem fotokatalizatora i reaktoru s imobiliziranim slojem fotokatalizatora. Izvedba reaktora s imobiliziranim slojem katalizatora nije dala zadovoljavajuće rezultate u razgradnji fenola. Detaljno je opisana kinetika reakcije primjenom Langmuir-Hinshelwoodovog mehanističkog kinetičkog modela.

**Ključne riječi:** fotokataliza, UV-zračenje, titanov (IV) oksid, postojana organska onečišćivala, fenol

## **ABSTRACT**

Persistent organic pollutants (POPs) are hardly removable compounds in wastewaters. Traditional methods for removing these compounds are often expensive and hazardous for environment.

Photocatalysis, as one of the advanced oxidation processes (AOPs), is researching as a possible method for removing POPs from wastewaters. In the previous studies special attention has been given to the photocatalysis in the presence of  $\text{TiO}_2$ .

The aim of this study is to compare influence of different parameters (temperature, pollutant concentration, wavelength of irradiation, presence/absence of the catalyst, reactor configuration, catalyst load) on the kinetic of photocatalytic degradation of phenol, as a model pollutant from POPs group. Catalytic reactions are performed in the annular photocatalytic reactor and initiated by irradiation of reaction system using UV light.

It was found that the phenol degradation rate is greatest at higher temperatures ( $35^\circ\text{C}$ ) and using lower wavelength light (254 nm). Photocatalytic degradation of phenol was carried out in two types of reactor: the slurry reactor and the fixed bed reactor. The fixed bed reactor did not give satisfying results for phenol degradation. The Langmuir-Hinshelwood model is employed to describe reaction kinetic.

**Keywords:** photocatalysis, UV-radiation, titanium (IV) oxide, persistent organic pollutants, phenol

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Postojana organska onečišćivala .....	2
2.2. Tradicionalne metode uklanjanja onečišćenja iz otpadnih voda .....	4
2.3. Napredni oksidacijski procesi .....	4
2.4. Fotokatalizatori.....	9
2.5. Katalitički reaktori.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	20
3.1. Opis eksperimentalnog sustava .....	20
3.2. Priprava katalizatora.....	22
3.3. Tekućinsko-kromatografska analiza (HPLC).....	23
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	25
5. ZAKLJUČCI.....	35
6. LITERATURA .....	36
7. PRILOZI .....	39

## 1. UVOD

Prirodni vodni resursi neophodni su za razvoj i ekonomski napredak, a njihova zaštita pripada u nacionalne prioritete. Cjelokupno područje voda pravno je uređeno Zakonom o vodama<sup>1</sup>, kojim se uređuje pravni status voda i vodnog dobra, način i uvjeti upravljanja vodama, organiziranja i obavljanja poslova i zadataka kojima se ostvaruje upravljanje vodama. Pokazatelji kakvoće industrijskih otpadnih voda, koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ili u površinske vodotokove te njihove granične vrijednosti, u Hrvatskoj su propisani Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda<sup>2</sup>. Prema količini otpadne vode u Hrvatskoj, najveće emisije otpadaju na kemijsku i petrokemijsku industriju. Tako dolazi do progresivne akumulacije organskih onečišćujućih tvari koje, osim što prilikom razgradnje troše kisik iz vode, mogu uzrokovati akutno trovanje živih organizama i narušiti ravnotežu ekosustava. S obzirom na sve strože ekološke kriterije, potrebno je pravilno odabrati postupak ili kombinaciju postupaka pročišćavanja voda kako bi se postigla zadovoljavajuća učinkovitost procesa. POPs, među kojima su i fenoli, se zbog svojih svojstava u otpadnim vodama nameću kao skupina kojoj je potrebno posvetiti posebnu pažnju.

Fenol je jako toksičan, čak i pri najmanjim koncentracijama u industrijskim efluentima, zbog čega je potrebno uklanjati ga iz otpadnih voda. Za uklanjanje većih koncentracija fenola (>100 mg/L) u vodama preporučuju se kapljevinska ekstrakcija, destilacija, adsorpcija i membranski procesi. Kad je fenol u otpadnim vodama prisutan u manjim koncentracije (<100 mg/L), učinkovite metode uklanjanja su biološka obrada, kemijske i elektrokemijske metode te napredni oksidacijski procesi, od kojih fotokataliza budi najveće zanimanje<sup>3</sup>.

Počeci primjene fotokatalize vežu se uz 1972. god., kad su japanski znanstvenici Fujishima i Honda otkrili da u prisutnosti titanovog dioksida dolazi do fotokemijske razgradnje vode na vodik i kisik<sup>4</sup>. Pojam fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski (među)produkti. Prednost fotokatalize je u relativno niskoj cijeni katalizatora i njegovim fizikalnim, kemijskim i mehaničkim svojstvima. Također, za provedbu reakcije fotokatalize, osim samog fotokatalizatora i izvora zračenja, nisu potrebne dodatne kemikalije.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Postojana organska onečišćivala

Postojana organska onečišćivala definiraju se kao spojevi koji su u određenom stupnju otporni na fotolitičku, biološku i kemijsku razgradnju. Dijelev se na dvije osnovne skupine, (poli)cikličke aromatske ugljikovodike i halogenirane ugljikovodike. Djelomično su hlapljivi, što im omogućuje gibanje kroz velike udaljenosti u atmosferi, bilo kao plinovi u zraku ili adsorbirani na krute čestice u atmosferi. Tako se, zbog svoje iznimne pokretljivosti, ti spojevi mogu pojaviti na mjestima na kojima ne postoji njihov izvor (otvorena mora, pustinje, polovi) i tamo prouzročiti štetu.

Postojana organska onečišćivala većinom su pesticidi no to mogu biti i dioksini, furani i ostali spojevi, najčešće nusproizvodi u industriji<sup>5</sup>. Međunarodne organizacije UN-ECE (United Nations Economic Commission for Europe) i UNEP (United Nations Environment Programme) dale su 1998. godine prve protokole o POPs spojevima s ciljem praćenja i smanjenja onečišćenja okoliša postojanim organskim onečišćivalima<sup>6</sup>. U ovu skupinu spojeva spadaju i fenoli i njegovi spojevi. Fenol se, s obzirom na toksičnost i učestalost u otpadnim vodama industrije, često koristi u istraživanjima pročišćavanja voda kao modelna komponenta<sup>3,7</sup>.

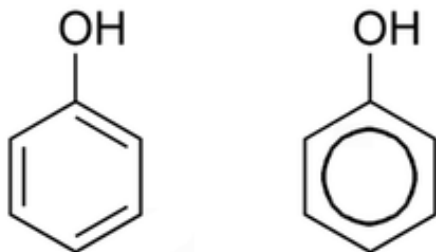
#### **Fenolne otpadne vode**

Fenolni spojevi predstavljaju skupinu spojeva kod kojih je hidroksilna skupina (OH<sup>-</sup>) vezana izravno na aromatski ugljikovodik - benzen. Najjednostavniji predstavnik je fenol, molekulske formule C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH. (slika 2.1, tablica 2.1).

Fenol je osnovna sirovina za dobivanje različitih proizvoda, među kojima su herbicidi, lijekovi, boje i kozmetički proizvodi. Najvećim dijelom (35 %) upotrebljava se kao intermedijer u proizvodnji fenolnih smola (npr. bakelit)<sup>3</sup>. Također, kondenzacijom fenola s acetonom nastaje bisfenol-A (BPA), važan prekursor u proizvodnji polikarbonata i epoksidnih smola<sup>8</sup>. Djelomičnom hidrogenacijom fenola dobiva se cikloheksanon, prekursor u proizvodnji najlona. Neionski deterdženti proizvode se alkilacijom fenola do alkilfenola, koji potom reagiraju u reakcijama etoksilacije. Fenol se koristi i kao prekursor za mnoge lijekove (najviše aspirin), ali i



mnoge herbicide i druge farmaceutske pripravke<sup>3</sup>. Trenutno se u svijetu proizvodi 6 milijuna tona fenola godišnje, sa stalnim trendom porasta proizvodnje<sup>7</sup>.



**Slika 2.1.** Kemijska struktura fenola

**Tablica 2.1.** Osnovna fizikalna svojstva fenola<sup>9</sup>

<b>Relativna molekulska masa</b>	94,11 g/mol
<b>Gustoća</b>	1058 kg/m <sup>3</sup>
<b>Temperatura taljenja</b>	40,5 °C
<b>Temperatura vrenja</b>	181,7 °C
<b>Topljivost u vodi</b>	84,2 g/L

Fenol je izrazito toksičan spoj za koji se sumnja da ima mutagena i kancerogena svojstva, te je zbog toga zabranjeno nekontrolirano ispuštanje u okoliš svih otpadnih voda koje ga mogu sadržavati<sup>10</sup>. Fenol i njegove pare nadražujuć su za oči, kožu i dišni sustav. Učestali i trajni kontakt s kožom može izazvati dermatitis i opekline drugog i trećeg stupnja. Udisanje njegovih para može uzrokovati edem na plućima. Također djeluje na središnji živčani sustav i srce te može uzrokovati aritmiju, infarkt i komu. Relativno se brzo upija kroz kožu, a trovanje vodi do paralize središnjeg živčanog sustava.

Fenoli su među najčešćim organskim onečišćivačima prisutnim u otpadnim vodama različitih industrija, kao što su isplinjavanje ugljena, proizvodnja polimernih smola, rafiniranje nafte, koksiranje, proizvodnja papira, herbicida i fungicida. Njihova prisutnost u prirodnim vodama može dovesti do formiranja supstituiranih spojeva tijekom dezinfekcijskih i oksidacijskih procesa. Ti spojevi zatim inhibiraju učinak mikroorganizama tijekom biološke obrade voda<sup>9</sup>. Granična vrijednost emisije fenola u površinskim vodama regulirana je Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, te iznosi 0,1 mg/L, dok za sustav javne odvodnje iznosi 10 mg/L<sup>2</sup>.

## 2.2. Tradicionalne metode uklanjanja onečišćenja iz otpadnih voda

Obrada otpadnih voda predstavlja postupak djelomičnog smanjenja količina onečišćujućih tvari do propisanih vrijednosti ili potpunog uklanjanja istih<sup>11</sup>. Posebnu opasnost za okoliš predstavljaju industrijske otpadne vode, budući da nerijetko sadrže štetne i toksične tvari organskog i anorganskog podrijetla. Industrijski pogoni koji su priključeni na sustave javne odvodnje, u pravilu imaju ugrađene uređaje za prethodno pročišćavanje otpadnih voda. Prikupljene komunalne otpadne vode i dijelom pročišćene industrijske otpadne vode zatim se zajednički čiste na komunalnim uređajima. Na taj se način kakvoća industrijskih otpadnih voda svodi na razinu kakvoće komunalnih otpadnih voda<sup>12</sup>.

Kod odabira metode treba voditi računa o vrsti onečišćenja, količini otpadne vode, o zahtijevanoj kvaliteti vode, pazeći pritom da ne dođe do dodatnog opterećenja vode razgradnim produktima, te o ekonomskoj opravdanosti, koja je najčešće ključni faktor u industrijskoj primjeni. Postoje različite tehnologija obrade otpadnih voda koje sadrže organska onečišćivala:

nedestruktivne metode - zasnivaju se na fizikalnim procesima adsorpcije, stripiranja, itd.

destruktivni biološki procesi - zasnivaju se na biorazgradnim procesima primjenom aktivnog mulja.

destruktivni oksidacijski procesi - zasnivaju se na oksidacijskim kemijskim procesima, a uključuju:

- toplinsko ili katalitičko spaljivanje
- mokru oksidaciju
- napredne oksidacijske procese<sup>13</sup>

## 2.3. Napredni oksidacijski procesi

Komercijalni postupci za uklanjanje toksičnih organskih spojeva posjeduju neke nedostatke, kao što su cijena kemikalija, potreba za zbrinjavanjem viška aktivnog mulja ili spaljivanjem/odlaganjem organske komponente koja se ne može regenerirati i vratiti u proizvodni proces. Sve to zahtijeva dodatna ulaganja. U takvim je situacijama pogodnije primijeniti postupak kojim će se organska tvar potpuno oksidirati ili prevesti u neškodljiv oblik<sup>10</sup>. U posljednjih 20-ak godina sve se češće primjenjuju napredni oksidacijski procesi, kao

alternativa klasičnim kemijskim, biološkim i fizikalnim procesima obrade otpadnih voda. Glavna prednost tih procesa, u usporedbi s ostalim spomenutim procesima je omogućavanje potpune razgradnje postojećih organskih onečišćivala do vode, ugljičnog dioksida i anorganskih iona (potpuna mineralizacija). U navedenim procesima, pod utjecajem kemijske, električne ili energije zračenja, u vodenom mediju nastaju reaktivne čestice, hidroksilni radikali ( $\text{OH}^\bullet$ ), koji oksidiraju većinu kompleksnih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Karakterizira ih mala selektivnost, što je korisno svojstvo oksidanta koji se upotrebljava u obradi otpadnih voda ili općenito u rješavanju problema onečišćenja. Raznovrsnost AOPs-a još je veća činjenicom da postoje različiti mehanizmi kojima se mogu generirati hidroksilni radikali, što uvelike olakšava njihovu prilagodbu uvjetima u kojima se primjenjuju.

#### Podjela naprednih oksidacijskih procesa

- AOPs temeljeni na  $\text{O}_3$ 
  - Ozonacija pri visokim pH vrijednostima
  - Ozonacija potpomognuta UV zračenjem
  - Katalizirana ozonacija
- AOPs temeljeni na  $\text{H}_2\text{O}_2$ 
  - Fenton procesi
  - $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV
- Fotoliza
- Fotokataliza
- Elektrokemijski potpomognuta fotokataliza
- Ultrazvučne tehnologije
- Oksidacija elektronima
- Elektrofotokataliza

#### *Ozonacija*

Ozonacija je proces koji djeluje na dva načina: izravnom reakcijom ozona s onečišćivalom ili mehanizmom slobodnih radikala, pri čemu ozon razgradnjom u reakciji s vodom generira hidroksilne radikale te zatim oni razgrađuju molekule onečišćivala. Ozonacija u kombinaciji s

vodikovim peroksidom djeluje na način da hidroksilni radikali nastaju reakcijom ozona s vodikovim peroksidom lančanim radikalskim mehanizmom.



### ***Fenton i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sustavi***

Fentonov sustav sastoji se od soli željeza (II) i vodikovog peroksida, koji reakcijom daju hidroksilne radikale :



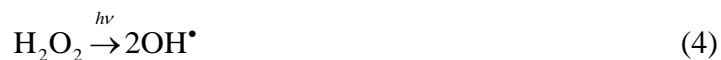
### ***Kombinacije tehnika***

Ozonacija potpomognuta UV-zračenjem



Kod ove kombinacije uočen je značajni sinergistički učinak u fotokatalitičkoj razgradnji supstituiranih aromatskih spojeva, kao što su nitrobenzeni<sup>14,15</sup>.

