

# Dizajn pilot reaktora optimalne geometrije za solarnu fotokatalizu u zaštiti voda i zraka

---

Šimunković, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:907516>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



# Dizajn pilot reaktora optimalne geometrije za solarnu fotokatalizu u zaštiti voda i zraka

---

Šimunković, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:907516>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2020-10-27**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

KRISTINA ŠIMUNKOVIĆ

DIZAJN PILOT REAKTORA OPTIMALNE GEOMETRIJE ZA SOLARNU  
FOTOKATALIZU U ZAŠTITI VODA I ZRAKA

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

DIZAJN PILOT REAKTORA OPTIMALNE GEOMETRIJE ZA SOLARNU  
FOTOKATALIZU U ZAŠTITI VODA I ZRAKA

KANDIDAT:

Kristina Šimunković

MENTOR:

doc. dr. sc. Ivana Grčić

NEPOSREDNI VODITELJ:

dr. sc. Vitomir Premur

VARAŽDIN, 2018.



## ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: KRISTINA ŠIMUNKOVIĆ  
Matični broj: 168 - 2016./2017.  
Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

### NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

DIZAJN PILOT REAKTORA OPTIMALNE GEOMETRIJE ZA SOLARNU  
FOTOKATALIZU U ZAŠTITI VODA I ZRAKA

Rad treba sadržati:

1. Uvod
2. Teorijski dio
3. Fotokatalitički reaktori
4. Modeli fotokatalitičke razgradnje onečišćivala
5. Eksperimentalni podaci za izradu modela
6. Rezultati matematičkog modeliranja
7. Rasprava
8. Zaključak

Popis literature  
Popis slika  
Popis tablica

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 16.05.2018.

Rok predaje: 10.09.2018.

Mentor:

Doc.dr.sc. Ivana Grčić

Neposredni voditelj:

Dr.sc. Vitomir Premur

Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović



## IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

„DIZAJN PILOT REAKTORA OPTIMALNE GEOMETRIJE ZA SOLARNU  
FOTOKATALIZU U ZAŠTITI VODA I ZRAKA“

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

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

U Varaždinu, 5. rujna 2018.

Kristina Šimunković  
(Ime i prezime)



---

(Vlastoručni potpis)

*Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Ivani Grčić na stručnom vodstvu, nesebičnoj pomoći i razumijevanju tijekom izrade diplomskog rada. Bez Vas ovo ne bilo moguće.*

*Zahvalu upućujem i svim profesorima i djelatnicima Geotehničkog fakulteta na prenošenju znanja i iskustava tijekom cijelog studija.*

*I, na kraju, posebna zahvala mojoj obitelji na ljubavi, bezuvjetnoj podršci i vjeri u mene.*

## SAŽETAK RADA

**Ime i prezime:** Kristina Šimunković

**Naslov rada:** Dizajn pilot reaktora optimalne geometrije za solarnu fotokatalizu u zaštiti voda i zraka

Značajan tehnološki napredak u području pročišćavanja otpadnih voda predstavljaju tehnologije nove generacije kod kojih je umanjena potreba za korištenjem agresivnih i skupih kemijskih agensa i stvaranje sekundarnog otpada te kod kojih se koriste obnovljivi izvori energije. Jedni od najčešće korištenih procesa koji predstavljaju alternativu konvencionalnim metodama su napredni oksidacijski procesi bazirani na fotokemijskoj oksidaciji ili fotokatalizi uz umjetno UV ili Sunčevo zračenje. Fotokataliza je prepoznata kao zanimljiva alternativna tehnologija za pročišćavanje i voda i zraka te je kao takva uvrštena u popis najbolje raspoloživih tehnika (NRT) u poglavlju „*Emerging Techniques*“ referentnog dokumenta za provedbu IPPC direktive (*Integrated Pollution, Prevention and Control* - Objedinjeni uvjeti zaštite okoliša). Ono što fotokatalizu čini posebno privlačnom je mogućnost korištenja Sunca kao izvora potrebnog zračenja za inicijaciju katalitičkog ciklusa.

U ovom radu prikazan je pregled kroz osnovne tipove i posebne izvedbe fotokatalitičkih reaktora. Na nekoliko primjera istaknute su karakteristike svakog pojedinog reaktora. Posebna pozornost usmjerena je na reaktore optimalne geometrije za provedbu solarne fotokatalize. Detaljno je prikazana metodologija razvoja matematičkih modela fotokatalitičke razgradnje onečišćivala. Na temelju prikupljenih eksperimentalnih podataka dobivenim u optimalnom reaktoru pločastog tipa (FPCR reaktor, eng. *Flat-plate cascade reactor*) i razvijenog modela istoga, procijenjene su stvarne konstante razgradnje ciljanih onečišćivala. Na kraju su predstavljeni rezultati matematičkog modeliranja i dimenzioniranje drugog optimalnog tipa reaktora: cijevnog reaktora s paraboličnim zrcalima (CPC reaktor, eng. *Compound parabolic collector*).

**KLJUČNE RIJEČI:** napredni oksidacijski procesi, solarna fotokataliza, FPCR reaktor, CPC reaktor, modeli fotokatalitičkog pročišćavanja, zaštita voda, zaštita zraka



## SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI DIO .....	2
2.1	Napredni oksidacijski procesi.....	2
2.2	Heterogeni fotokatalitički procesi obrade otpadne vode .....	2
2.2.1	Princip heterogene fotokatalize .....	2
2.2.2	Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija .....	5
2.2.3	Ovisnost fotokatalitičkih reakcija o procesnim varijablama .....	6
2.2.4	Primjena TiO <sub>2</sub> u fotokatalitičkim reakcijama.....	8
2.3	Sunčevo zračenje .....	9
3	FOTOKATALITIČKI REAKTORI.....	12
3.1	Ekperimentalni reaktorski sustavi .....	12
3.1.1	Kotlasti šaržni reaktor s izvorom UV zračenja.....	13
3.1.2	Cijevni i protočno kotlasti reaktori u recirkulaciji.....	14
3.1.3	Reaktori anularnog tipa .....	16
3.1.4	Pločasti reaktori .....	18
3.1.5	Protočni reaktori .....	19
3.1.6	Reaktori s termostatirajućim posudama .....	19
3.2	Vrste reaktora obzirom na izvor svjetlosti.....	21
3.3	Fotokataliza sa suspendiranim i imobiliziranim TiO <sub>2</sub> .....	22
3.3.1	Imobilizacija TiO <sub>2</sub> na metalne podloge.....	22
3.3.2	Imobilizacija fotokatalizatora na tkanine .....	24
3.3.3	Imobilizacija TiO <sub>2</sub> nanočestica na staklo .....	26
3.3.4	Imobilizacija TiO <sub>2</sub> na ostale materijale .....	26
3.4	Optimalni reaktori za solarnu fotokatalizu .....	28
3.4.1	Pločasti reaktori većeg kapaciteta.....	28
3.4.2	Pilot reaktor sa složenim paraboličnim zrcalima.....	31