### ***Djelovanje vodikovog peroksida potpomognuto UV-zračenjem***



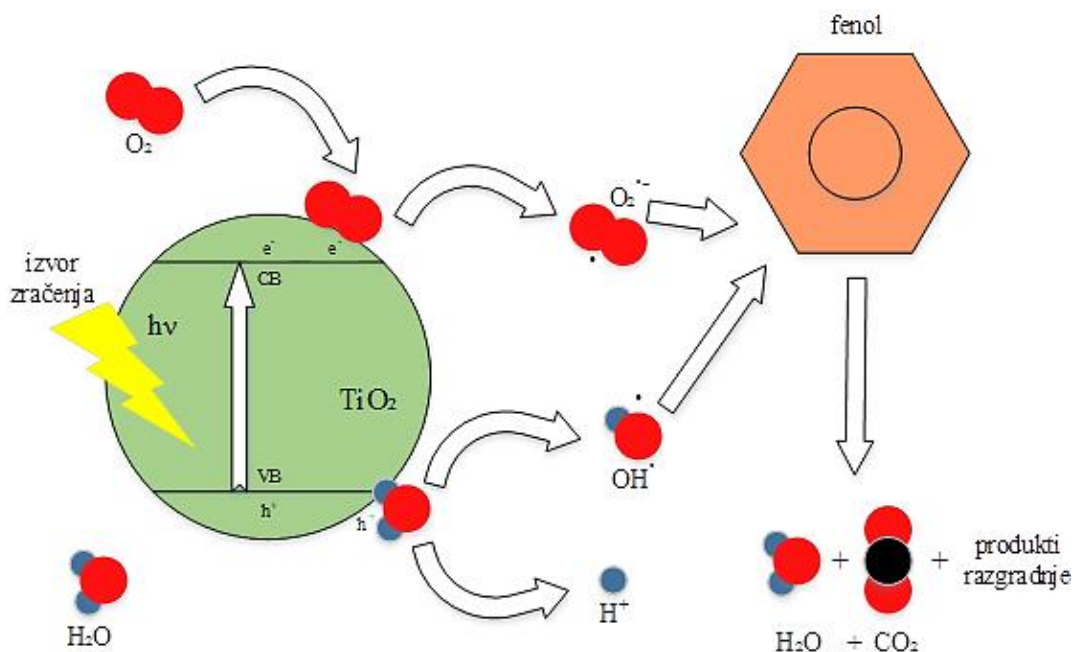
Kao izuzetno moćnom se pokazala kombinacija ozona, vodikovog peroksida i UV-zračenja, koja relativno brzo dovodi do potpune mineralizacije<sup>16</sup>. Smatra se najučinkovitijom za tretman efluenta koji su jako onečišćeni aromatskim spojevima<sup>17</sup>.

### ***Fotokataliza***

Da bi se odvijala heterogena fotokatalitička reakcija, potrebne su tri komponente: emitirani foton odgovarajuće valne duljine, površina fotokatalizatora (najčešće poluvodički materijal) i snažni oksidans (najčešće kisik)<sup>18</sup>. Do iniciranja fotokatalitičkog procesa dolazi pobuđivanjem molekula fotokatalizatora fotonima odgovarajuće energije, koja je veća ili jednaka energiji zabranjene vrpce poluvodiča (eng. *band gap energy*,  $E_{bg}$ ). Energija zabranjene vrpce definirana je kao razlika između energijskih nivoa prazne vodljive vrpce (eng. *conduction band*, CB) i popunjene valentne vrpce (eng. *valence band*, VB). I dok je energija zabranjene vrpce ( $E_{bg}$ ) niska kod

vodiča, ona je značajna kod poluvodičkih materijala i reda je veličine nekoliko elektronvolta (eV).

Nakon pobuđivanja molekula poluvodiča, dolazi do generiranja para elektron-šupljina. Elektron, koji prima energiju zračenja, prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu. U valentnoj vrpici ostaje pozitivno nabijena šupljina,  $h^+$ <sup>19</sup>. Tako pobuđeni elektroni i šupljine mogu reagirati na tri načina: mogu se rekombinirati, uz oslobađanje toplinske energije, ostati zarobljeni na površini poluvodiča u metastabilnom stanju ili reagirati s elektron donorima i elektron akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča<sup>20</sup>. Elektroni i pozitivne šupljine mogu ili izravno reagirati s onečišćivalom ili mogu generirati hidroksilne radikale u reakciji s vodom. Mehanizam heterogene fotokatalize prikazan je na slici 2.2, a jednačbe 5-10 opisuju mehanizam reakcije.



**Slika 2.2.** Mehanizam heterogene fotokatalize

Dva su puta nastanka hidroksilnih radikala: reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode (jednačba 5) ili s hidroksilnim ionom na površini poluvodiča (jednačba 6). U razgradnji organskih spojeva hidroksilni radikal je primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti rekombinaciju parova elektron-šupljina, jer će u reakciji s

elektronom proizvesti radikal (jednadžba 7). U slučaju potpune konverzije (mineralizacije) konačni produkti su CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.

Pretpostavljaju se dva osnovna mehanizma fotokatalitičkih reakcija. Prema jednom mehanizmu, šupljine u valentnoj vrpici izravno reagiraju s organskim spojevima (jednadžba 8), a prema drugom mehanizmu hidroksilni radikali vezani na površini katalizatora oksidiraju organske spojeve (jednadžbe 9 i 10)<sup>21,22</sup>.



Prednost fotokatalize je u njezinoj neselektivnosti, što znači da se razgrađuju gotovo svi toksični spojevi, organski ili anorganski. S obzirom da potpunom razgradnjom nastaju CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, nema mulja kao produkta razgradnje. Fotokatalizator se reakcijom ne mijenja te za odvijanje reakcije nisu potrebne dodatne kemikalije. Stoga je moguće postići značajne uštede u procesu i dizajnu opreme. Nadalje, privlačne sile između nečistoća i površine katalizatora omogućuju provedbu reakcije i pri nižim koncentracijama.

Na prednost poluvodiča u fotokatalizi ukazuje i vrijednost oksidacijskog potencijala pozitivno nabijene šupljine koja iznosi 2,35 eV i puno je veća u odnosu na klor (1,00 eV) ili ozon (1,52 eV), što govori o većoj reaktivnosti šupljine u odnosu na druga oksidacijska sredstva za razgradnju onečišćivala (tablica 7.1., Prilozi).

Prema principima fotokatalitičkih reakcija, glavni koraci u reakciji odvijaju se na površini fotokatalizatora, stoga će adsorpcija organskih komponenti na površini katalizatora utjecati na brzinu reakcije, a spojevi s visokim adsorpcijskim kapacitetom će favorizirati reakciju degradacije. Kinetika heterogene poluvodičke katalize najčešće se opisuje Langmuir-Hinshelwoodovim modelom pseudohomogene reakcije prvog reda<sup>19,23-26</sup>. Ovaj model dovodi u vezu stupanj površinski katalizirane reakcije i pokrivenost površine supstratom. Prema modelu, stupanj monomolekularne površinske reakcije proporcionalan je pokrivenosti površine. Ta

ovisnost porastom koncentracije onečišćenja funkcijski raste do trenutka zasićenja površine fotokatalizatora supstratom. Model je prvotno zamišljen za opisivanje kinetike heterogenih reakcija plinova na krutom katalizatoru, međutim pokazao je dobro slaganje s eksperimentalnim rezultatima u fotolitičkim i fotokatalitičkim reakcijama, nakon što se u obzir uzmu neke pretpostavke.

I dok je adsorpcija važna za reakcije koje se odigravaju na površini, ona ne mora utjecati na reakcije s hidroksilnim radikalima, budući da oni mogu difundirati u vodu. Kad se kaže da je reakcija prvog reda, znači da ovisi samo o jednoj varijabli, u ovom slučaju o koncentraciji onečišćenja (fenola) u vodi<sup>19</sup>.

## 2.4. Fotokatalizatori

Glavne odlike fotokatalize su niska cijena katalizatora i njihova potencijalno velika mogućnost primjene u industriji. Fotokatalizatori posjeduju svojstva koja se mogu modificirati u širokom rasponu vrijednosti (primjerice, dopiranjem se može promijeniti valna duljina fotoaktivacije)<sup>27</sup>. Dobra mehanička, kemijska i fizikalna svojstva čine ih ozbiljnim kandidatom za zamjenu postojećih skupih i opasnih metoda uklanjanja POPs-a. Poluvodički materijal s fotokatalitičkom aktivnosti određuju veličina čestica, energija zabranjene zone, aktivna površina, vrijeme trajanja parova elektron-šupljina, stabilnost i druga fizikalno-kemijska svojstva. Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO<sub>2</sub>, ali i drugi poluvodički materijali se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori<sup>28</sup>. Tablica 2.2 pokazuje energije zabranjene vrpce za pojedine poluvodiče. Titanov (IV) oksid, zbog energije zabranjene vrpce, generira parove elektron-šupljina, koji posjeduju energiju potrebnu za razgradnju vode i organskih spojeva. U odnosu na ostale poluvodiče, najviše se istražuje zbog svoje niske cijene, velike dostupnosti i dobrih mehaničkih svojstava.

**Tablica 2.2.** Energije zabranjenih vrpce pojedinih poluvodiča<sup>29</sup>

Poluvodič	Si	CdTe	CdSe	MoS <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdS	WO <sub>3</sub>	ZnO	TiO <sub>2</sub>	ZnS	SnO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
<i>E</i> <sub>bg</sub> , eV	1,1	1,4	1,7	1,7	2,2	2,4	2,8	3,2	<b>3,2</b>	3,6	3,8	5,0

## ***Titan (IV) oksid, TiO<sub>2</sub>***

Titanov dioksid se više od 90 godina primjenjuje u mnogim granama industrije, kao što su proizvodnja boja, premaza, adheziva, papira, kartona, plastike, gume, tekstila, keramike, krovnih materijala, kozmetike, farmaceutika, bojila za hranu, sredstva za tretiranje vode i katalitičkih sustava. TiO<sub>2</sub> je bijela kruta anorganska tvar, termički stabilna, nezapaljiva, slabo topljiva u vodi. Prema UN-ovom Globalnom sustavu za klasifikaciju i označavanje kemikalija, nije klasificirana kao opasna. Od njegove prve komercijalne primjene, 1923. god., nije zabilježena posljedica prekomjernog izlaganja ovom materijalu u bilo kojem obliku.

Razlika između TiO<sub>2</sub> koji se koristi kao pigment i onog koji se koristi u fotokatalizi je u raspodjeli veličina čestica. Kod prvog slučaja ta se raspodjela kreće u području 200-350 nm, dok su čestice TiO<sub>2</sub> korištene u fotokatalizi u području veličina manjih od 100 nm<sup>26</sup>.

TiO<sub>2</sub> je fotokatalizator koji se najviše istražuje, zbog svojih prednosti od kojih su neke visoka fotoosjetljivost, kemijska stabilnost, netoksičnost, dostupnost, niska cijena i prihvatljivost za okoliš. Energija zabranjene zone za TiO<sub>2</sub> iznosi 3,2 eV (anataz), odnosno 3,0 eV (rutil), a valna duljina svjetlosti koja odgovara ovoj energiji fotona je u području 240-390 nm (UV-zračenje). Velika energija zabranjene zone i mogućnost apsorpcije samo UV-zračenja, koje čini 6 % Sunčevog spektra, predstavlja ograničavajući faktor u primjeni TiO<sub>2</sub> u komercijalne svrhe<sup>30</sup>. Međutim, mnoge pozitivne značajke TiO<sub>2</sub> kao poluvodičkog fotokatalizatora mogu premostiti ograničenje njegovog spektralnog profila i stoga je TiO<sub>2</sub> najčešće primjenjivani poluvodički materijal u istraživanju fotokatalize za pročišćavanje voda. Najčešće upotrebljavani oblik u fotokatalizi je anataz, jer pokazuje najveću aktivnost te posjeduje najbolji odnos fotoaktivnosti i stabilnosti<sup>19</sup>.

## **2.5. Katalitički reaktori**

Kemijski reaktor je procesni uređaj u kome se svrhovito odvija i vodi kemijska reakcija u cilju dobivanja određenog korisnog produkta. Polazna je točka u dimenzioniranju i projektiranju određenog kemijskog procesa. Postoje tri osnovna tipa reaktora: kotlasti, protočno-kotlasti i cijevni. Kotlasti reaktori su zatvoreni sustavi (nema izmjene tvari s okolinom nakon pokretanja reakcije do njezinog završetka, ali se energija može izmjenjivati) s idealnim miješanjem koje omogućuje homogeni sastav reakcijske smjese (sastav reakcijske smjese identičan je u svakoj



točki u reaktoru). Njihov je rad nestacionaran, što znači da se brzina reakcije i sastav reakcijske smjese u reaktoru mijenjaju s vremenom. Značajke protočno-kotlastog reaktora su otvorenost sustava za izmjenu tvari i energije, dobro miješanje te mogućnost i stacionarnog i nestacionarnog rada. Cijevni reaktor je također otvoreni sustav koji u pravilu radi stacionarno. Veličine stanja se mijenjaju uzduž reaktora te se bilančne jednadžbe zbog toga izvode za diferencijalni volumen. Reakcijska smjesa se kroz reaktor giba tzv. idealnim strujanje koje ukazuje na jednaku brzinu strujanja po presjeku reaktora.<sup>31</sup>

## **Kotlasti reaktori**

Budući da su se eksperimenti vezani uz ovaj rad izvodili u kotlastom reaktoru, potrebno je reći nešto više o kotlastom reaktoru. Kotlasti reaktor je zatvoreni sustav, radi u nestacionarnom stanju i posjeduje usredotočene veličine stanja.

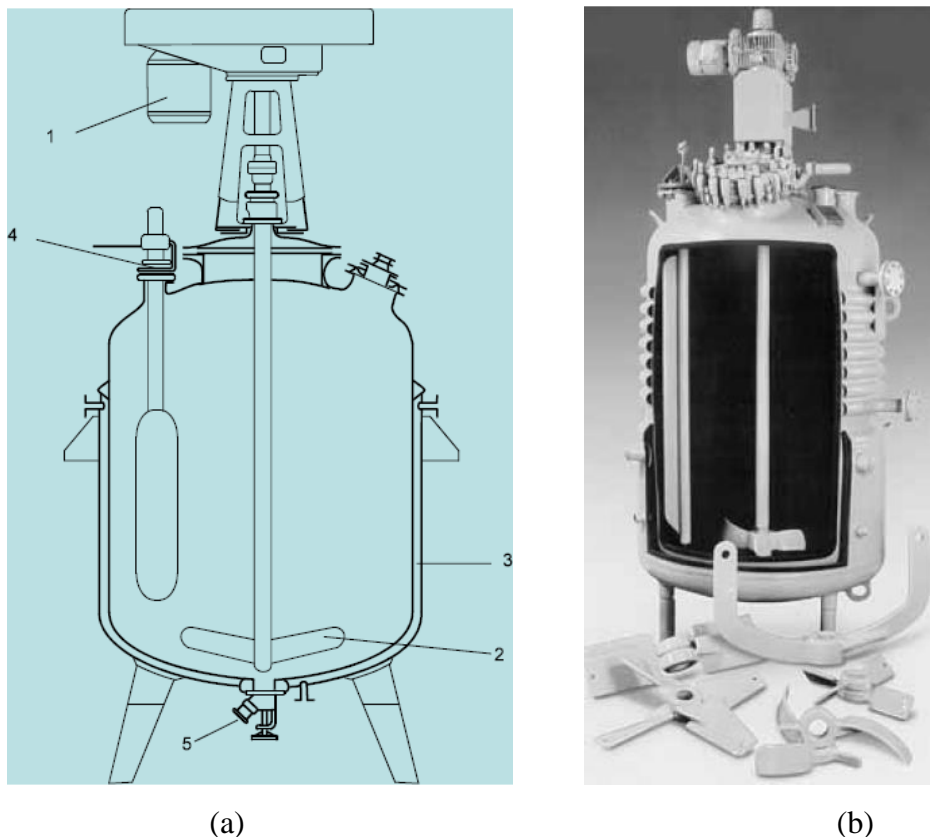
Zbog ekonomičnosti, kotlasti reaktori se često koriste za proizvodnju manjih količina produkata, npr. lijekova, organskih bojila i drugih kemikalija, odnosno u slučajevima kad je cijena rada i proizvodnje niža od investicijskih troškova u nova postrojenja.

Osnovne značajke kotlastih reaktora su:

- uglavnom se koriste za provedbu reakcija u kapljevitj fazi
- temperatura se može lako kontrolirati zbog homogenosti reakcijske smjese, tj. dobrog miješanja
- dobro miješanje poboljšava prijenos topline kroz reakcijski medij i kroz stijenke uređaja za izmjenu topline (stijenka reaktora ili ugrađena zmijača). Izmjena topline može se ostvariti i pomoću miješala
- vrlo sitne čestice katalizatora mogu se dobro i jednolično suspendirati u kapljevitj fazi i tako ostvariti neophodno dobar kontakt s reaktantima i postići veliku aktivnu površinu

Konstruktivno su kotlasti reaktori uglavnom valjkaste posude sa zaobljenim dnom i odgovarajućim uređajima za prijenos topline i miješanje. Uz to su opskrbljeni odgovarajućim cjevovodima i ventilima za unos i izvođenje reakcijske smjese, kontrolnim i mjernim osjetilima, sigurnosnim brtvama, oknima za vizualnu provjeru itd. Kotlasti reaktori većinom su postavljeni

vertikalno i uklopljeni su kao jedna od procesnih jedinica u tehnološki proces. Uobičajeni kotlasti reaktor prikazan je na slici 2.3.



**Slika 2.3.** Kotlasti reaktor: (a) shematski prikaz s bitnim elementima: 1 - motor, 2 - miješalo, 3 - plašt, 4 - ulaz, 5 - izlaz (b) jedna od mogućih izvedbi

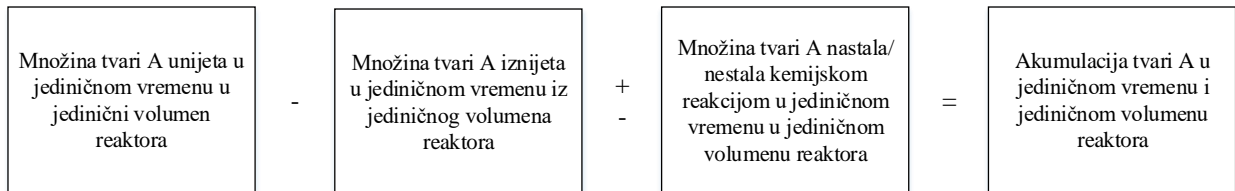
Valjkasti oblik reaktora uvjetovan je uglavnom konstruktivnim razlozima, lakšom proizvodnjom, mogućnošću postizanja višeg tlaka, boljim miješanjem kao i jednostavnijim čišćenjem. Kotlasti reaktori su po nekim svojim značajkama prilagodljiviji promjeni reakcijskih uvjeta od kontinuiranog načina vođenja reakcije, odnosno protočno-kotlastih i cijevnih reaktora. Neki razlozi tome su:

- dodavanje reaktanata lako se može količinski i vremenski programirati
- temperatura se može lako mijenjati, odnosno programirati za vrijeme reakcije tako da bude optimalna s obzirom na selektivnost jednog produkta (za složene reakcije)
- vrijeme trajanja reakcije lako se može mijenjati u vrlo širokim granicama, što ima posredni utjecaj i na izvedbu prijenosa topline

U kotlastim reaktorima uglavnom se proizvode manje količine produkata po radnom ciklusu. Kotlasti reaktori često se koriste na početku proizvodnje, odnosno kao neka vrsta pokusnog reaktora, te se na osnovu saznanja dobivenih u njihovom radu kasnije projektiraju veće proizvodne jedinice<sup>32</sup>.

### Reaktorski model

Opća bilanca množine tvari podrazumijeva sumu množine tvari unijete u jediničnom vremenu u jedinični volumen reaktora, množine tvari iznijete u jediničnom vremenu iz jediničnog volumena reaktora te množinu tvari nastale/nestale kemijskom reakcijom u jediničnom vremenu u jediničnom volumenu reaktora. Kad se uzmu u obzir pretpostavke vezane za kotlasti reaktor (idealno miješanje, nestacionarnost rada, zatvorenost sustava) iz donjeg se prikaza uklone prva dva člana te ostaje samo nastajanje/nestajanje tvari i akumulacija tvari.



Ako se u reaktoru odvija samo jedna reakcija, tada je reaktorski model sastavljen od jedne bilance množine tvari i jedne bilance topline. Tako će matematički model kotlastog reaktora izgledati ovako:

$$r_A V = -\frac{dn_A}{dt} \quad (12)$$

Volumen kotlastog reaktora je stalan, stoga se jednadžba (12) može prikazati pomoću koncentracija,

$$r_A V = -\frac{dc_A}{dt} \quad (13)$$

gdje je

$$c_A = \frac{n_A}{V} \quad dn_A = V dc_A \quad (14)$$

Isti princip vrijedi i za bilancu topline. Količina topline nastale/nestale kemijskom reakcijom jednaka je količini topline izmijenjene s okolinom u jediničnom vremenu. Uz pretpostavku

izoternog rada akumulacija topline se zanemaruje, a izmjenjuje se grijanjem, odnosno hlađenjem. Količina topline koju je potrebno izmijeniti računa se slijedećim izrazom:

$$(-\Delta H_r)V_{r_F} = UA(T_P - T_R) \quad (15)$$

### **Podjela katalitičkih reaktora**

Najjednostavnija podjela katalitičkih reaktora je s obzirom na prirodu katalize. Kataliza može biti homogena i heterogena. Ako su svi sudionici reakcije, uključujući i katalizator, u istoj fazi (plinskoj ili kapljevitaj) govori se o homogenoj katalizi, a ako se nalaze u različitim fazama o heterogenoj katalizi. Prema tome, osnovna podjela reaktora je na homogeno-katalitičke i heterogeno-katalitičke. Međutim moguće su i druge podjele katalitičkih reaktora, kao na primjer:

- a) prema kretanju katalizatora u reaktoru dijele se na reaktore s pokretnim slojem katalizatora i reaktore s nepokretnim slojem katalizatora
- b) prema raspodjeli temperature u reaktoru dijele se na izotermne i neizotermne
- c) prema izmjeni topline s okolinom dijele se na adijabatske i neizotermneadijabatske (NINA) reaktore

### ***Homogeno - katalitički reaktori***

U homogenoj katalizi najčešće se primjenjuju topljivi katalizatori, dok je u heterogenoj katalizi katalizator uglavnom krutina, a reaktanti su plinoviti i/ili kapljevitaj<sup>33</sup>. Velik dio istraživanja u homogenoj katalizi temelji se na uporabi prijelaznih metala i njihovih kompleksa kao katalizatora. Ovi katalizatori postaju sve važniji i već imaju brojne industrijske primjene. Homogena kataliza primjenjuje se u gotovo svim područjima u kemijskoj procesnoj industriji, posebice u reakcijama polimerizacije, pri proizvodnji različitih kemikalija (otapala, deterdženti, plastifikatori) te u proizvodnji finih kemikalija. Velika disperzija homogenih katalizatora smanjuje utjecaj neželjenih komponenti na aktivnost katalizatora (trovanje). Primjerice, u homogenoj katalizi jedna molekula otrova deaktivira jedan aktivni centar, dok u heterogenoj katalizi molekula otrova može blokirati cijelu poru katalizatora koja sadrži više aktivnih centara (začepljenje pora).

### ***Heterogeno - katalitički reaktori***

Najčešće primjenjivane vrste reaktora za heterogeno-katalizirane kemijske i petrokemijske reakcije su reaktori s nepokretnim slojem katalizatora i reaktori s pokretnim - vrtložnim (fluidiziranim ili uzvitlanim) slojem katalizatora. Heterogeno-katalitičke reakcije kod kojih je katalizator čvrst, a reaktanti su u plinskoj i/ili kapljevitofazi mogu se provoditi u različitim tipovima reaktora, a izbor reaktora i način provedbe procesa ovisit će o kinetici, termodinamici, fizičkim značajkama reaktanata i produkata te mehaničkim, fizičkim i kemijskim značajkama katalizatora. Reaktor s nepokretnim slojem katalizatora posjeduje brojne prednosti, kao što su jednostavnost izvedbe, mali zahtjevi za dodatnom opremom, niska cijena koštanja, mogućnost kontinuiranog rada te rad pri različitim protocima, temperaturama i tlakovima. Zbog toga se najčešće koristi u industrijskoj praksi, bilo da se radi o baznoj kemijskoj industriji (sinteza amonijaka, metanola, sumporne kiseline, primarni i sekundarni reforming parom), petrokemijskoj (dobivanje etilen oksida, vinilacetata, butadiena, ftalnog i maleinskog anhidrida, stirena, cikloheksana) ili industriji rafiniranja benzina (katalitički reforming, HDS, hidrokreking).

### ***Reaktori s imobiliziranim slojem katalizatora***

Reaktori s imobiliziranim (nepokretnim) slojem katalizatora se općenito odnose na izvedbe reaktora u kojima su čestice katalizatora izolirane na nosač. Ovaj tip reaktora može doći u različitim izvedbama: s jednim slojem katalizatora (eng. *single-bed*) ili s više slojeva katalizatora (eng. *multibed*). Isto tako može se sastojati od jedne ili više reaktorskih cijevi koje su ispunjene česticama katalizatora i koje rade uglavnom u okomitom, a rjeđe u vodoravnom položaju. Katalizator može biti u obliku granula, kuglica, Raschigovih prstenova i drugih oblika različitih dimenzija (od 0,2 do 1 cm). Kako se u unutrašnjosti zrna katalizatora nalazi najveći broj katalitički aktivnih centara, u cilju smanjenja otpora prijenosu tvari i topline, teži se upotrebi manjih zrna katalizatora. Međutim, tada je pad tlaka kroz katalitički sloj veći, što dovodi do smanjenja učinkovitosti reaktora. Optimalna veličina zrna katalizatora predstavlja kompromis između zahtjeva za što manjim otporom prijenosu tvari i topline i zahtjeva za što manjim padom tlaka.

Reaktori s nepokretnim slojem katalizatora imaju mnoge prednosti u odnosu na ostale tipove reaktora. Prva prednost je jednostavnost izvedbe, što rezultira nižom cijenom uređaja.

To povlači za sobom minimalnu dodatnu opremu. Kod ovog tipa reaktora ne postoji problem odvajanja katalizatora od reakcijske smjese. Analiza njihovog rada je vrlo jednostavna. Posebna prednost im je mogućnost rada u širokom rasponu radnih uvjeta i vremena zadržavanja u reaktoru.

Nedostaci leže u problemima prijenosa topline, kako unutar samog sloja katalizatora, tako i od odnosno do reaktora. Taj se problem djelomično rješava različitim izvedbama reaktora. Drugi nedostatak je u tome što se, zbog pada tlaka kroz katalitički sloj, koriste zrna većih dimenzija pa u slučaju postojanja otpora prijenosu tvari u zrno svi katalitički centri nisu jednako iskorišteni. Međutim, jedan od najvećih nedostataka je nemogućnost kontinuirane regeneracije katalizatora, što isključuje upotrebu ovog tipa reaktora u reakcijama kod kojih aktivnost katalizatora brzo opada. Primjerice, ako je deaktivacija brza, regeneracija katalizatora ili njegova zamjena novim čini ovaj reaktor nepopularnim s ekonomskog stajališta. Problem se može riješiti regeneracijom katalizatora „in situ” no u tom slučaju moraju biti dva ili više reaktora vezana paralelno, što povećava cijenu ukupnog procesa. Ako deaktivacija katalizatora nije jako brza, problem se može riješiti korištenjem dužeg sloja katalizatora od potrebnog za postizanje željene konverzije. U tom slučaju, kako se ulazni sloj katalizatora deaktivira, reakcijska zona se pomiče prema izlazu iz reaktora, ali sloj je dovoljno dug pa se može postići željena konverzija. Korištenje dužeg sloja od potrebnog izbjegava se kod reakcija kod kojih produkt reakcije može biti uzročnik deaktivacije<sup>34</sup>.

Reaktori s nepokretnim slojem katalizatora dijele se na:

1. adijabatske reaktore s nepokretnim slojem katalizatora
2. NINA reaktore s nepokretnim slojem katalizatora
3. prokapne reaktore
4. reaktore s uronjenim slojem

### ***Reaktori sa suspendiranim slojem katalizatora***

U reaktorima sa suspendiranim (pokretnim) slojem čestice katalizatora su raspršene unutar reaktora. Postoje različite izvedbe reaktora s pokretnim slojem katalizatora, kao što je navedeno u prethodnim poglavljima. U ovakvim tipovima reaktora provodi se katalitičko krekiranje nafte, parcijalna oksidacija naftalena do ftalnog anhidrida, sinteza akrilonitrila iz amonijaka, propilena i zraka. Veličina zrna katalizatora kreće se od 0,001 do 0,3 mm.

Prednosti ovakvih izvedbi su:

- mogućnost čestog ili kontinuiranog dodavanja, uklanjanja i regeneracije katalizatora
- mogućnost brzog miješanja reaktanata i katalizatora što podrazumijeva mogućnost uspostavljanja prosječnog sastava
- izotermni rad i učinkovito održavanje temperature
- male dimenzije zrna katalizatora uglavnom uvjetuju odsutnost otpora prijenosu tvari unutarfaznom difuzijom
- velika toplinska učinkovitost zbog velikih brzina prijenosa topline

Nedostaci su sljedeći:

- postizanje vrtložnog sloja zahtijeva dodatnu procesnu opremu
- visoki troškovi održavanja
- kompleksno strujanje fluida vrtložnom sloju; neidealno strujanje/promjene u raspodjeli produkata
- moguće su male promjene u vremenu zadržavanja; otežano postizanje željenih konverzija
- trošenje i gubitak katalizatora
- problemi pri separaciji katalizatora od produkata reakcije
- otežano prenošenje na veće mjerilo<sup>35</sup>

**Tablica 2.3.** Značajke suspenzijskog reaktora

<b>Način rada</b>	uglavnom diskontinuirani
<b>Stupanj automatizacije</b>	nizak
<b>Radni uvjeti (tlak i temperatura)</b>	blagi
<b>Raspodjela temperature</b>	jednolika
<b>Pad tlaka</b>	nizak
<b>Veličina</b>	ograničena
<b>Selektivnost</b>	velika
<b>Sadržaj kapljevine</b>	visok
<b>Značajka djelotvornosti, <math>\eta</math></b>	$\cong 1$
<b>Iskorištenje topline</b>	prihvatljivo
<b>Primjenjivost</b>	neograničena
<b>Prikladnost</b>	velika u slučaju brze deaktivacije katalizatora

Unatoč tome, ove izvedbe reaktora imaju prednost pred ostalim tipovima reaktora u sljedećim slučajevima:

- kod jako egzotermnih ili endotermnih reakcija koje zahtijevaju učinkovit prijenos topline i dobro održavanje temperature
- u procesima sa brзом deaktivacijom katalizatora gdje postoji potreba za kontinuiranom regeneracijom i/ili zamjenom potrošenog katalizatora bez zaustavljanja procesa
- reakcije kod kojih je nužan minimalni otpor difuziji u pore što se može postići primjenom malih dimenzija katalizatora

Suspenzijski reaktori su višefazni reaktori koji se rabe u kemijskoj, biokemijskoj i farmaceutskoj industriji za provedbu reakcija hidriranja, oksidacija, halogeniranja, fermentacija i sl. Mogu raditi kontinuirano, polukontinuirano i diskontinuirano, pa su zbog toga pogodni za masovnu proizvodnju kemikalija<sup>36</sup>.

Reaktori s pokretnim slojem katalizatora dijele se na:

1. reaktore s vrtložnim slojem
2. suspenzijske kolonske reaktore
3. suspenzijske kolonske reaktore s vrtložnim slojem
4. suspenzijske reaktore s mehaničkim miješanjem

suspenzijske reaktore s povratnim tokom

### **Anularni fotokatalitički reaktor**

Anularni reaktor, koji predstavlja posebnu vrstu cijevnih reaktora, sastoji se od dva koncentrična cilindra, pri čemu reakcijska smjesa prolazi kroz prostor između ta dva cilindra. Tanki sloj katalizatora obično se nanosi na unutarnju stijenku vanjskog cilindra, a jednoliko ozračivanje reaktora ostvaruje se uporabom centralno postavljene UV-lampe, koja je smještena u unutarnjem cilindru. Kroz plašt struji medij za grijanje i hlađenje. Koncentrični cilindri se obično izrađuju od borosilikatnog stakla, koje je propusno za UV-zračenje<sup>18</sup>.