4	MODELI FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE ONEČIŠĆIVALA.....	33
4.1	Pristup modeliranju.....	33
4.1.1	Model emisije zračenja.....	36
4.1.2	Model apsorpcije i raspršenja zračenja.....	40
4.1.3	Kinetički modeli i bilanca tvari .....	42
4.1.4	Hidrodinamika .....	44
4.2	Model pločastog reaktora (FPCR) .....	45
4.3	Model cijevnog reaktora s parabolničnim zrcalima (CPC).....	45
5	EKSPERIMENTALNI PODACI ZA IZRADU MODELA.....	49
6	REZULTATI MATEMATIČKOG MODELIRANJA.....	51
7	RASPRAVA.....	57
8	ZAKLJUČAK.....	59

## 1 UVOD

Tehnologije obrade vode i zraka danas se temelje na korištenju jakih kemijskih agensa, najčešće oksidacijskih reagensa, a često se provode na skupim i/ili potrošnim uređajima poput membrana, kolona za reverznu osmozu, kemijskih i bioloških filtera te mokrih separatora koji predstavljaju konvencionalne postupke obrade otpadne vode. Korištenje naprednih oksidacijskih procesa, naročito solarne fotokatalize, smatra se prihvatljivom alternativom.

Unatoč strogoj zakonskoj regulativi na području zaštite okoliša i dalje dolazi do emisija toksičnih spojeva u okoliš. Takvi spojevi mogu trenutno ili trajno poremetiti ekosustav u koji dopiru te je neophodno postići čim bolje rezultate pročišćavanja otpadnih voda i plinova. S obzirom na ciljeve poboljšanja stanja okoliša i kvalitete života koji uključuju smanjenje količina otpada, povećanje energetske učinkovitosti, a time i korištenje obnovljivih izvora energije, ova tehnologija ima vrlo visok potencijal unaprjeđenja tehnologija obrade onečišćenih voda i zraka.

Solarna fotokataliza može se izučavati s tri stajališta: (i) razvoj idealnog fotokatalizatora, (ii) mogućnost razgradnje (naj)problematičnijih onečišćivala i (iii) optimiranje reaktora u smislu raspodjele intenziteta upadnog zračenja, geometrije, površine i drugih značajnih efekata. Upravo je zadnji aspekt odlučujući za učinkovitu provedbu solarne fotokatalize jer koristeći Sunčevo zračenje nema puno manevarskog prostora za prilagođavanje izvora zračenja. Kombinacijom modela emisije i transporta zračenja s modelima apsorpcije i raspršenja zračenja, uz prikladan reaktorski i kinetički model, mogu se procijeniti stvarne konstante brzina reakcija razgradnje onečišćivala. Uz načelo sličnosti, stvarne konstante brzina razgradnje su neophodne za uvećanje procesa na veće mjerilo te konačnu primjenu u realnim sustavima i okolišu.

Predmet ovog diplomskog rada je izvod matematičkih modela razgradnje onečišćivala u optimalnim tipovima reaktora za solarnu fotokatalizu. Osim toga, prikazani su tipični eksperimentalni (laboratorijski) sustavi i stanje tehnike obzirom na optimalne konfiguracije reaktora. Naposljetku, demonstrirana je primjena solarne fotokatalize u uvjetima niskog intenziteta zračenja obzirom na doba godine i zemljopisni položaj.

## 2 TEORIJSKI DIO

### 2.1 Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi danas predstavljaju jednu od važnijih tehnologija u procesima obrade otpadne vode. Mogu se koristiti zasebno, u međusobnoj kombinaciji ili u kombinaciji s nekim od konvencionalnih procesa obrade. Napredni oksidacijski procesi odabiru se prema vrsti onečišćenja u vodama, a izvode se pod utjecajem kemijske, mehaničke, električne ili energije zračenja. Pri tome nastaju vrlo reaktivni hidroksilni radikali čijim djelovanjem dolazi do mineralizacije organske tvari te nastajanja lakše razgradivih komponenti uz minimalno ili bez nastajanja sekundarnog otpada. To ih svrstava u grupu nisko otpadnih i bez otpadnih (eng. *zero waste*) tehnologija zbog čega nema potrebe za sekundarnom obradom. U idealnom slučaju organski spojevi potpuno se mineraliziraju uz stvaranje CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i mineralnih kiselina. Jedan od najčešće korištenih naprednih oksidacijskih procesa je proces solarne fotokatalize. Tomu je zaslužna ekonomska prihvatljivost te visoka učinkovitost uklanjanja farmaceutika i pesticida iz otpadne vode. [1]

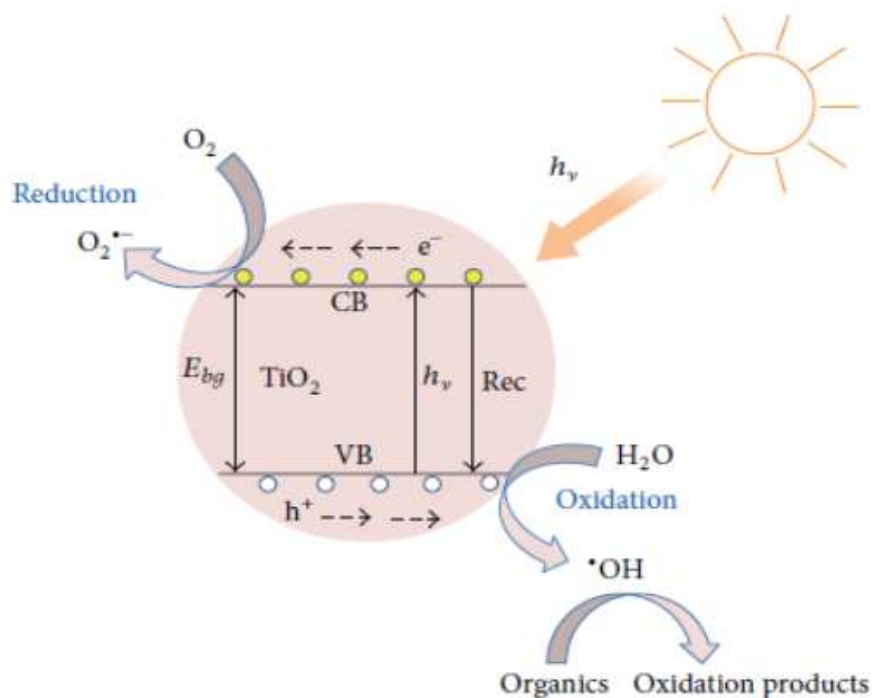
### 2.2 Heterogeni fotokatalitički procesi obrade otpadne vode

U novije vrijeme dolazi do povećanja istraživanja i ulaganja u napredne tehnologije kao što je heterogena fotokataliza. Ova tehnologija pri obradi otpadne vode ima visok potencijal za uklanjanje gotovo svih vrsta onečišćenja, a što uključuje organska onečišćivala, anorganske spojeve i teške metale te mikroorganizme. U prilog tome dolaze ekonomska isplativost i održivost tehnologije te korištenje obnovljivih izvora energije. [2]

#### 2.2.1 Princip heterogene fotokatalize

Heterogena fotokataliza uključuje dvije ili više faze koje se koriste u fotokatalitičkim reakcijama. Zasniva se na upotrebi poluvodičkog materijala (katalizatora) koji se aktivira pod utjecajem energije zračenja ( $h\nu$ ). Prema Teoriji vrpce (eng. *The band theory*), kada se površina poluvodičkog katalizatora osvjetli fotonima ( $h\nu$ ) koji imaju energiju jednaku ili veću od energije njihove zabranjene zone  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ) dolazi do pobuđivanja elektrona ( $e^-$ ) iz valentne u vodljivu vrpcu, uslijed čega u valentnoj vrpce zaostaje prazno mjesto tzv. šupljina, koja prividno ima pozitivan naboj ( $h^+$ ). Upravo to razdvajanje električnog naboja,

nastanak  $e^-/h^+$  parova, u poluvodičkom materijalu osnovni su preduvjet heterogenih fotokatalitičkih reakcija (slika 1.). [2, 3]



Slika 1 Glavni procesi u nanočestici poluvodičkog materijala  $\text{TiO}_2$  [4]

Vrijednosti potencijala  $h^+$  valentne vrpce i  $e^-$  iz vodljive vrpce kreću se u intervalu od +1,0 do +3,5 V, odnosno od +0,5 do -1,5 V u ovisnosti o tipu katalizatora i reakcijskim uvjetima oksidacije. [5] Takvo pobuđeno stanje posjeduje energiju, strukturu i trajanje koji su ovisni o samoj tvari koja apsorbira kao i o interakcijama s okolišem. [6] U odsutnosti hvatača (eng. *scavengers*), unutar nekoliko nanosekundi, nastali parovi ( $e^-/h^+$ ) rekombiniraju uz oslobađanje energije u obliku topline bez ikakvog kemijskog efekta. [7] Međutim, nastali par ( $e^-/h^+$ ) može se i uspješno razdvojiti u prisutnosti hvatača, odnosno uslijed spontano stvorenog električkog polja kao što je ono koje nastaje u graničnom dvosloju između poluvodiča i fluidne faze (plina ili tekućine). [2] Na taj način produžuje se poluživot nastalih fotokatalitičkih čestica i omogućuje njihovo daljnje djelovanje u oksido-redukcijskim reakcijama sa vrstama adsorbiranim na površinu poluvodičkog materijala. Brzina i vjerojatnost prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisiti će o energijskoj granici zabranjene zone unutar poluvodiča kao i o redoks potencijalu adsorbiranih molekula. Prijenos elektrona učinkovitiji je kod reakcija koje se odvijaju sa molekulama adsorbiranim na površinu poluvodičkog materijala. Upravo prijenos fotoinduciranog elektrona iz vodljive vrpce poluvodiča na adsorbiranu molekulu na katalitičkoj površini, najvažniji je korak

fotokatalitičkih reakcija, jer njegova učinkovitost određuje sposobnost poluvodičkog materijala da se ponaša kao fotokatalizator za dani redoks proces. Stoga redoks potencijal elektron akceptorske vrste mora biti pozitivniji od potencijala vodljive vrpce poluvodiča, dok potencijal elektron donorske vrste mora biti negativniji od valentne vrpce poluvodiča. [2] Kretanje fotoinduciranog elektrona iz vodljive vrpce poluvodičkog materijala odvijati će se tada prema elektron akceptorskim vrstama na koje će djelovati kao snažni reducenski dok će pozitivno nabijene šupljine imati sposobnost primanja elektrona od molekule donora iz fluidne faze, odnosno djelovati će kao snažni oksidansi. Međupovršinski prijenos fotoinduciranog elektrona čini tek prvi korak u reakcijskom lancu. Nastali međuprodukti reagiraju, zatim u redoks reakcijama sa drugim tvarima, u tzv. reakcijama u mraku, te dovode do krajnjeg produkta. Iako stvoreni parovi  $e^-/h^+$  mogu sudjelovati dalje u redoks reakcijama sa svim molekulama adsorbiranim na površinu katalizatora (voda, hidroksilni ioni, otopljeni kisik, organski spojevi), a uglavnom je riječ o redoks reakcijama sa molekulama vode, s obzirom da su one predominantne količinom u otopini. Rezultat navedenih reakcija je nastajanje visoko reaktivnih radikala ( $\cdot OH$ ,  $O_2\cdot^-$ ) koji brzo i neselektivno reagiraju s većinom organskih spojeva. [8]

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

1. Prijenos reaktanata kroz granični sloj fluida do površine krutog katalizatora;
2. Adsorpcija reaktanata na površinu katalizatora;
3. Reakcija u adsorbiranoj fazi:
  - a. Adsorpcija fotona na krutinu;
  - b. Stvaranje fotoinduciranih parova elektron-šupljina;
  - c. Reakcija prijenosa elektrona;
4. Desorpcija nastalog produkta sa površine fotokatalizatora;
5. Otpuštanje nastalog produkta u tekuću fazu. [9]

U radu [10] navedeno je da je za odvijanje postupka fotokatalitičke oksidacije tvari u vodenoj otopini, preduvjet njihova adsorpcija na površinu fotokatalizatora. Tijekom napredovanja adsorpcijskog procesa, adsorbirane čestice nastoje se s površine adsorbenta vratiti u otopinu, te se naposljetku uspostavlja dinamičko ravnotežno stanje (adsorpcijska ravnoteža). U

ravnotežnom stanju ne primjećuje se više promjena u koncentraciji otopljene tvari na čvrstoj površini adsorbenta, kao ni u otopini.