U fotoreaktoru odvijaju se reakcije fotolize i fotokatalize, pri čemu za reakcije fotolize nije neophodna prisutnost fotokatalizatora. Razlika u odnosu na klasične izvedbe reaktora je u tome što fotokatalitički reaktor posjeduje izvor zračenja, koji inicira reakciju fotolize, odnosno fotokatalize. Izvedba fotokatalitičkog reaktora s velikom djelotvornošću i njegovo prenošenje na veće (industrijsko) mjerilo danas je jedan od najvećih izazova u fotokatalizi. Najviše se napora



posvećuje geometriji fotokatalitičkog reaktora, izboru fotokatalizatora i odabiru jedinstvenog izvora zračenja. Na djelotvornost fotokatalitičkog reaktora također utječu koncentracija onečišćenja, specifična aktivna površina i veličina čestica fotokatalizatora te intenzitet zračenja<sup>37</sup>.

### **Usporedba sa suspendiranim slojem i nepokretnim slojem**

U reaktoru s imobiliziranim slojem katalizatora postoji mogućnost modifikacije katalizatora površinskim sredstvom ili nekim mehaničkim putem. Postupak regeneracije katalizatora je jednostavniji u odnosu na reaktor sa suspendiranim slojem katalizatora. S druge strane, nedostaci reaktora s nepokretnim slojem katalizatora su mala aktivna površina za reakciju u odnosu na suspendirani sloj katalizatora, kao i problemi koji se javljaju pri prijenosu reaktanata kroz masu katalizatora<sup>18</sup>.

U reaktoru sa suspendiranim slojem katalizatora može se pretpostaviti da su čestice katalizatora raspršene u svaku točku reakcijskog sustava, što omogućuje homogenost sustava. Dodatna prednost suspenzijskog reaktora je u velikoj slobodnoj površini čestica katalizatora, koja je dostupna za reakciju fotokatalize. Ipak, filtracija radi odvajanja i recikliranja praha suspendiranog u obrađenoj vodi povećava troškove i stvara sekundarni otpad. Dodatni problem vezan uz primjenu suspendiranog sloja katalizatora nalazi se u mogućnosti pojave aglomeracije čestica, što negativno utječe na stabilnost suspenzije i smanjuje aktivnu površinu za fotokatalizu.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Kao katalizator je korišten komercijalni  $\text{TiO}_2$ , P-25, poznatih fizičkih i morfoloških svojstava. Većina eksperimenata provedena je u suspenzijskoj izvedbi reaktora, uz nekoliko eksperimenata provedenih uz imobilizirani sloj  $\text{TiO}_2$ , nanesen na stakleno platno pomoću kitozana kao veziva. Metoda pripreve imobiliziranog tipa katalizatora detaljno je opisana u radu J. Le Cunffa, gdje je navedeno da se takav katalizator pokazao uspješnim u razgradnji odabranih herbicida<sup>38</sup>.

U tablici 3.1 su navedene kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu rada i njihovi proizvođači.

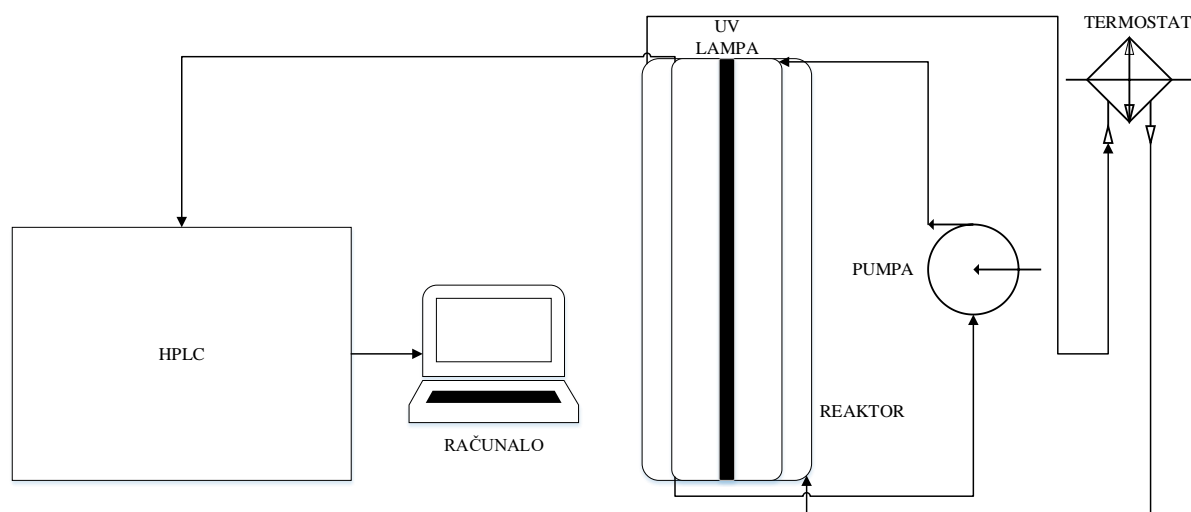
**Tablica 3.1.** Svojstva kemikalija

<b>Kemikalija</b>	<b>Proizvođač</b>
$\text{TiO}_2$ - titanijev dioksid, P-25 (75 % anataz, 25 % rutil)	Degussa
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ - fenol, 99,5 % čistoće	Acros
$\text{CH}_3\text{CN}$ - acetonitril (ACN), HPLC čistoće	J.T.Baker
$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$ - kitozan	Sigma – Aldrich
$\text{CH}_3\text{COOH}$ - octena kiselina, 99,66 % čistoće	Lachner
$\text{NaCl}$ - natrijev klorid	Kemika

#### 3.1. Opis eksperimentalnog sustava

Eksperimenti su provedeni u anularnom fotoreaktoru s dvostrukom stijenkom, koji posjeduje otvore za prolaz reakcijske smjese uzduž reakcijskog prostora i otvore za uvođenje medija (voda) u plašt pomoću kojeg se postiže odgovarajuća temperatura u reaktoru. Reaktor je izrađen od borosilikatnog stakla, koje je propusno za ultraljubičasto zračenje. ( $d = 4,5$  cm,  $h = 40$  cm,  $V = 450$  mL). Reakcijska smjesa je cirkulirala kroz reaktor pomoću peristaltičke pumpe, proizvođača Gilson. Temperatura u reaktoru održavana je pomoću protočnog tipa termostata (Julabo, model ED-Heating Immersion Circulator), uz cirkulaciju destilirane vode zadane temperature kroz plašt reaktora. UV lampa je bila smještena u kiveti izrađenoj od kvarcnog stakla. Radi povećanja iskorištenja zračenja i smanjenja gubitaka zračenja, reaktor je obložen aluminijskom folijom. Intenzitet zračenja mjereno je UVX radiometrom (UVP), uz odgovarajuće

senzore: UVX-36 za UV-A i UVX-25 za UV-C zračenje. Nije uočena značajna promjena intenziteta zračenja lampi tijekom njihove duže primjene, što je vidljivo na slikama 7.17 i 7.18 (Prilozi). pH - vrijednost reakcijske smjese mjerena je na početku i na kraju eksperimenta, no nije se održavala konstantnom tijekom provođenja reakcije. Reakcijski sustav shematski je prikazan na slici 3.1, dok su uvjeti reakcije navedeni u tablici 3.2.



**Slika 3.1.** Shematski prikaz reakcijskog sustava

**Tablica 3.2.** Reakcijski uvjeti

<b>Početna koncentracija fenola, <math>c_0</math></b>	12,5 - 50 mg/L		
<b>Izvedba katalizatora</b>	suspendirani sloj	imobilizirani sloj na nosaču	bez katalizatora
<b>Masa katalizatora, <math>m</math></b>	0,2 - 2 g	0,3046 – 1,7270 g	-
<b>Izvor zračenja</b>	UV-A ( $\lambda = 365$ nm)		UV-C ( $\lambda = 254$ nm)
<b>Temperatura, <math>T</math></b>	30 - 40 °C		
<b>Protok recirkulacije, <math>Q_R</math></b>	300 mL/min		

Eksperimentalna mjerenja provedena su pri različitim radnim uvjetima (temperatura, valna duljina zračenja, izvedba i masa katalizatora, početna koncentracija reaktanta). Analiza je provedena u određenim vremenskim intervalima, uzimanjem alikvota reakcijske smjese (0,5 mL), vodeći računa da ukupni volumen uzoraka za analizu bude beznačajan u odnosu na ukupni volumen reakcijske smjese u reaktoru. Na početku reakcije, kad je bila opažena najveća promjena koncentracije reaktanta, intervali uzimanja uzoraka reakcijske smjese bili su učestaliji.



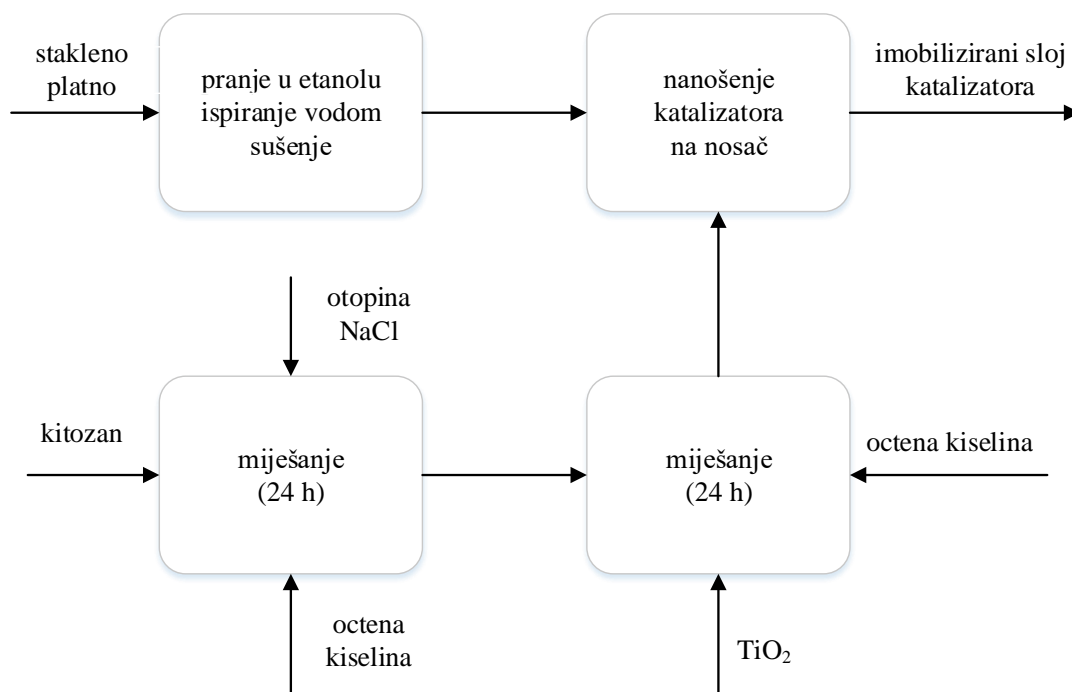
**Slika 3.2.** Fotokatalitički reaktor

### **3.2. Priprava katalizatora**

Budući da je u ranijim istraživanjima nađeno da je izvedba reaktora s imobiliziranim slojem  $\text{TiO}_2$  na staklenom platnu, s kitozonom kao vezivom, izuzetno učinkovita<sup>38</sup>, početni eksperimenti provedeni su u reaktoru s imobiliziranim slojem fotokatalizatora.

Kako bi katalizator imobiliziran na nosaču mogao biti primjenjiv u industrijskom mjerilu, potrebno je izabrati komercijalno prihvatljive materijale te razviti jednostavne metode pripreme katalizatora. Katalizator bi trebao biti robustan, tj. otporan na mehaničke lomove pri zamjeni poradi regeneracije. Postupak pripreme katalizatora sastojao se od nekoliko koraka, prikazanih na slici 3.3. Kao nosač je korišteno stakleno platno (proizvođač KELTEKS, debljine 0,37 mm, specifične težine  $360 \text{ g/m}^2$ ), čija je primjena već istražena u nekim radovima<sup>24,39</sup>. Prednosti staklenog platna su čvrstoća, otpornost na mehanička naprezanja i kemijska inertnost. Kao vezivo je korišten kitozan, budući da ima dobru sposobnost formiranja filma na površini materijala na koji se nanosi. Vezivo je pripravljeno miješanjem 2,5 g kitozana [ $\beta$ -(1-4)-2-amino-

2-deoksi-D-glukoza] s 300 mL 0,1 mol/dm<sup>3</sup> octene kiseline i 40 mL 0,2 mol/dm<sup>3</sup> otopine natrijevog klorida.



**Slika 3.3.** Shematski prikaz postupka pripreve katalizatora



**Slika 3.4.** Katalizator na nosaču

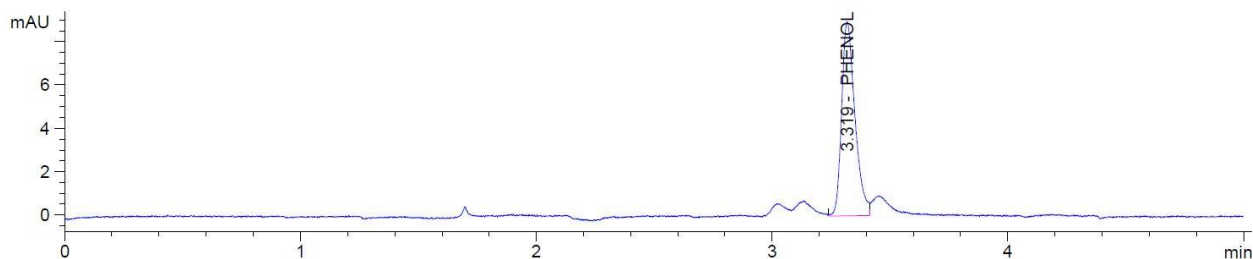
### 3.3. Tekućinsko-kromatografska analiza (HPLC)

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti temelji se na razdvajanju komponenti smjese uslijed razlika njihovih topljivosti u otapalu (mobilnoj fazi) u odnosu na stacionarnu fazu. Princip rada temelji se na potisku tvari koja se analizira kroz kolonu za analizu, pumpanjem mobilne faze pod visokim tlakom. Temeljem fizikalno-kemijskih interakcija dolazi do

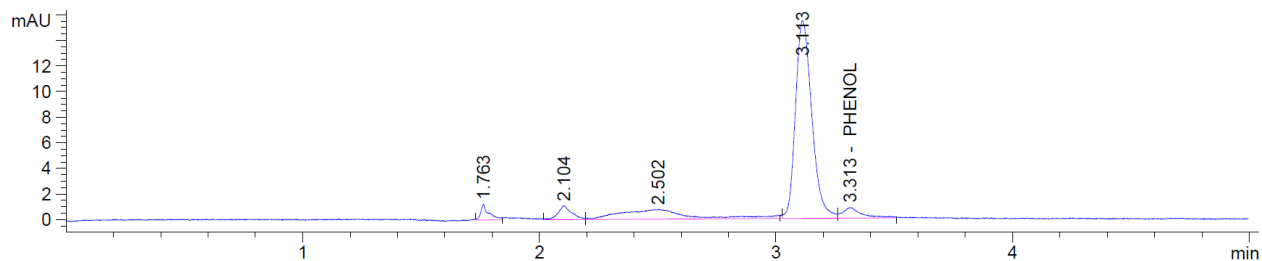
razdvajanja komponenti smjese, na osnovi različitih vremena zadržavanja. Vrijeme zadržavanja ovisi o prirodi tvari koja se analizira, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze, a naziva se retencijskim vremenom<sup>40</sup>. Iako se fenol često određuje spektrofotometrijski, u ovom je radu, radi veće preciznosti, korištena HPLC metoda. Na slici 7.19 prikazan je baždarni pravac za određivanje koncentracije fenola.

**Tablica 3.3.** Uvjeti kromatografske analize

<b>Kolona</b>	Agilent Zorbax SB-C18
<b>Veličina čestica</b>	5 $\mu\text{m}$
<b>Dimenzije kolone</b>	46 x 250 mm
<b>Valna duljina detektora</b>	254 nm
<b>Mobilna faza</b>	ACN/H <sub>2</sub> O (60:40)
<b>Protok kroz sustav</b>	1 mL/min
<b>Radna temperatura kolone</b>	40°C
<b>Volumen injektiranja</b>	25 $\mu\text{L}$
<b>Trajanje analize</b>	5 minuta
<b>Tlak u koloni</b>	84 bar



**Slika 3.5.** Kromatogram reakcijske smjese na početku reakcije ( $t = 0$ )



**Slika 3.6.** Kromatogram reakcijske smjese nakon 150 minuta reakcije

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Kako bi se provjerila prikladnost modela za opis reakcije razgradnje fenola, provedeno je testiranje na model. Izjednačeni su model reaktora i Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički kinetički model.