Ustanovljeno je da se radikalske reakcije mogu odvijati i u unutrašnjosti otopine, uslijed difuzije slobodnih radikala sa površine fotokatalizatora [11], ali reakcije se ipak najčešće zadržavaju na površini fotokatalizatora ili u par monoslojeva oko njegove površine s obzirom da su nastali radikali visoko reaktivne čestice. [12]

### 2.2.2 Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija

Za objašnjenje složenih reakcijskih mehanizama u višefaznim reakcijskim sustavima poput, heterogenih fotokatalitičkih reakcija, uobičajeno se koriste dvije teorije: Eley-Rideal teorija i Langmuir-Hinshelwood teorija. [4] Langmuir-Hinshelwood tip mehanizma (slika 2.) temelji se na pretpostavci da se molekule oba reaktanta adsorbiraju na različitim susjednim slobodnim centrima na površini katalizatora prema izrazu (1):



nakon toga slijedi reakcija na površini između susjednih kemiosorbiranih molekula uz nastajanje produkta C, adsorbiranog na površini prema izrazu (2):



U konačnom stupnju produkt se desorbira s površine prema izrazu (3):

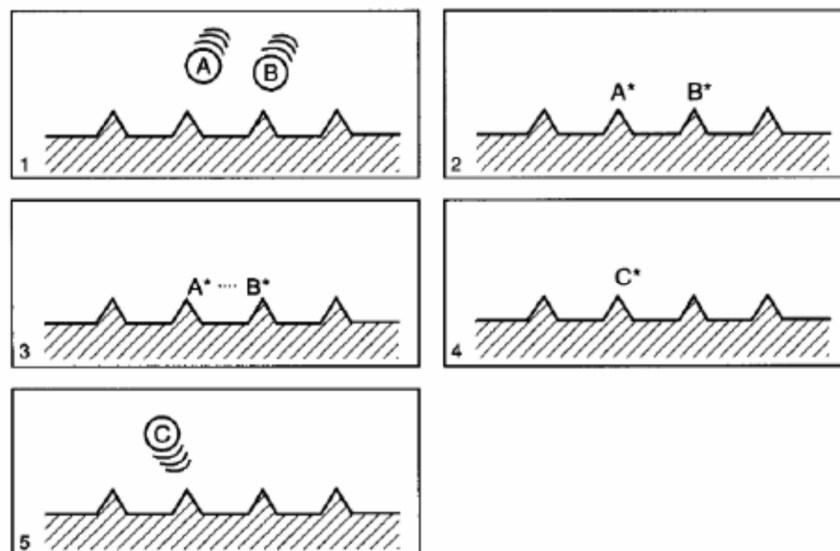


(\* označava adsorbirane molekule)

Brzina takve reakcije proporcionalna je pokrivenosti površine fotokatalizatora molekulama reaktanata (organskih supstrata).

Langmuir-Hinshelwood model predstavlja dobar model za opisivanje reakcija u plinovitoj fazi, ali da bi se mogao koristiti i za reakcije u tekućoj fazi neophodna je njegova modifikacija. Naime, koncentracija  $\cdot\text{OH}$  radikala koji nastaju na površini poluvodičkog materijala mora biti konstantna te  $\cdot\text{OH}$  radikali moraju biti primarni oksidansi u

fotokatalitičkom sustavu. Zadovoljenje ovih uvjeta omogućuje se uspostavom konstantne koncentracije katalizatora i konstantnim intenzitetom zračenja. [13]



Slika 2 Shematski prikaz Langmuir-Hinshelwoodovog mehanizma [13]

### 2.2.3 Ovisnost fotokatalitičkih reakcija o procesnim varijablama

Dosadašnje spoznaje [3, 14] upućuju da kinetika heterogene fotokatalitičke reakcije ovisi o sljedećim čimbenicima: masi fotokatalizatora, pH otopine valnoj duljini, intenzitetu zračenja, početnoj koncentraciji reaktanta, temperaturi, i dr.

Heterogenu fotokatalitičku reakciju pokreće svjetlost koja služi kao izvor energije za aktivaciju fotokatalizatora. Grijanje ovih reakcijskih sustava nije potrebno pa se reakcije uglavnom provode pri sobnoj temperaturi. S obzirom da je toplinska energija pri sobnoj temperaturi vrlo mala (0,026 eV pri 25 °C) temperatura nema znatan utjecaj na brzinu reakcije, jer gotovo da ne pridonosi aktivaciji fotokatalizatora s obzirom da oni posjeduju visoki energetske procjep (npr. TiO<sub>2</sub>, anatasni kristalni oblik:  $E_g = 3,2$  eV).

Općenito se ovisnost temperature i brzine kemijske reakcije opisuje Arrheniusovom jednadžbom (4):

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$



Niske vrijednosti energije aktivacije karakteristične su za interval od 20 do 80 °C. Međutim, potrebno je istaknuti da pri niskim temperaturama (ispod 0 °C) vrijednost energije aktivacije poprima pozitivne vrijednosti jer se snižavanjem temperature uvjetuje spontana egzotermna adsorpcija na površini fotokatalizatora, ali i poboljšava adsorpcija konačnog reakcijskog produkta, dok njegova desorpcija dovodi do usporavanja brzine kemijske reakcije. Sa druge strane, povišenjem temperature u reakcijskom sustavu iznad 80 °C energija aktivacije poprima negativne vrijednosti s obzirom da se adsorpcija reaktanata na fotokatalizator se smanjuje, ali se smanjuje i topljivost kisika potrebnoga za potpunu mineralizaciju spojeva. [15]

Brzina fotokatalitičkih reakcija proporcionalno se povećava sa porastom mase fotokatalizatora bez obzira da li je riječ o njegovoj primjeni imobiliziranog na nosač ili u obliku suspenzije. Povećanjem mase katalizatora raste broj aktivnih mjesta na površini poluvodičkog materijala, a time i brzina razgradnje. No, međutim nakon određene vrijednosti mase, brzina fotorazgradnje postaje konstantna. Tome je razlog činjenica da uslijed visoke koncentracije katalizatora može se javiti rasipanje svjetlosti od strane čestica, što ima za posljedicu smanjen broj nastanka  $e^-/h^+$  parova, ali pri visokim koncentracijama fotokatalizatora može doći i do agregacije čestica fotokatalizatora poput  $TiO_2$ , što dovodi smanjenja aktivne površine fotokatalizatora. Navedeno je u [10] da pri koncentracijama fotokatalizatora većim od optimalnih, umjesto reaktivnijih  $\cdot OH$  radikala nastaju manje reaktivni  $HO_2\cdot$  radikali, što također uzrokuje smanjenje brzine razgradnje. Nadalje, ograničenje u masi katalizatora ovisi eksperimentalnim uvjetima poput geometrije i radnih uvjeta fotoreaktora. [3]

Ukoliko je katalizator nanesen kao imobilizirani sloj na čvrstu podlogu, postoji optimalna debljina tog sloja kod koje je moguće osvijetliti sve nanese čestice katalizatora, odnosno osigurati učinkovitu apsorpciju fotona. Iz dosadašnjih radova može se ustvrditi da optimalna masa fotokatalizatora ovisi o vrsti primijenjenog fotokatalizatora, ali i kristalnoj strukturi pojedinog fotokatalizatora kao i uvjetima u kojima se istraživanje provodi. Mase fotokatalizatora uglavnom se kreću u granicama između 0,1 do 10,0 mg. [3, 16]

Nadalje, unutar jedne vrste odabranog fotokatalizatora definirane kristalne strukture najnovija istraživanja [17] usmjerena su i ka međudnosu veličine čestica zrna fotokatalizatora i fotoaktivnosti, jer veličine čestica katalizatora može značajno utjecati na njegova fizička i kemijska svojstva. Posljednja istraživanja [18] upućuju da je da efikasnost fotokatalitičkih reakcija direktno povezana sa veličinom čestica fotokatalizatora, pa je posebni interes istraživača fokusiran na česticama nano dimenzija. Manje čestice

fotokatalizatora posjeduju veću specifičnu površinu, što ima za posljedicu brži nastanak  $e^-/h^+$  para uslijed čega se oni mogu slobodno kretati po površini fotokatalizatora, a što u konačnici dovodi do smanjenja rekombinacije odnosno dovodi do poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti. No, ovdje je potrebno naglasiti da postoji tzv. kritična veličina čestica fotokatalizatora. Ispod kritične veličine dominantan proces postaje rekombinacija  $e^-/h^+$  para što ima za posljedicu smanjenje života nosioca naboja.

Kao što je navedeno u [19], brzina fotokatalitičke reakcije bitno ovisi o apsorpciji valne duljine zračenja na površini fotokatalizatora. S porastom intenziteta zračenja raste i brzina razgradnje, dok priroda i vrsta zračenja nemaju utjecaj na reakcijski mehanizam. Odnosno širina zabranjene vrpce ne utječe na fotokatalitičku razgradnju ako je valna duljina zračenja dovoljna za svjetlosnu pobudu, tj.  $h\nu > E_g$ . Nadalje, bitno je provjeriti dali reaktanti adsorbiraju zračenje valne duljine potrebne za svjetlosnu pobudu, jer bi se u protivnom narušio fotokatalitički režim reakcije. [3]

Tumačenje utjecaja pH otopine u fotokatalitičkim reakcijama vrlo je složen proces. Brojni dostupni radovi upućuju na činjenicu da je pH otopine iznimno bitan parametar koji direktno utječe na elektrostatičke interakcije između površine fotokatalizatora i otopine, stupanj agregacije čestica fotokatalizatora, ali i na supstrat i na količinu nastalih radikalnih vrsta. [5, 15]

#### **2.2.4 Primjena $TiO_2$ u fotokatalitičkim reakcijama**

Da bi se poluvodički materijal mogao upotrijebiti kao fotokatalizator u tehnologiji obrade voda mora zadovoljavati nekoliko osnovnih uvjeta: mora biti kemijski i biološki inertan, netopljiv u vodi, mora imati što je moguće niži energetska procijep, pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja; otporan na koroziju te također mora biti pristupačan cijenom. Različite vrste poluvodičkih materijala, uglavnom metalni oksidi i halogenidi, istraživani su radi svojih potencijalnih fotokatalitičkih svojstava, sa svrhom pronalaska idealnog fotokatalizatora. Poluvodiči sa uskim zabranjenim zonama apsorbiraju u ultraljubičastom i vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra. Dakle, za razliku od poluvodičkih materijala sa širokom zabranjenom zonom, sposobni su efikasnije iskoristiti Sunčevo zračenje. Nedostatak ovih materijala je njihova neprikladnost u dugotrajnoj uporabu jer fotoinducirane čestice  $e^-/h^+$  reagiraju s tim materijalima korodirajući ih. Titanov (IV) oksid ( $TiO_2$ ), je zbog svojih karakteristika gotovo idealnog fotokatalizatora, istražen u najvećoj mjeri. [6]

TiO<sub>2</sub> posjeduje brojne prednosti spram drugih fotokatalizatora, no energija njegove zabranjene zone od 3,2 eV (anatasni oblik) ograničavajući je faktor s obzirom na mogućnost korištenja sunčeva zračenja. Veliki napori znanstvene zajednice ulažu se u svrhu pronalaska načina modifikacije ili senzibilizacije ovog fotokatalizatora koji bi imao mogućnost apsorpcije vidljivog dijela elektromagnetskog zračenja ( $\lambda=380-780$  nm). Ovime bi se omogućila fotoreaktivnost TiO<sub>2</sub> uporabom prirodnog Sunčevog zračenja. No, potrebno je naglasiti da se prikladna modifikacija optičkih i elektronskih svojstava TiO<sub>2</sub> ne očituje samo u smanjenju širine zabranjene zone odnosno ugradnjom dodatnih energetskih nivoa u poluvodički materijal, već i povećanjem vremena trajanja fotogeneriranih e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> parova.

Najčešće metode modifikacije TiO<sub>2</sub> površine sa svrhom pomaka apsorpcije iz ultraljubičastog dijela u vidljivi dio elektromagnetskog spektra uključuju: dopiranje (kontrolirano onečišćeni) površine fotokatalizatora prijelaznim metalnim ionima, nemetalnim ionima ili plemenitim metalima, modifikaciju površine fotokatalizatora kemijsko-fizikalnom adsorpcijom molekula bojila na njegovu površinu, različite kombinacije poluvodičkih materijala, te mogućnost kombinacije TiO<sub>2</sub> fotokatalize sa drugim naprednim oksidacijskim metodama. [15]