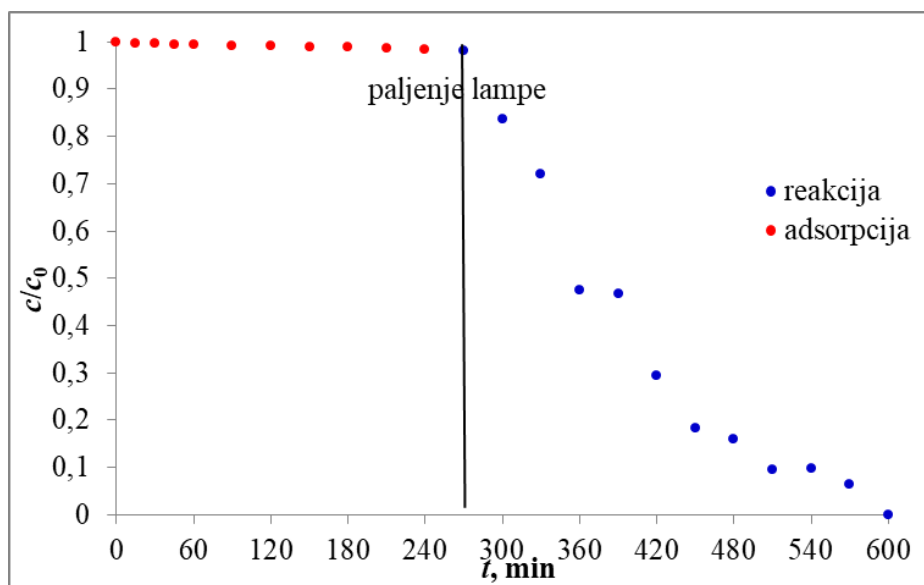
Reaktorski model:

$$r_F V = -\frac{dc_F}{dt} \quad (13)$$

Langmuir-Hinshelwoodov model:

$$r_F = \frac{kK_{ad}c_F}{1 + K_{ad}c_F} \quad (16)$$

Pretpostavlja se da je adsorpcija mala, što se i vidi na slici 4.1. Koncentracija fenola se u reaktoru, od unošenja reakcijske smjese do pokretanja reakcije, nije značajno promijenila, što znači da je adsorpcija fenola na katalizatoru mala (jednadžba 17). Zbog toga što je adsorpcija mala, konstanta adsorpcije poprima vrijednosti blizu 0. Pod pretpostavkom da adsorpcija ne utječe na brzinu reakcije, može se uvesti prividna konstanta reakcije ( $k_{app}$ ), koja zamjenjuje konstantu adsorpcije i konstantu brzine reakcije.



Slika 4.1. Adsorpcija fenola na fotokatalizator

$$K_{ad}c_F \ll 1 \quad (17)$$

$$kK_{ad} = k_{app} \quad (18)$$

Kad se ove pretpostavke uzmu u obzir, jednačba kinetičkog modela (16) prelazi u jednačbu (19).

$$r_F = k_{app}c_F \quad (19)$$

gdje je

$$kK_{ad}c_F = k_{app}c_F \quad (20)$$

$k_{app}$  se može, radi jednostavnijeg pisanja, zamijeniti s  $k$ .

Izjednačavanjem reaktorskog i kinetičkog modela:

$$-\frac{dc_F}{dt} = kc_F \quad (21)$$

$$-\frac{dc_F}{c_F} = kdt \quad (22)$$

$$-\int_{c_{F0}}^{c_F} \frac{dc_F}{c_F} = k \int_0^t dt \quad (23)$$

Integriranjem se dobiva:

$$-\ln \frac{c_F}{c_{F0}} = kt \quad (24)$$

Odnosno antilogaritmiranjem:

$$\frac{c_F}{c_{F0}} = e^{-kt} \quad (25)$$

Iz jednačbe (25) računa se konstanta brzine kemijske reakcije,  $k$ . Ona se određuje iz nagiba pravca s grafa ovisnosti  $c_F/c_{F0}$  o vremenu. .

Modelom se pokušava opisati reakcija, odnosno njime se, temeljem pretpostavki, pokušava predvidjeti kinetika reakcije. Točnost modela provjerava se usporedbom s eksperimentalnim vrijednostima. Odstupanja modelom predviđenih vrijednosti od eksperimentalnih mogu se



izračunati, primjerice, mjerom korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (eng. *root-mean-square deviation*, RMSD). Slijedi izraz za izračun RMSD:

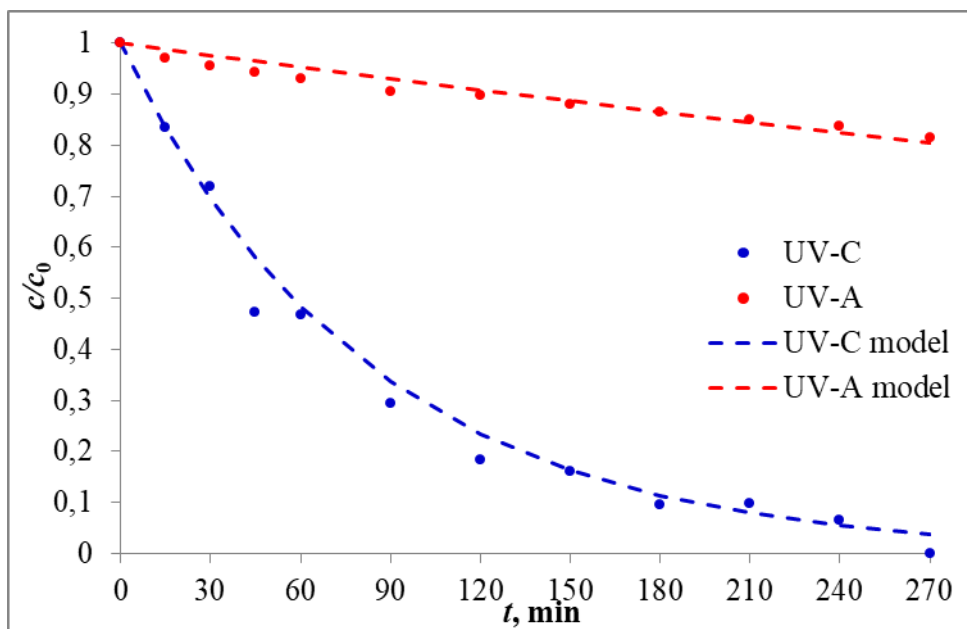
$$\text{RMSD} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_{\text{exp},i} - y_{\text{teor},i})^2} \quad (25)$$

Pri čemu je:

$$y = \frac{c_F}{c_{F0}} \quad (26)$$

## Razgradnja fenola

### Utjecaj izvora zračenja



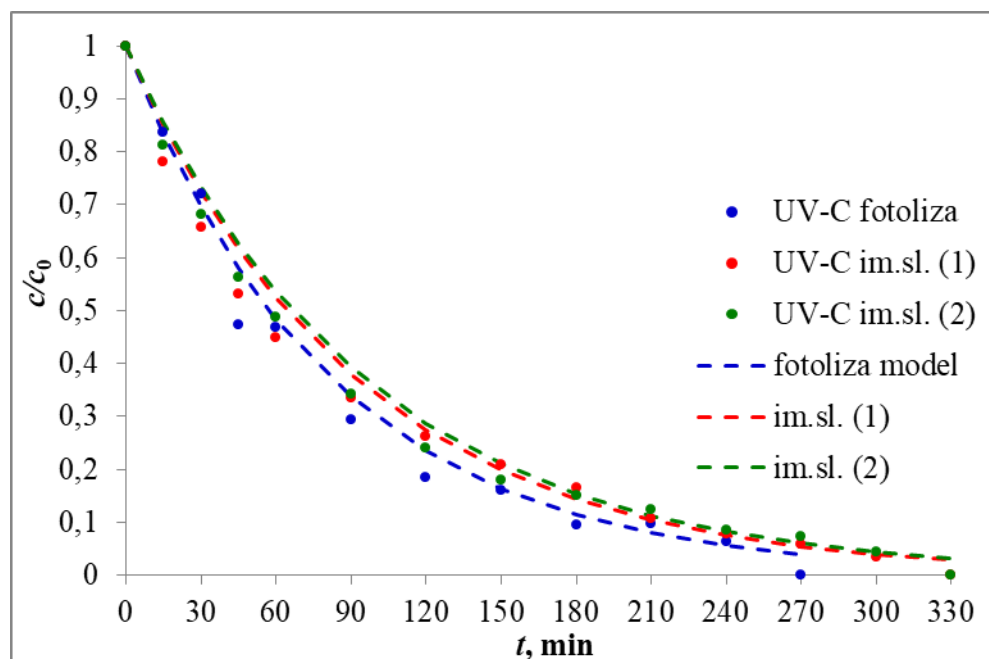
**Slika 4.2.** Usporedba fotolitičke razgradnje fenola uz primjenu 2 različita izvora zračenja  
( $c_{F0} = 12,5 \text{ mg/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL/min}$ )

**Tablica 4.1.** Utjecaj izvora zračenja na konstantu brzine reakcije fotolitičke razgradnje fenola

Parametri	$k, 1/\text{min}$	$SD \cdot 10^2$
UV-A (365 nm)	0,0008	0,44
UV-C (254 nm)	0,0121	1,14

Brzina razgradnje fenola pri izvoru UV-C zračenja puno je veća nego pri UV-A zračenju. Osim iz grafičkih prikaza, to se vidi i iz vrijednosti konstante brzine kemijske reakcije. Razlog tome jest što fenol apsorbira zračenje u području valne duljine izvora zračenja UV-C lampe. Model dobro opisuje reakciju s UV-A izvorom zračenja, dok su za UV-C zračenje odstupanja malo veća.

#### *Utjecaj izvedbe s imobiliziranim slojem katalizatora, UV-C zračenje*



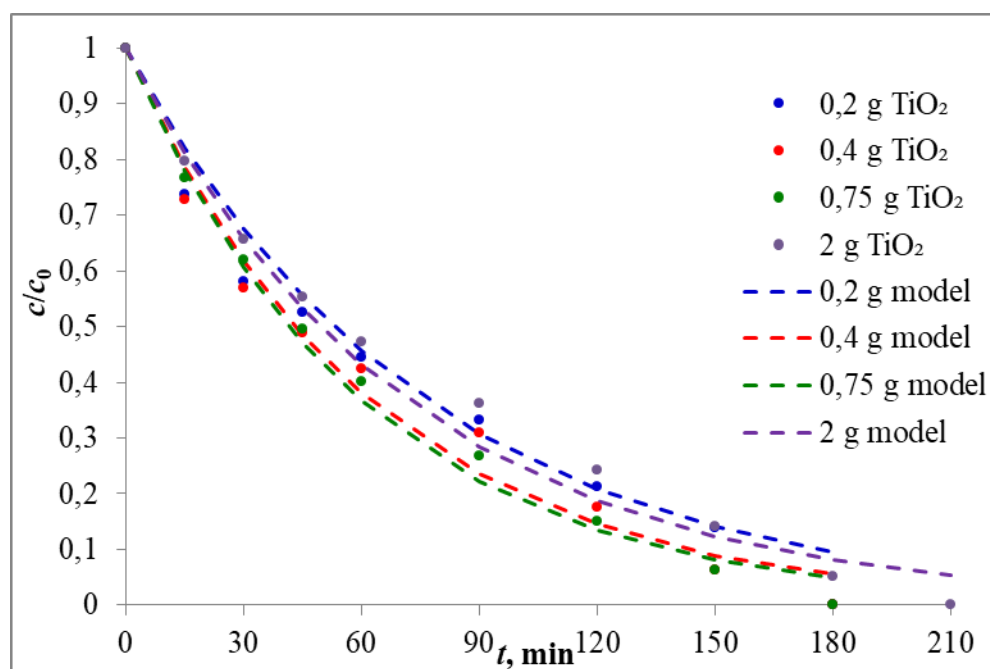
**Slika 4.3.** Utjecaj imobiliziranog sloja katalizatora na fotokatalitičku razgradnju fenola pri UV-C izvoru zračenja ( $c_{F0} = 12,5 \text{ mg/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300 \text{ mL/min}$ )

**Tablica 4.2.** Utjecaj imobiliziranog sloja katalizatora na konstantu brzine reakcije fotokatalitičke razgradnje fenola pri UV-C izvoru zračenja

Parametri	$k$ , 1/min	$SD \cdot 10^2$
UV-C (254 nm)	0,0121	1,14
UV-C (254 nm), imobilizirani sloj katalizatora ( $n = 1$ )	0,0108	1,38
UV-C (254 nm), imobilizirani sloj katalizatora ( $n = 2$ )	0,0120	0,62

Imobilizirani sloj katalizatora ne utječe na brzinu reakcije razgradnje fenola. Uzrok tome mogla bi biti deaktivacija katalizatora. Konstante brzina reakcija su približno jednake po iznosu. Model podjednako dobro opisuje sve tri reakcije.

**Utjecaj mase suspendiranog sloja katalizatora, UV-A zračenje**



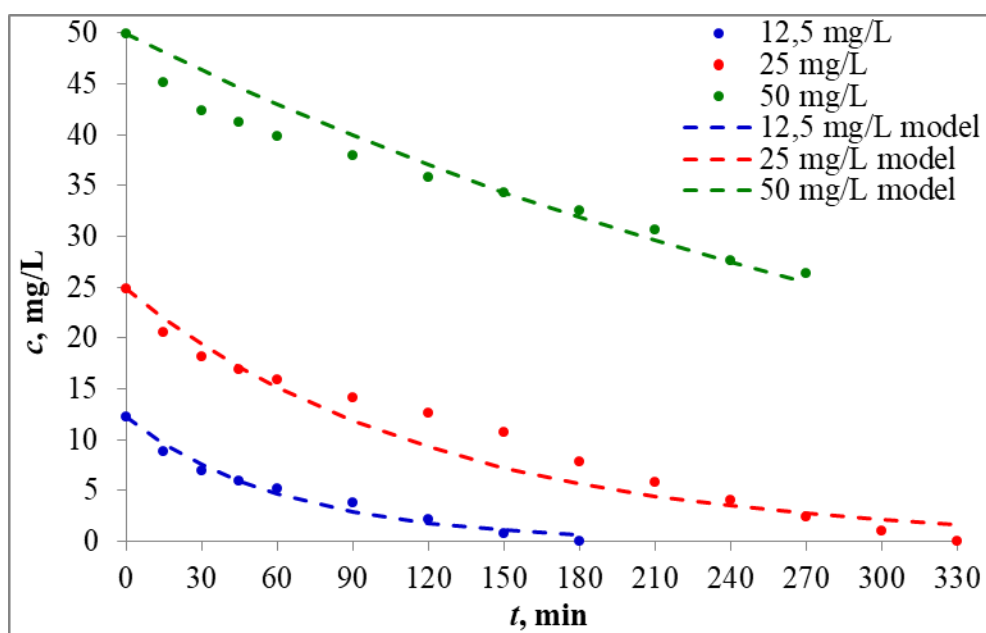
**Slika 4.4.** Utjecaj mase suspendiranog sloja katalizatora na fotokatalitičku razgradnju fenola pri UV-A izvoru zračenja ( $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min,  $m_{TiO_2} = 0,2 - 2$  g)

**Tablica 4.3.** Utjecaj mase suspendiranog sloja katalizatora na fotokatalitičku razgradnju fenola pri UV-A izvoru zračenja

Parametri	$k$ , 1/min	SD*10 <sup>2</sup>
UV-A (365 nm),suspendirani sloj katalizatora (0,2 g)	0,0131	1,80
UV-A(365 nm),suspendirani sloj katalizatora (0,4 g)	0,0161	1,48
UV-A (365 nm),suspendirani sloj katalizatora (0,75 g)	0,0167	0,95
UV-A (365 nm),suspendirani sloj katalizatora (2 g)	0,0140	1,26

Reakcija razgradnje fenola najbrža je pri masi katalizatora od 0,75 g. Slijede masa 0,4 g, 0,2 g i 2 g. Najmanja odstupanja modela od eksperimentalnih vrijednosti dobivena su uz masu katalizatora 0,75 g a najveća uz 0,2 g.