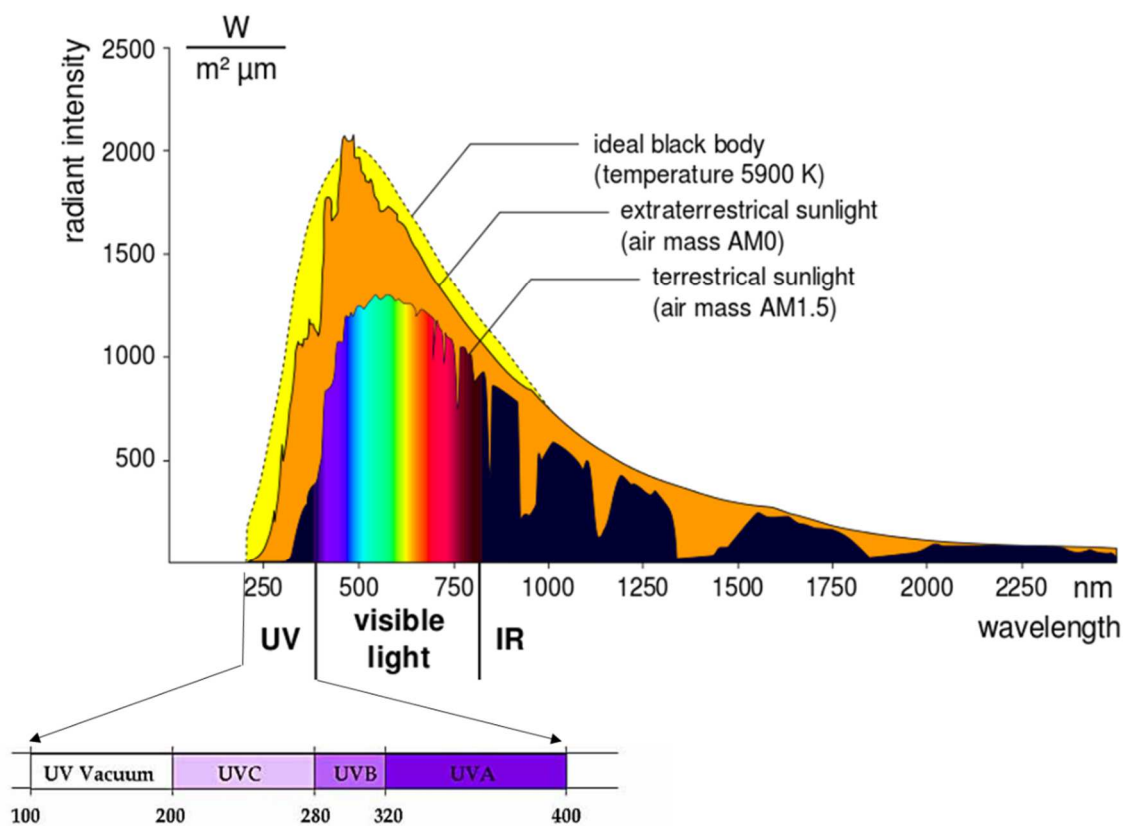
Kada se TiO<sub>2</sub> poveže sa drugim poluvodičkim materijalom koji posjeduje negativniji nivo vodljive vrpce, dolazi do injektiranja svjetlošću pobuđenog elektrona iz tog poluvodiča u TiO<sub>2</sub>. Da bi združivanje dva poluvodička materijala bila uspješno, a injektiranje elektrona iz jednog poluvodiča u drugi, potrebno je da jedan poluvodički materijal ima usku zabranjenu zonu kako bi mogao uspješno apsorbirati vidljivo zračenje, te negativniju vrijednost vodljive vrpce od TiO<sub>2</sub>. [20]

### 2.3 Sunčevo zračenje

Mjerenja sunčeve globalne ozračenosti na površini zemlje predstavljaju podlogu za predviđanje iskoristivosti energije Sunca koje se može zatim iskoristiti za pokretanje i odvijanje različitih procesa. Sunčevo zračenje ovisi o klimatskim uvjetima, trajanju Sunčevog zračenja tj. insolaciji, oblačnosti, itd. Sunčevo zračenje koje dolazi do Zemljine atmosfere naziva se ekstraterističkim zračenjem. Snaga sunčeva zračenja na gornjoj granici atmosfere iznosi  $1,75 \cdot 10^{14}$  kW, što je  $10^4$  puta veća količina od trenutne svjetske potrošnje. Zbog oblika Zemlje, nagiba njezine osi prema ravnini putanje i samog oblika putanje, energija koja dolazi sa Sunca mijenja se tijekom godine i tijekom dana. Srednja vrijednost ekstraterističkog ozračenja naziva se solarna konstanta te iznosi  $1353 \text{ W/m}^2$ . Solarna

konstanta ( $E_0$ ) predstavlja jakost ekstraterestičkog zračenja koje dopijeva na neku površinu okomitu prema zračenju na srednjoj udaljenosti Zemlje od Sunca i izvan Zemljine atmosfere. [21]

Većina (99 %) Sunčevog zračenja odnosi se na spektar od 0,275 do 4,6  $\mu\text{m}$ . Maksimum Sunčevog zračenja je na valnoj duljini od 0,48  $\mu\text{m}$ . Sunčevo zračenje se sastoji od ultraljubičastog (0,12 do 0,4  $\mu\text{m}$ ), vidljivog (0,4 do 0,75  $\mu\text{m}$ ) i infracrvenog dijela (> 0,75  $\mu\text{m}$ ) kao što je prikazano na slici 3. Od ukupnog Sunčevog elektromagnetnog zračenja, koje stiže na gornju granicu atmosfere, UV zračenje čini približno 9 %, vidljivo zračenje 41,5 % te infracrveno zračenje 49,5 %. [22]



Slika 3 Relativan položaj UV zračenja u elektromagnetskom spektru [21]

Spektralna karakteristika Sunčevog zračenja se ne mijenja prolazom kroz atmosferu, ali se gustoća zračene snage smanjuje s kvadratom udaljenosti od izvora zračenja danog izrazom (5):

$$E_0 = \frac{R_s^2}{D^2} E_s \quad (5)$$

gdje je:  $E_s$  - gustoća snage na površini Sunca određena Stefan-Boltzmannovim zakonom za zračenje crnog tijela ( $6,3 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2$ ),  $R_s$  - polumjer Sunca ( $6,96 \cdot 10^8 \text{ m}$ ), a  $D$  - udaljenost mjesta na kojem se računa gustoća zračenja od Sunca.

Slabljenje Sunčevog zračenja na putu kroz atmosferu može se opisati Bouguer-Lambertovim zakonom danog izrazom (6):

$$B = I_0 e^{-\epsilon m_{\text{opt}}} \quad (6)$$

Pri čemu je:  $B$  - ozračenje na tlu,  $I_0$  - ozračenje na gornjoj granici atmosfere,  $m_{\text{opt}}$  - optička masa zraka i  $\epsilon$  - molarni apsorpcijski koeficijent (tzv. molarna apsorptivnost).

Prolaskom kroz atmosferu Sunčevo zračenje (ekstraterističko) slabi uslijed njegove apsorpcije od strane molekula u atmosferi, ali i raspršivanja i refleksije.