#### *Utjecaj početne koncentracije fenola*



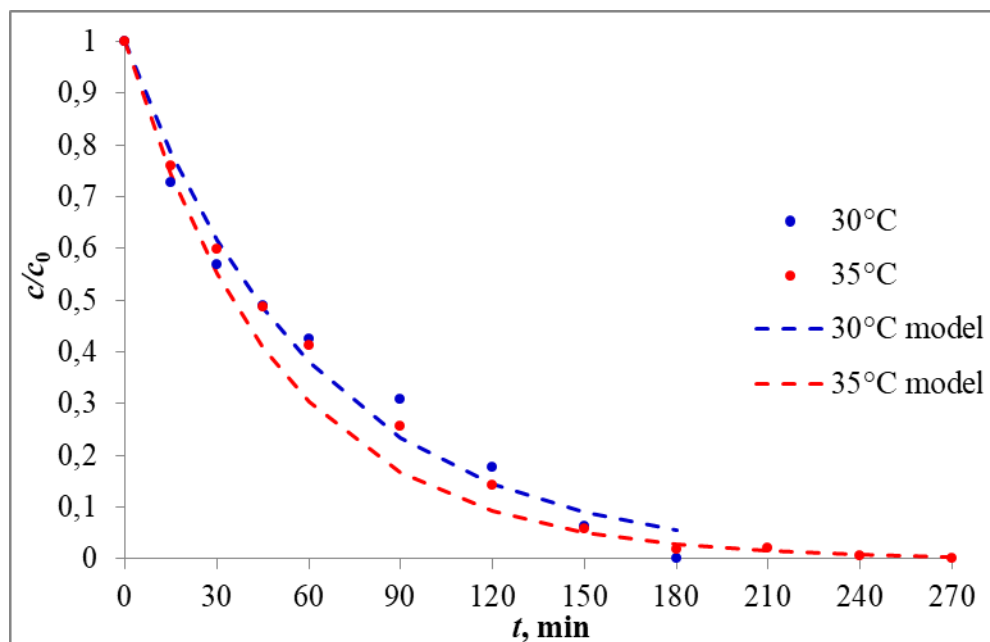
**Slika 4.5.** Utjecaj početne koncentracije fenola na fotokatalitičku razgradnju fenola pri UV-A izvoru zračenja ( $c_{F0} = 12,5-50$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min,  $m_{TiO_2} = 0,4$  g)

**Tablica 4.4.** Utjecaj početne koncentracije fenola na fotokatalitičku razgradnju fenola pri UV-A izvoru zračenja i masi suspendiranog sloja katalizatora 0,4 g

Parametri	$k$ , 1/min	$SD \cdot 10^2$
UV-A (365 nm), $c_{0F}=12,5$ mg/L	0,0161	1,48
UV-A (365 nm), $c_{0F}=25$ mg/L	0,0082	1,88
UV-A (365 nm), $c_{0F}=50$ mg/L	0,0025	1,24

Razgradnja fenola se, očekivano, najbrže odvija pri najmanjoj početnoj koncentraciji fenola.

#### Utjecaj temperature



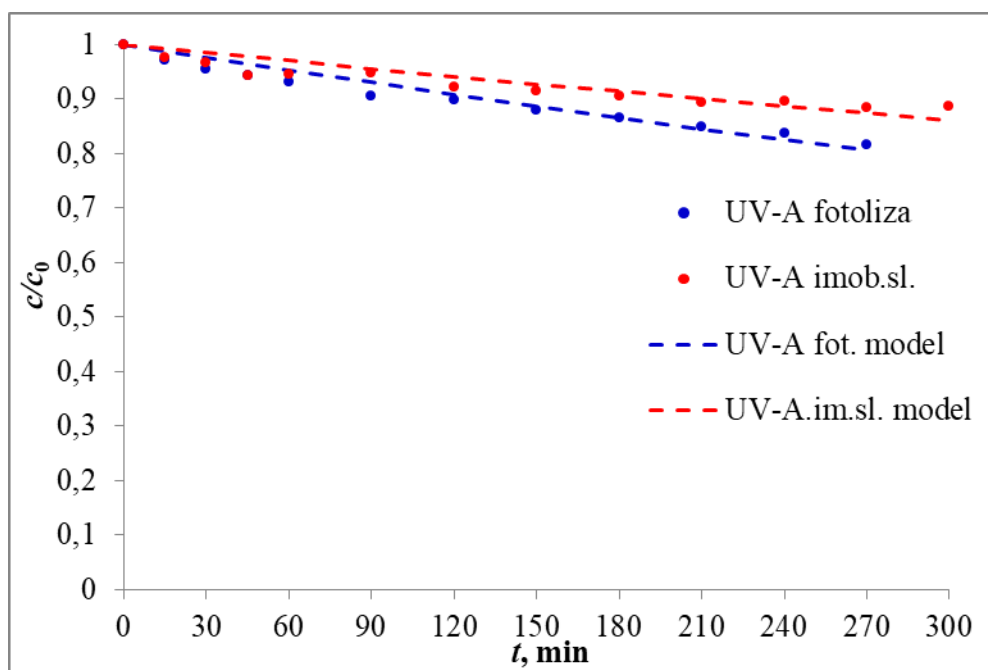
**Slika 4.6.** Utjecaj temperature na fotokatalitičku razgradnju fenola pri UV-A izvoru zračenja ( $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30-35^\circ\text{C}$ ,  $Q_R = 300$  mL/min,  $m_{\text{TiO}_2} = 0,4$  g)

**Tablica 4.5.** Utjecaj temperature na fotokatalitičku razgradnju fenola pri UV-A izvoru zračenja i masi suspendiranog sloja katalizatora 0,4 g

Parametri	$k$ , 1/min	$SD \cdot 10^2$
UV-A (365 nm), $T = 30^\circ\text{C}$	0,0161	1,48
UV-A (365 nm), $T = 35^\circ\text{C}$	0,0192	1,53

Porastom temperature reakcija razgradnje fenola se ubrzava, što se vidi i iz vrijednosti konstante brzine kemijske reakcije. Model dobro opisuje reakciju na njenom početku i završetku, dok do značajnijih odstupanja dolazi pri srednjim vrijednostima koncentracija u odnosu na početnu koncentraciju.

**Usporedba fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje fenola uz imobilizirani sloj katalizatora, UV-A zračenje**



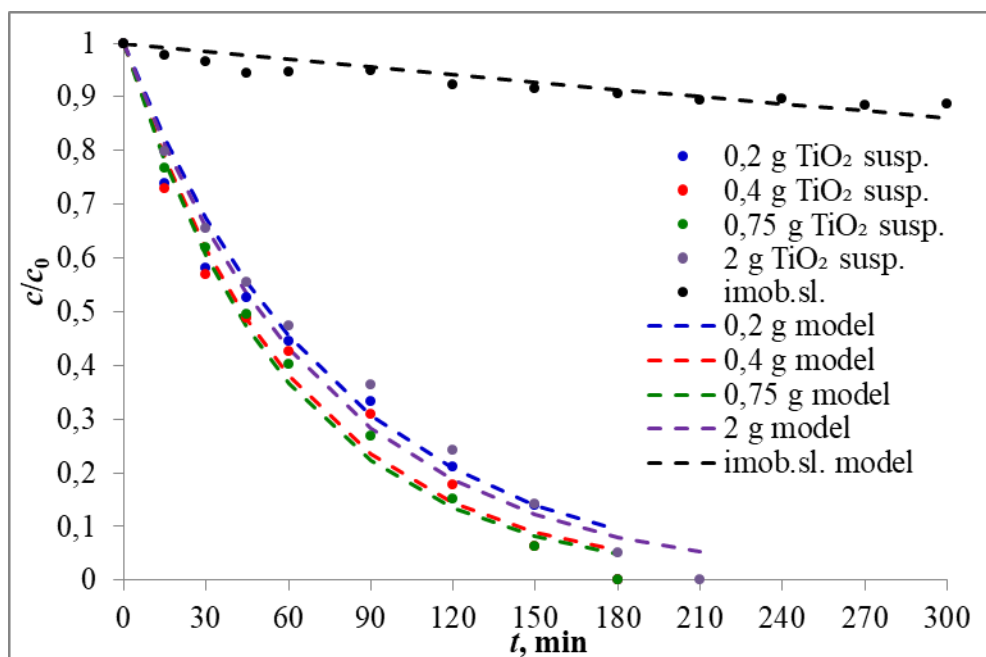
**Slika 4.7.** Utjecaj UV-A zračenja na fotolizu i izvedbu s imobiliziranim slojem ( $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min)

**Tablica 4.6.** Utjecaj UV-A zračenja na fotolizu i izvedbu s imobiliziranim slojem katalizatora

Parametri	$k$ , 1/min	$SD \cdot 10^2$
UV-A (365 nm)	0,0008	0,44
UV-A (365 nm), imobilizirani sloj katalizatora ( $n = 4$ )	0,0005	0,48

Reakcija fotolize s UV-A izvorom zračenja spora je, a izvedba imobiliziranog sloja katalizatora dodatno je usporila reakciju. Katalizator se deaktivirao te je postao fizička prepreka za reakciju razgradnje fenola. Konstanta brzine kemijske reakcije je mala po iznosu, što znači da su ove reakcije spore.

#### Usporedba suspendiranog sloja i imobiliziranog sloja katalizatora, UV-A zračenje

**Slika 4.8.** Usporedba suspendiranog i imobiliziranog sloja katalizatora pri UV-A zračenju

$$(c_{F0} = 12,5 \text{ mg/L}, T = 30 \text{ }^\circ\text{C}, Q_R = 300 \text{ mL/min})$$

**Tablica 4.7.** Usporedba suspendiranog i imobiliziranog sloja katalizatora pri UV-A zračenju

Parametri	$k$ , 1/min	$SD \cdot 10^2$
UV-A (365 nm), suspendirani sloj katalizatora (0,2 g)	0,0131	1,80
UV-A (365 nm), suspendirani sloj katalizatora (0,4 g)	0,0161	1,48
UV-A (365 nm), suspendirani sloj katalizatora (0,75 g)	0,0167	0,95
UV-A (365 nm), suspendirani sloj katalizatora (2 g)	0,0140	1,26
UV-A (365 nm), imobilizirani sloj katalizatora ( $n = 4$ )	0,0005	0,48

Usporedbom reakcije sa suspendiranim slojem katalizatora i reakcije s imobiliziranim slojem katalizatora primjećuje se kako izvedba sa suspendiranim slojem pokazuje veću učinkovitost razgradnje. Sve vrijednosti  $k$  prikazane su u tablici 7.2. (vidi u Prilogu).

Eksperimenti su pokazali da je adsorpcija fenola na katalizatoru mala, zbog čega se utjecaj adsorpcije na brzinu reakcije može zanemariti. Provedbom fotolitičkih eksperimenata ustanovljeno je da UV-C zračenje pokazuje veću učinkovitost pri razgradnji fenola u odnosu na UV-A zračenje. UV-C zračenje posjeduje veću energiju i time generira veći broj parova elektron-šupljina. Katalizator je aktivniji pod djelovanjem izvora zračenja niže valne duljine, UV-C zračenje. Fotokatalitička aktivnost katalizatora može se povećati, odnosno pomaknuti u područje zračenja viših valnih duljina, dopiranjem nemetalima<sup>41</sup>, metalima<sup>42</sup>. Time bi se smanjili troškovi izvora zračenja i postigao jedan od bitnih preduvjeta za komercijalnu primjenu.

Povišenjem temperature u reakcijskom sustavu povećala se i brzina reakcije, što odgovara molekularno-kinetičkoj teoriji. Međutim, eksperimenti nisu mogli biti provedeni na previsokim temperaturama, budući da je trebalo uzeti u obzir temperaturna ograničenja za mogućnost praktične primjene. Vrijeme potrebno za potpunu konverziju fenola najkraće je u najrazrijeđenijim otopinama. Rezultati pokazuju opravdanost primjene fotokatalize u sustavima s nižim koncentracijama onečišćivala. Provedbom eksperimenata također je pokazano da postoji granična količina katalizatora za provedbu reakcije. Naime, brzina reakcije, povećanjem mase katalizatora, raste do mase katalizatora od 0,4 g, nakon čega počinje opadati. Razlog tome su: 1) dosegnut je maksimalan broj aktivnih centara u postojećem sustavu te daljnjim povećanjem mase katalizatora može doći do aglomeracije čestica, te 2) čestice katalizatora smanjuju propusnost sustava za zračenje, zbog čega je manje molekula  $\text{TiO}_2$  pobuđeno za reakciju.

Što se tiče imobiliziranog sloja katalizatora, moguće je da je količina  $\text{TiO}_2$  premala, te bi trebalo povećati udio katalizatora. Također, u slučaju neodgovarajuće impregnacije nosača, kitozan je utjecao na fotokatalitičku aktivnost  $\text{TiO}_2$ , na način da je blokirao aktivne centre na površini katalizatora.



## 5. ZAKLJUČCI

U radu je ispitan utjecaj različitih radnih uvjeta na razgradnju fenola, kao što su temperatura, izvor zračenja, koncentracija fenola, izvedba i masa katalizatora. Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- Adsorpcija fenola na površinu katalizatora nije utjecala na uklanjanje fenola.
- Fenol apsorbira zračenje u UV-C području. Također, UV-C posjeduje veću energiju u odnosu na UV-A zračenje, te može pobuditi više parova elektron-šupljina na površini katalizatora.
- Povišenjem temperature molekule se brže gibaju, češći su njihovi sudari i posljedično su uspješnije reakcije.
- Potpuna konverzija fenola brže se postiže pri nižim početnim koncentracijama fenola.
- Povećanjem mase katalizatora postiže se granična vrijednost mase katalizatora pri kojoj brzina reakcije razgradnje još uvijek raste, nakon koje brzina reakcije opada.
- Pokazalo se da nije svaki katalizator, odnosno njegova izvedba, primjenjiva u svakom sustavu. Ovo posebno vrijedi za izvedbu s nepokretnim slojem. Zbog toga je potrebno puno istraživanja u području optimiranja uvjeta za imobilizaciju  $\text{TiO}_2$  na nepokretni sloj. To se odnosi na izbor nosača katalizatora, kao i na izbor veziva. Potrebno je naći nosač na koji će se katalizator vezati, a koji će ostati mehanički postojan. Vezivo mora biti inertno u odnosu na reaktante i produkte i ne bi smjelo blokirati aktivne centre na katalizatoru.
- Nakon što se optimiraju uvjeti rada reaktora s pokretnim i nepokretnim slojem, može se razmišljati i o modifikacijama katalizatora, kao što je dopiranje, koje bi ga učinile aktivnijim u području vidljivog zračenja. Na taj bi se način fotokataliza za jedan korak približila realnoj primjeni.