Tako se UV-C zračenje ( $\lambda < 0,28 \text{ }\mu\text{m}$ ) u potpunosti apsorpira u gornjoj atmosferi na molekulama kisika i ozona. Većinski dio UV-B zračenja apsorpira se u stratosferi na molekulama ozona, a samo nekoliko posto dolazi do površine Zemlje. Zbog toga je na površini Zemlje Sunčevo UV zračenje sastavljeno od velikog iznosa UV-A zračenja ( $0,32 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 0,4 \text{ }\mu\text{m}$ ;) i vrlo malog iznosa UV-B zračenja ( $0,28 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 0,32 \text{ }\mu\text{m}$ ). S obzirom da je ozon glavni apsorber UV-B zračenja, intenzitet UV-B zračenja na Zemljinoj površini u mnogome ovisi o ukupnom iznosu ozona u atmosferi, te o debljini ozonskog sloja. [21]

Sunčevo zračenje koje pada na zemljinu površinu naziva se globalno zračenje. Njegova jakost odnosno intenzitet mijenja se ovisno o zemljopisnoj širini, godišnjem dobu, dobi dana ali i vremenskim uvjetima. Mjerenje Sunčevog zračenja obuhvaća kratkovalno zračenje koje prolazi kroz atmosferu kao izravno ili raspršeno zračenje te dugovalno zračenje Zemlje i atmosfere. Za praktično korištenje energije Sunčevog zračenja važna su mjerenja ukupnog, raspršenog i izravnog ozračenja vodoravne plohe. Na temelju podataka o insolaciji i naoblaci procjena globalnog Sunčevog zračenja se može izračunati odnosno procijeniti, dok za insolacija (trajanje sijanja Sunca) i naoblaku postoje već podaci, tj. prosječne vrijednosti, iz dužeg vremenskog perioda za pojedina područja. [6]

### 3 FOTOKATALITIČKI REAKTORI

#### 3.1 Eksperimentalni reaktorski sustavi

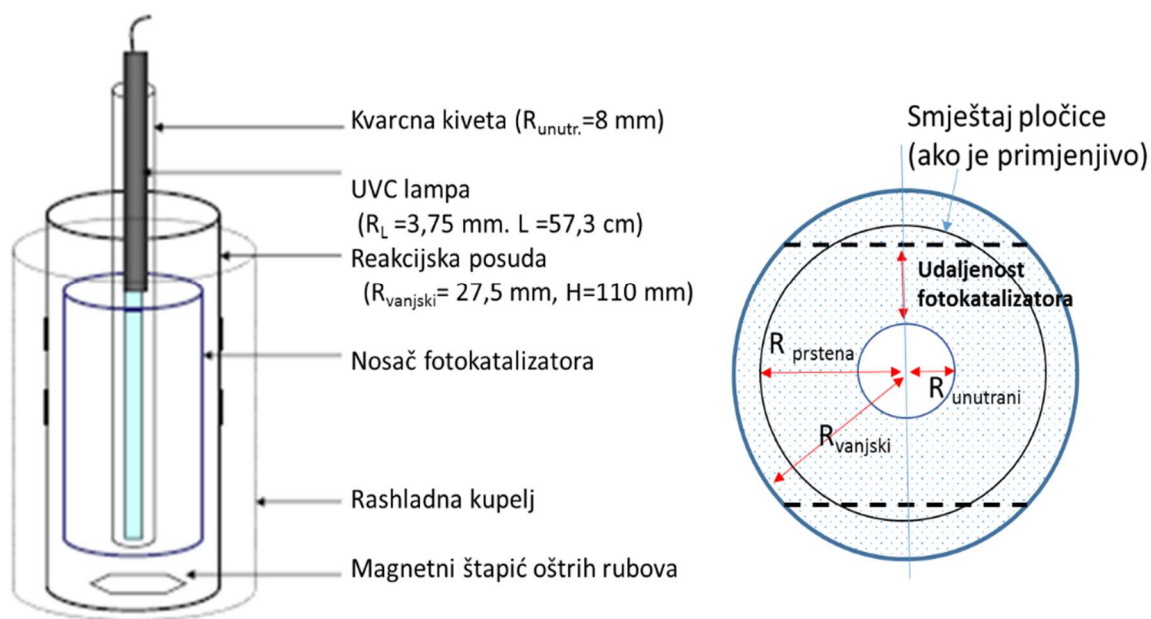
Reaktori se geometrijski bitno razlikuju te je na taj način usporedbom procijenjenih kinetičkih konstanti razgradnje onečišćivanja moguće utvrditi njihovu valjanost odnosno primjenjivost na različite tipove reaktora (geometrija). Reaktori se također razlikuju i prema izvoru zračenja koje se koristi za pokretanje reakcija. Izvor zračenja može biti umjetni (različiti tipovi žarulja) ili prirodni (Sunce). [23]

Postoje različite izvedbe fotoreaktora, a odabir odgovarajućeg tipa ovisi o eksperimentalnim uvjetima i području primjene. Fotoreaktori koji se rabe za pročišćavanje voda i zraka mogu se podijeliti na različite načine, npr. s obzirom na geometriju, načinu rada te prema smještaju fotokatalizatora u samom reaktoru, režimu strujanja vode odnosno protoku plina u odnosu na smještaj katalizatora. S obzirom na geometriju uobičajeni tipovi fotoreaktora opisani u znanstvenim publikacijama i u patentima su cijevni, anularni i pločasti. S obzirom na način rada dijele se na šaržne reaktore i protočne tipove reaktora. S obzirom na vrstu fotokatalizatora i njegov smještaj unutar reaktora postoji čitav niz različitih izvedbi reaktora, poput reaktora sa suspendiranim katalizatorom, s nepokretnim ili fluidiziranim slojem, plazma-reaktori itd. Treba napomenuti da se slični sustavi koriste prilikom pročišćavanja i voda i zraka, budući da se mehanizam same fotokatalitičke oksidacije ne razlikuje značajno obzir na medij u kojem se provodi. Jedina je razlika što se pri fotokatalitičkoj obradi zraka u zatvorenim i otvorenim prostorima upotrebljavaju i neuobičajene izvedbe uređaja koje uključuju fotokatalitičke površine, kao što su stijenke, prozori, filtri unutar ventilacijskog sustava, betonski nogostupi i slično koji na vanjskoj površini izloženoj izvoru zračenja nose sloj fotokatalizatora. Rad takvih uređaja zasniva se na prirodnoj konvekciji ili cirkulaciji zraka pomoću sustava za kondicioniranje, odnosno pomoću ventilatora. Izvor zračenja u takvim sustavima može biti uobičajeni izvor svjetla (npr. linearna fluorescentna žarulja s malim udjelom fotona  $< 400$  nm) ili Sunčevo zračenje. [19]