## 6. LITERATURA

- [1] Zakon o vodama (NN 153/2009)
- [2] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/2013
- [3] Mohammadi, S., Kargari, A., Sanaeepur, H., Abbassian, K., Najafi, A., Mofarrah, E., Phenol removal from industrial wastewaters: a short review, *Desalination and Water Treatment*, (2014) 1-20
- [4] Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238** (1972) 37
- [5] Ritter, L., Solomon, K. R., Forget, J., Stemeroff, M., O'Leary, C., Persistent Organic Pollutants, An Assessment Report, UNEP Governing Council meeting, Decision, **18/32** (1995) 7-10
- [6] Franzaring, J., van der Eerden, L. J. M., Accumulation of airborne persistent organic pollutants (POPs) in plants. *Basic Appl Ecol*, **1** (2000) 25-30
- [7] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L., Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials*, **160** (2008) 26-288
- [8] Alnaizy, R., Akgerman, A.: Advanced oxidation of phenolic compounds, *Advances in Environmental Research*, **4** (2000) 233-244
- [9] [hr.wikipedia.org](http://hr.wikipedia.org) (pristup 11. travnja 2017.)
- [10] Maduna Valkaj, K., Wittine, O., Katović, A., Katalitička oksidacija fenola uz zeolitni katalizator Cu/Y-5: 1. dio: Priprava i karakterizacija katalizatora, *Kem. Ind.*, **64** (2015) 1-10
- [11] Izvješće o podacima iz Registra onečišćenja okoliša za 2013. godinu, Zagreb, prosinac 2014., 1-269
- [12] Višić, K., Vojnović, B., Pušić, T., Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi, *Tekstil*, **64** (2015) 109-121
- [13] Segneanu, A. E., Orbeci, C., Lazau, C., Sfirloaga, P., Vlazan, P., Bandas, C., Grozescu, I., *Waste Water Treatment Methods*, InTech, 2013
- [14] Guittoneau, S., De Laat, J., Duguet, J. P., Bonnel, C., Doré, M., Oxidation of parachloronitrobenzene in dilute aqueous solution by O<sub>3</sub>+UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV: a comparative study, *Ozone Sci Eng* **12** (1990) 73-94
- [15] Beltrán, F. J., Encinar, J. M., Alonso, M. A., Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation, *Ind Eng Chem Res*, **37** (1998) 32 - 40
- [16] Legrini O., Oliveros, E., Braun, A. M., Photochemical processes for water treatment, *Chem Rev*, **93** (1983) 671-98
- [17] Mokrini, A., Oussi, D., Esplugas, S., Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.* **35** (1997) 95-102
- [18] de Lasa, H., Serrano, B., Salaices, M., *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, New York, 2005., str. 1. - 21.

- [19] Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, **32** (2004) 33-177
- [20] Grabowska, E., Reszczyńska, J., Zaleska, A., Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO<sub>2</sub>: A review, *Water research*, **46** (2001) 5453-5471
- [21] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60** (2011) 387-403
- [22] Munter, R., Advanced oxidation processes - current status and prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **50** (2001) 59-80
- [23] Wei, T. - Y., Wan, C. - C., Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO<sub>2</sub> surface, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*; **69** (1992) 241-249
- [24] Chiou, C. - H., Wu, C. - Y., Juang, R. - S., Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process, *Chemical Engineering Journal*, **139** (2008) 322–329
- [25] Le Cunff J., Tomašić, V., Gomzi Z., Preparation and photoactivity of the immobilized TiO<sub>2</sub>/chitosan layer, *Chemical Engineering Transactions*, **43** (2015) 865-870
- [26] Silva, F. V., Lansarin, M. A., Moro, C. C., A comparison of slurry and immobilized TiO<sub>2</sub> in the photocatalytic degradation of phenol, *Latin American Applied Research*, **42** (2012) 275-280
- [27] Chun, H., Yizhong, W., Hongxiao, T., Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, *Chemosphere*, **41** (2000) 1205-1209
- [28] Titanium Dioxide Manufacturers Association, *About Titanium Dioxide*, Brochure, 2013
- [29] Wang, S., Yun, J - H., Luo, B., Butburee, T., Peerakiathajohn, P., Thaweesak, S., Xiao, M., Wang, L., Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications, *Journal of Materials Science & Technology*, **33** (2017) 1-22
- [30] Parsons, S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, Iw a Publishing, London, 2004
- [31] Podjela i osnovni tipovi kemijskih reaktora, u: Gomzi, Z., *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb, 1998., str. 27. - 61.
- [32] Gomzi, Z., *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb, 1998., str. 347. - 350.
- [33] Scott Fogler, H., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Pearson Education Inc., Kendalville, 2016., str. 400.
- [34] *Fixed-Bed Catalytic Reactors for Fluid-Solid Reactions*, u: Missen, R. W., Mims, C. A., Saville, B. A., *introduction to chemical reaction engineering and kinetics*, New York, John Wiley & Sons, 21 (1999) 512-551
- [35] *Fluidized-Bed and Other Moving-Particle Reactors for Fluid-Solid Reactions*, u: Missen, R. W., Mims, C. A., Saville, B. A., *introduction to chemical reaction engineering and kinetics*, New York, John Wiley & Sons, 23 (1999) 569-598
- [36] Tomašić V., *Katalitičko reakcijsko inženjerstvo*, interna skripta, FKIT, 2011.
- [37] Albini, A., Fagnoni, M., *Handbook of Synthetic Photochemistry*, Wiley Publications; 1st Edn, 2010., str.1-9

- [38] Le Cunff, J., Heterogena fotokatalitička razgradnja herbicida u procjednim i otpadnim vodama, doktorski rad, FKIT, 2016
- [39] Le Cunff, J., Tomašić, V., Wittine, O., Photocatalytic degradation of the herbicide terbuthylazine: Preparation, characterization and photoactivity of the immobilized thin layer of TiO<sub>2</sub>/chitosan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **309** (2015) 22–29
- [40] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org) (pristup 29. lipnja 2017.)
- [41] Féris, L. A., Souza, F. S., Carissimi, E., Haro, N. K., da Costa, J., Phenol removal from wastewater using nitrogen doped TiO<sub>2</sub> Laponite Composite Photocatalysis, *The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies* (2017)
- [42] Chwei-Huann, C., Ruey-Shin, J., Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, (2007)
- [43] Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M., Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research* 36 (2002) 1034–1042

## 7. PRILOZI

### 7.1. Popis kratica i simbola

#### *Kratice*

AOP – advanced oxidation process

BPA – bisfenol-A

CB – conduction band

HDS – hidrodosulfurizacija

HPLC – high performance liquid chromatography

LH – Langmuir-Hinshelwood

NINA reaktor – neizotermnoneadijabatski reaktor

P-25 – komercijalni titanov dioksid

POPs – persistent organic pollutants

UN-ECE – United Nations Economic Commission for Europe

UNEP – United Nations Environment Programme

UV-zračenje – ultraljubičasto zračenje

VB – valence band

#### *Oznake – latinična slova*

$A$  – površina plašta reaktora ( $\text{cm}^2$ )

$c_{0F}$  – početna koncentracija fenola u reaktoru (mg/L)

$c_A$  – koncentracija reaktanta A (mg/L)

$d$  – promjer reaktora (cm)

$e$  – prirodni logaritam (-)

$E_{bg}$  – energija zabranjene vrpce (eV)

$h\nu$  – energija zračenja (eV)

$h$  – visina reaktora (cm)

$H_r$  – reakcijska entalpija (J/mol)

$k$  – konstanta brzine reakcije (1/min)

$K_{ad}$  – konstanta adsorpcije (mol/g)

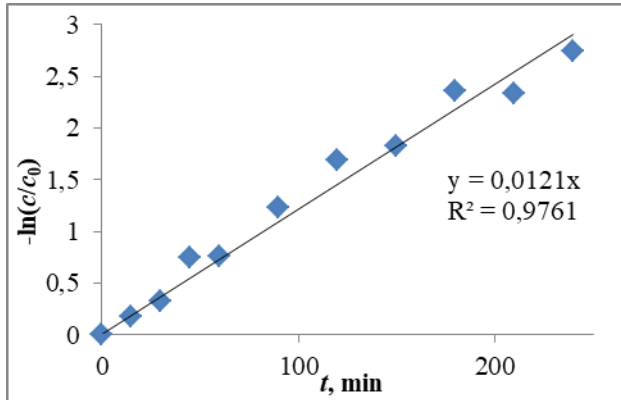
$k_{app}$  – prividna konstanta brzine reakcije (1/min)

$m$  – masa katalizatora (g)  
 $n$  – broj slojeva katalizatora na nosaču (-)  
 $N$  – broj mjerenja (-)  
 $n_F$  – količina fenola u reaktoru (mol)  
 $Q_R$  – protok recirkulacije (mL/min)  
 $r_F$  – brzina razgradnje fenola (mol/min)  
 $t$  – vrijeme (min)  
 $T_P$  – temperatura u plaštu (°C)  
 $T_R$  – temperatura u reaktoru (°C)  
 $U$  – koeficijent prijelaza topline (W/m<sup>2</sup>K)  
 $V$  – volumen reaktora (L)

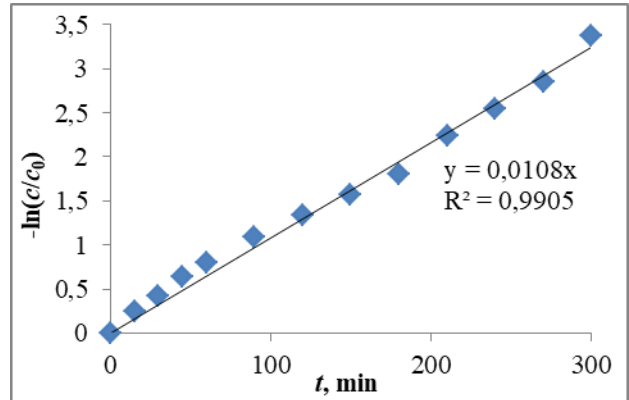
***Oznake - grčka slova***

$\eta$  – značajka djelotvornosti u reaktoru (-)  
 $\theta$  – pokrivenost površine (%)  
 $\lambda$  – valna duljina zračenja (nm)  
 $\nu$  – frekvencija zračenja (Hz)

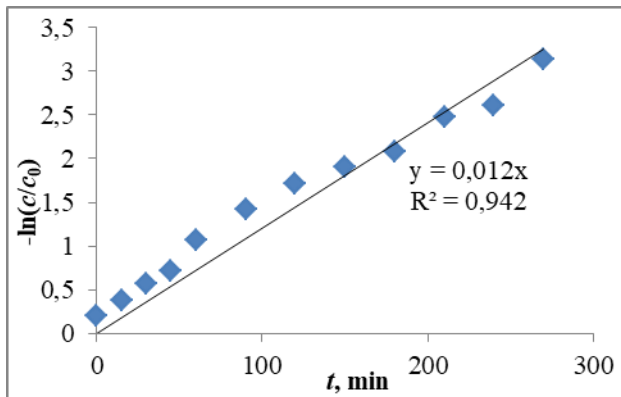
**7.2. Testiranje eksperimentalnih rezultata na kinetički model reakcije pseudo-prvog reda.**  
**Određivanje konstante brzine reakcije**



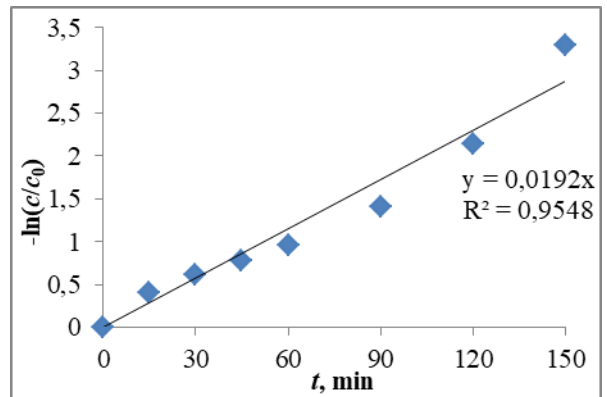
**Slika 7.1.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotolitičke razgradnje fenola pri 254 nm ( $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min)



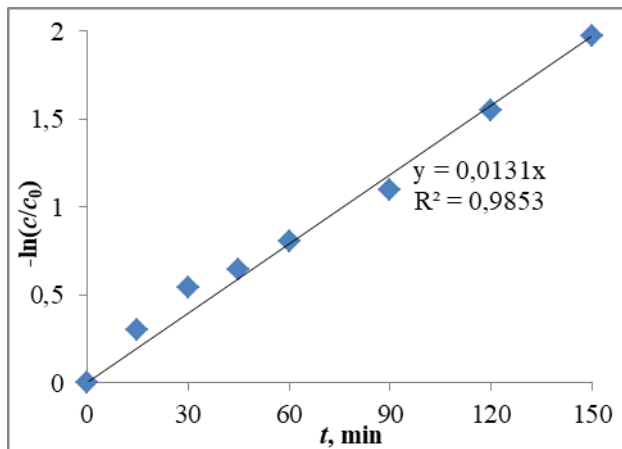
**Slika 7.2.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 254 nm (imobilizirani sloj,  $n = 1$ ,  $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min)



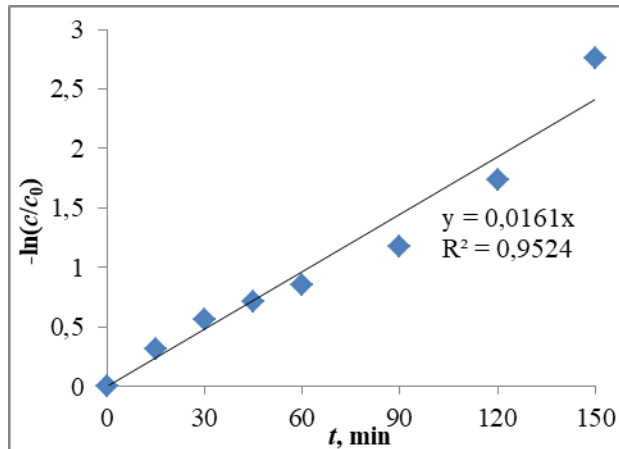
**Slika 7.3.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 254 nm (imobilizirani sloj,  $n = 2$ ,  $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min)



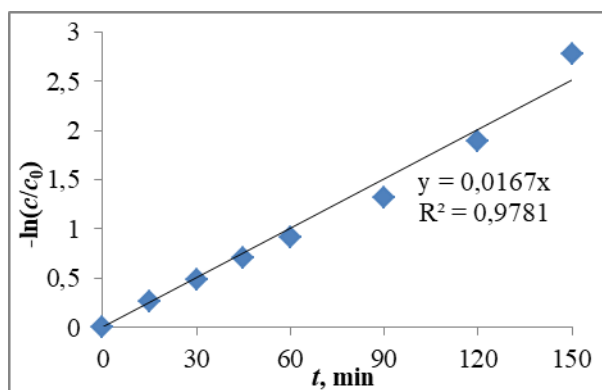
**Slika 7.4.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 254 nm (suspendirani sloj,  $m_{TiO_2} = 0,2$  g,  $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min)



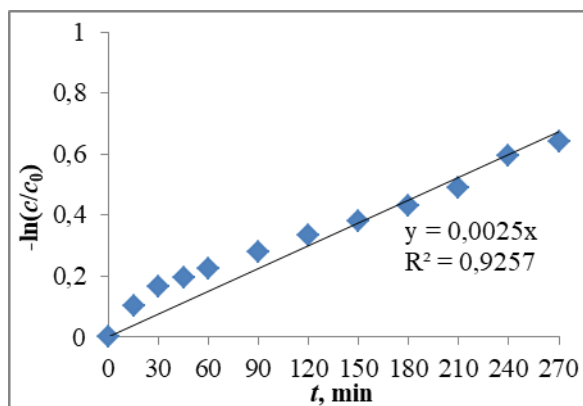
**Slika 7.5.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 365 nm (suspendirani sloj,  $m_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g}$ ,  $c_{\text{F0}} = 12,5 \text{ mg/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{R}} = 300 \text{ mL/min}$ )



**Slika 7.6.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 365 nm (suspendirani sloj,  $m_{\text{TiO}_2} = 0,4 \text{ g}$ ,  $c_{\text{F0}} = 12,5 \text{ mg/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{R}} = 300 \text{ mL/min}$ )

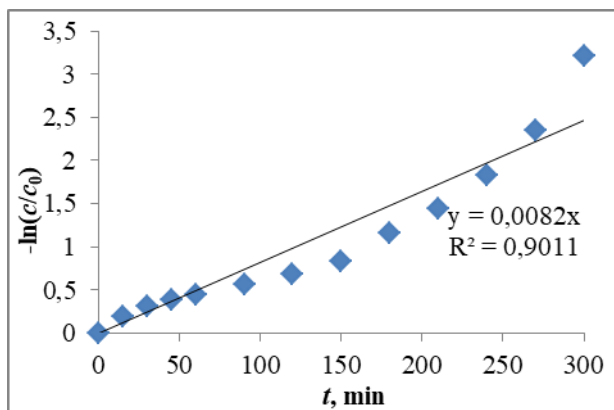


**Slika 7.7.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 365 nm (suspendirani sloj,  $m_{\text{TiO}_2} = 0,75 \text{ g}$ ,  $c_{\text{F0}} = 12,5 \text{ mg/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{R}} = 300 \text{ mL/min}$ )

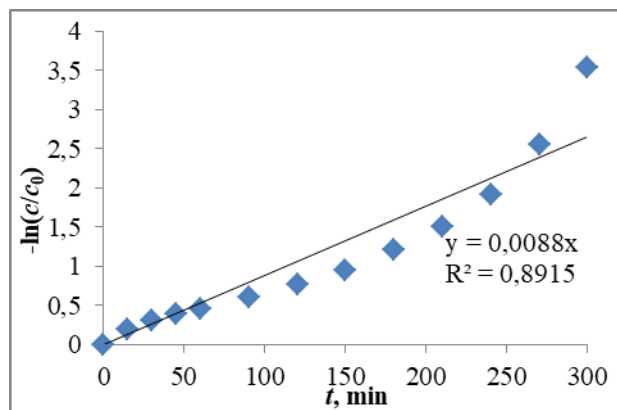


**Slika 7.8.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 365 nm (suspendirani sloj,  $m_{\text{TiO}_2} = 0,4 \text{ g}$ ,  $c_{\text{F0}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{R}} = 300 \text{ mL/min}$ )

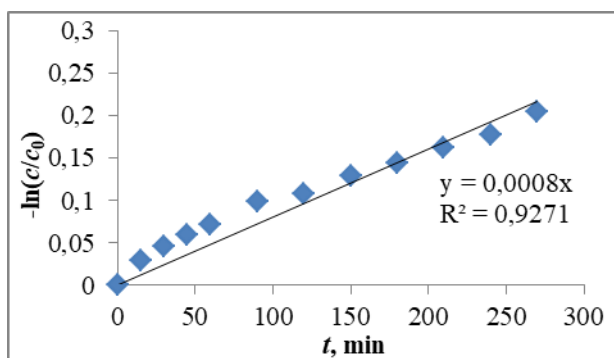




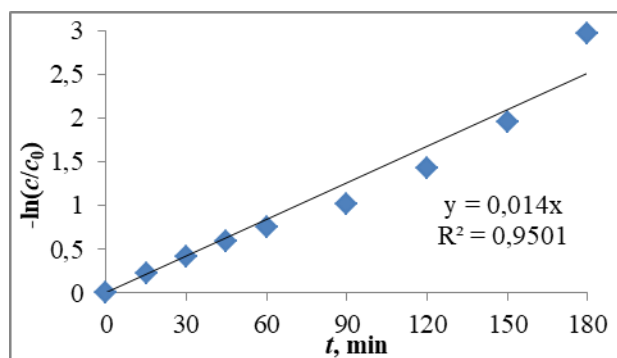
**Slika 7.9.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 365 nm (suspendirani sloj,  $m_{\text{TiO}_2} = 0,4$  g,  $c_{\text{F0}} = 25$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_{\text{R}} = 300$  mL/min)



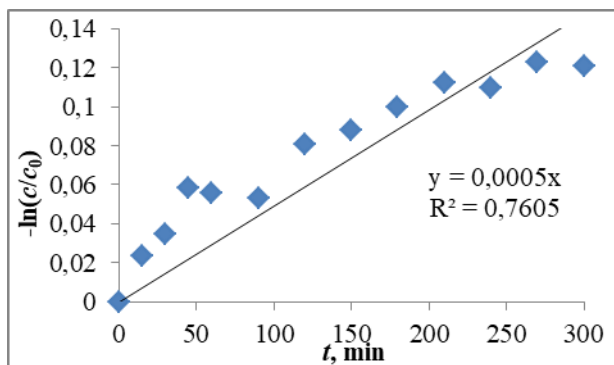
**Slika 7.10.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 365 nm (suspendirani sloj,  $m_{\text{TiO}_2} = 0,4$  g,  $c_{\text{F0}} = 25$  mg/L,  $T = 40$  °C,  $Q_{\text{R}} = 300$  mL/min)



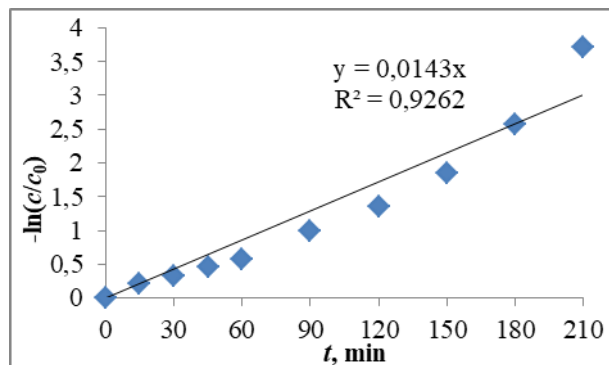
**Slika 7.11.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotolitičke razgradnje fenola pri 365 nm (bez katalizatora,  $c_{\text{F0}} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_{\text{R}} = 300$  mL/min)



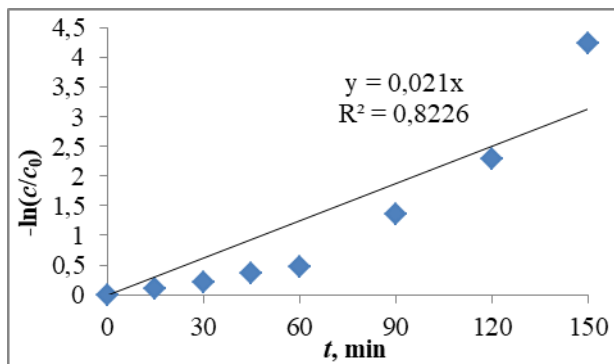
**Slika 7.12.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 365 nm (suspendirani sloj,  $m_{\text{TiO}_2} = 2$  g,  $c_{\text{F0}} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_{\text{R}} = 300$  mL/min)



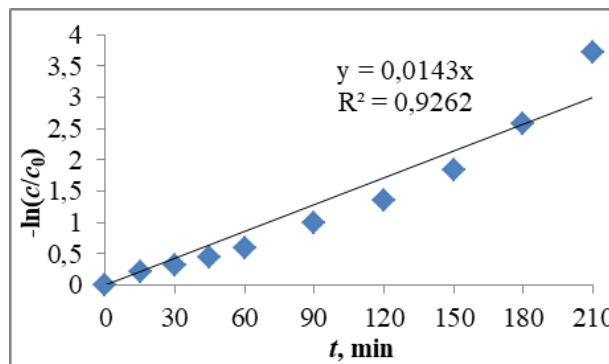
**Slika 7.13.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 365 nm (imobilizirani sloj,  $n = 4$ ,  $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min)



**Slika 7.14.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 254 nm (suspendirani sloj,  $m_{TiO_2} = 0,4$  g,  $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min)



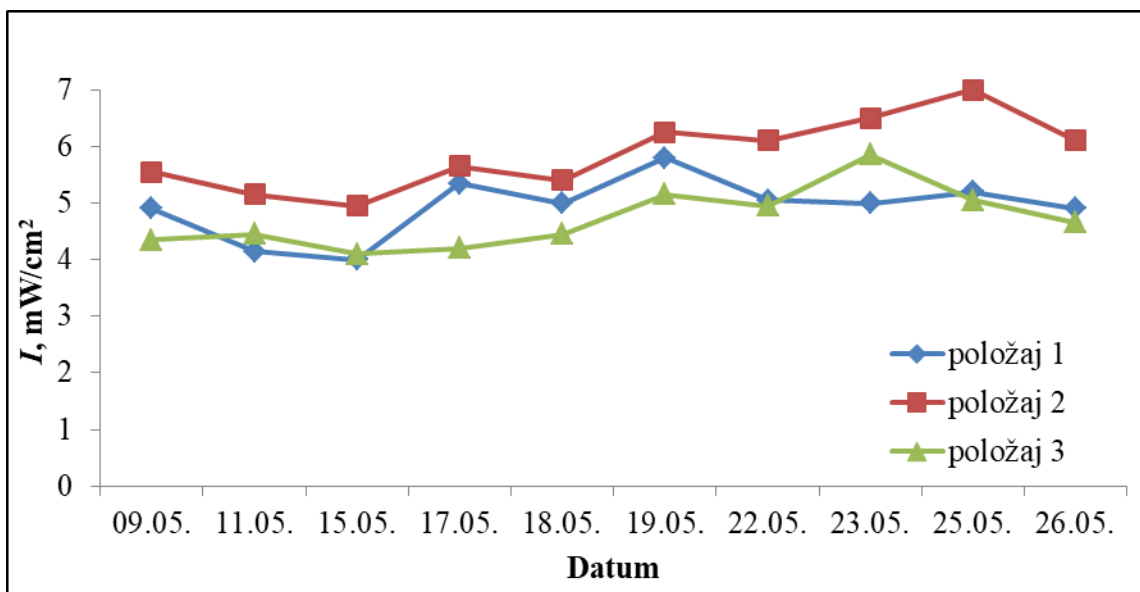
**Slika 7.15.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 254 nm (suspendirani sloj,  $m_{TiO_2} = 0,75$  g,  $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min)



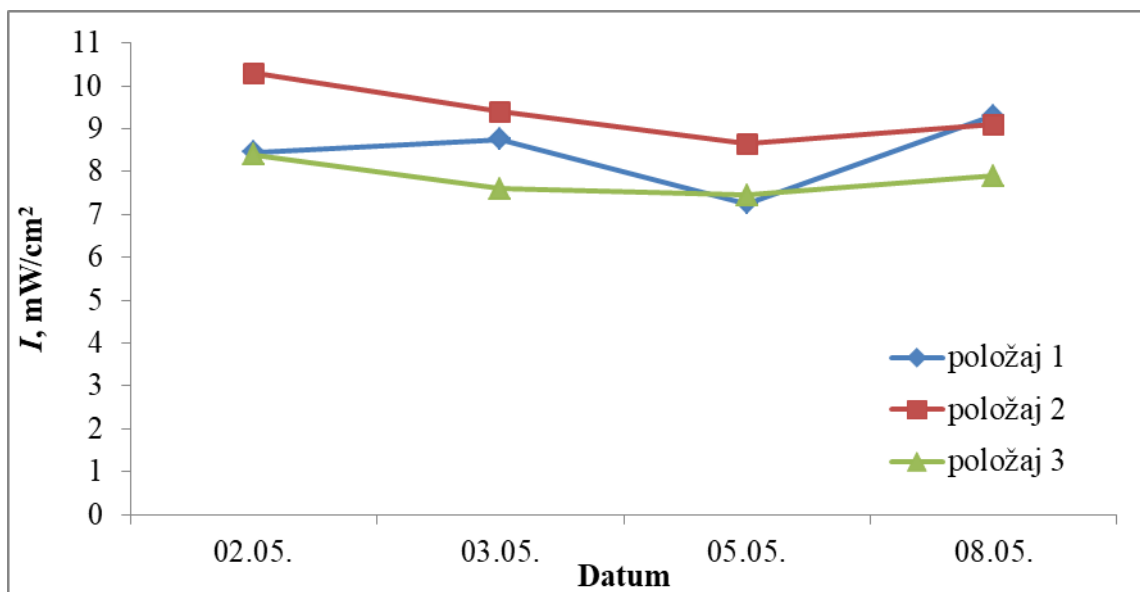
**Slika 7.16.** Kinetička krivulja pseudo-prvog reda za reakciju fotokatalitičke razgradnje fenola pri 254 nm (suspendirani sloj,  $m_{TiO_2} = 1,5$  g,  $c_{F0} = 12,5$  mg/L,  $T = 30$  °C,  $Q_R = 300$  mL/min)

**Tablica 7.1.** Oksidacijski potencijali nekih oksidativnih spojeva<sup>43</sup>

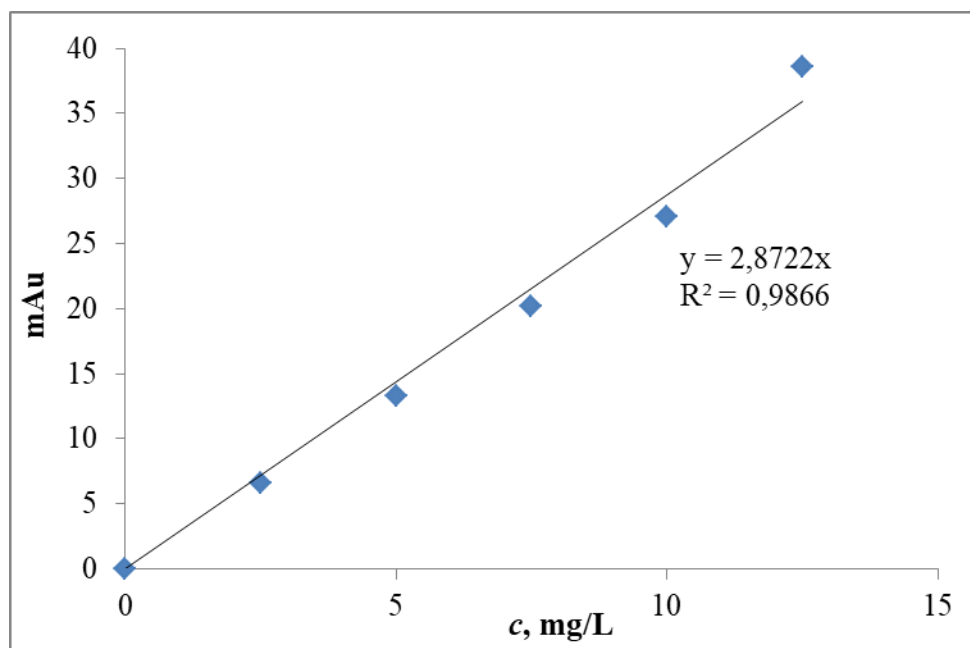
Oksidativni spoj	Oksidacijski potencijal, eV
Klor	1,00
Vodikov peroksid	1,31
Ozon	1,52
Atomarni kisik	1,78
Hidroksilni radikal	2,05
Pozitivno nabijena šupljina titanovog dioksida	2,35



**Slika 7.17.** Radna karakteristika UV-A lampe; na ulazu u reaktor (položaj 1), u središnjem dijelu reaktora (položaj 2) i na izlazu iz reaktora (položaj 3)



**Slika 7.18.** Radna karakteristika UV-C lampe; na ulazu u reaktor (položaj 1), u središnjem dijelu reaktora (položaj 2) i na izlazu iz reaktora (položaj 3)



**Slika 7.19.** Kalibracijska krivulja za određivanje fenola prema HPLC metodi pri 254 nm

**Tablica 7.2.** Konstante brzina kemijskih reakcija za svaki pojedini eksperiment

$c_0$ (fenol), mg/L	$m$ (TiO <sub>2</sub> ), g	$T$ , °C	UV lampa	Izvedba katalizatora	$k$ , 1/min
12,5	/	30	C	bez katalizatora	0,0121
12,5	/	30	C	imobilizirani sloj, $n = 1$	0,0108
12,5	/	30	C	imobilizirani sloj, $n = 2$	0,012
12,5	0,2	35	C	suspendirani sloj	0,0192
12,5	0,2	30	A	suspendirani sloj	0,0131
12,5	0,4	30	A	suspendirani sloj	0,0161
12,5	0,75	30	A	suspendirani sloj	0,0167
50,0	0,4	30	A	suspendirani sloj	0,0025
25,0	0,4	30	A	suspendirani sloj	0,0082
25,0	0,4	40	A	suspendirani sloj	0,0088
12,5	/	30	A	bez katalizatora	0,0008
12,5	2,0	30	A	suspendirani sloj	0,014
12,5	/	30	A	imobilizirani sloj, $n = 4$	0,0005
12,5	0,4	35	C	suspendirani sloj	0,0199
12,5	0,75	35	C	suspendirani sloj	0,021
12,5	1,5	35	C	suspendirani sloj	0,0143