### 3.1.1 Kotlasti šaržni reaktor s izvorom UV zračenja

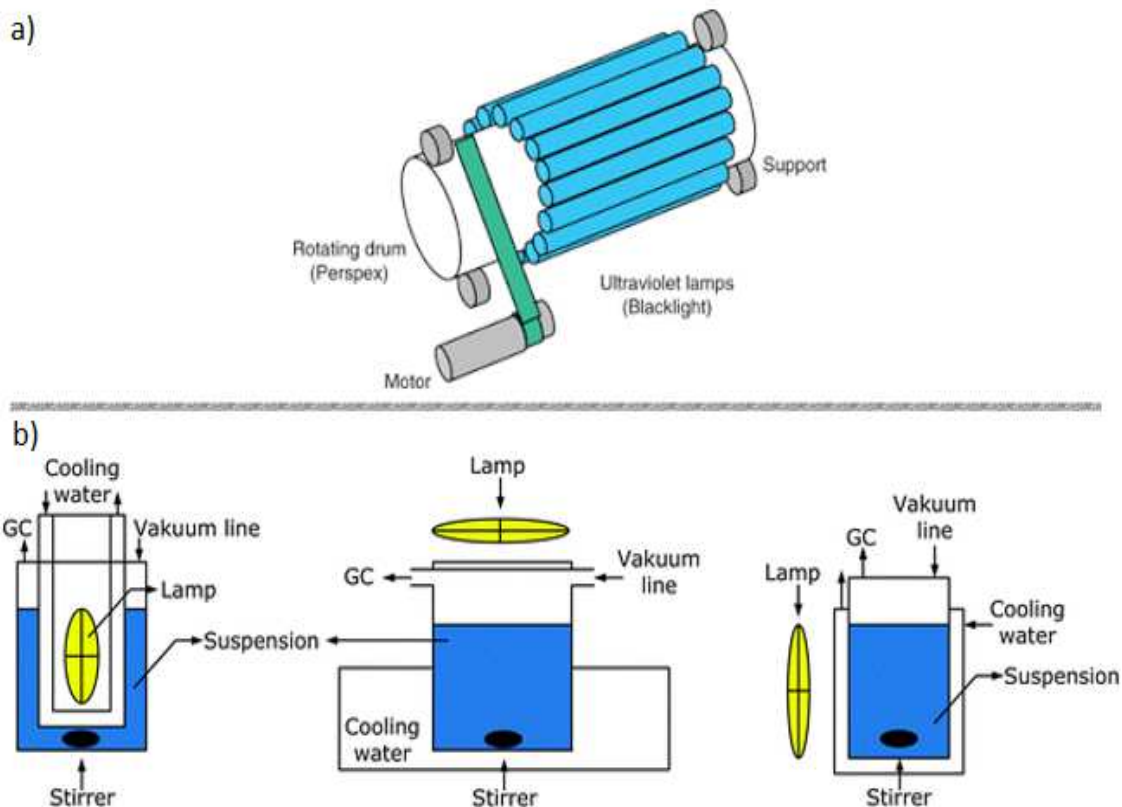
Prvi tip reaktora koji se koristio za brzo određivanje uspješnosti fotokatalitičke obrade onečišćenih voda je kotlasti šaržni reaktor. U takvim sustavima se provodi velik broj istraživanja [23, 24, 25] što ukazuje na visoku razinu potencijala ovakvog tipa reaktora.

Eksperimenti opisani u radu [23] provođeni su u otvorenoj staklenoj cilindričnoj posudi uronjenoj u rashladnu kupelj. Kao izvor zračenja korištena je niskotlačna živina elektrolyna žarulja posebnog dizajna u obliku olovke (PenRay®, UVP Products) smještenoj u kvarcnu kivetu u sredini cilindrične posude. Fotokatalizator u navedenom sustavu primijenjen je u obliku fotokatalitičkih filmova na staklenim pločicama ili prstenastom nosaču (slika 4.).



Slika 4 Shematski prikaz i presjek laboratorijskog kotlastog reaktora [23]

Kotlasti reaktor moguće je osvjetljavati i s nekoliko izvora zračenja i izvana (slika 5.).



Slika 5 Vrste reaktora s obzirom na osvjetljavanje izvana [26, 27]

### 3.1.2 Cijevni i protočno kotlasti reaktori u recirkulaciji

Nedostatak kotlastih šaržnih reaktora je to što se oni u praksi vrlo rijetko koriste za obradu velikih količina otpadne vode. Zbog toga navodimo idući tip često korištenih eksperimentalnih reaktora, a to su protočni reaktori izvedeni u obliku cijevnih i protočnih kotlastih reaktora. [23, 24, 25]

Zatvoreni cijevni reaktori najčešće se koriste za pročišćavanje zraka i voda (slika 6.).

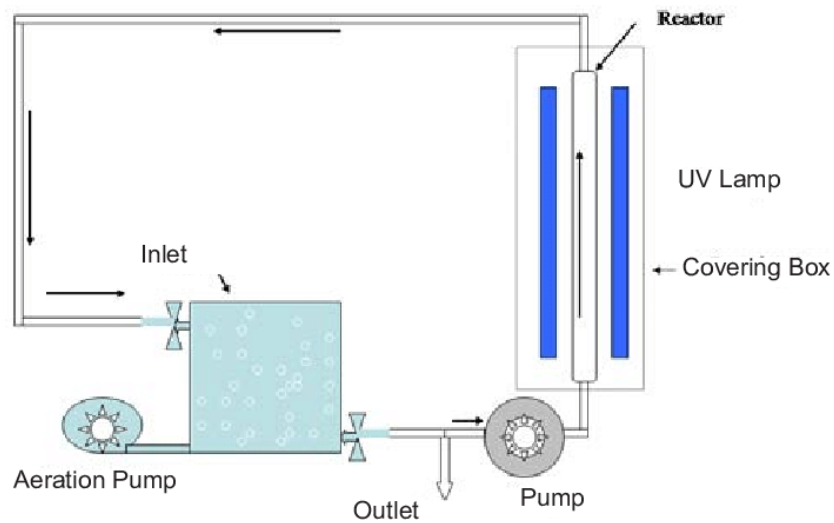
Osim zatvorenih cijevi moguća je i otvorena izvedba. Otvoreni cijevni reaktor u recirkulaciji prikazan je u istraživanju provedenom u [23]. Dvije pločice s imobiliziranim fotokatalitičkim filmom smještene su na dno reaktora (slika 7.). Navedeni reaktor korišten je kod dva različita izvora svjetlosti:

- a) prvi set pokusa proveden je korištenjem umjetnog Sunčevog svjetla u Suntest komori opremljenoj ksenon elektro-lučnom žaruljom ( $> 290 \text{ nm}$ , 1500 W);
- b) drugi set pokusa proveden je korištenjem prirodne sunčeve svjetlosti kao izvora, u vremenu od 12:00 to 14:00 sati tijekom mjeseca travnja i svibnja. Reaktor je

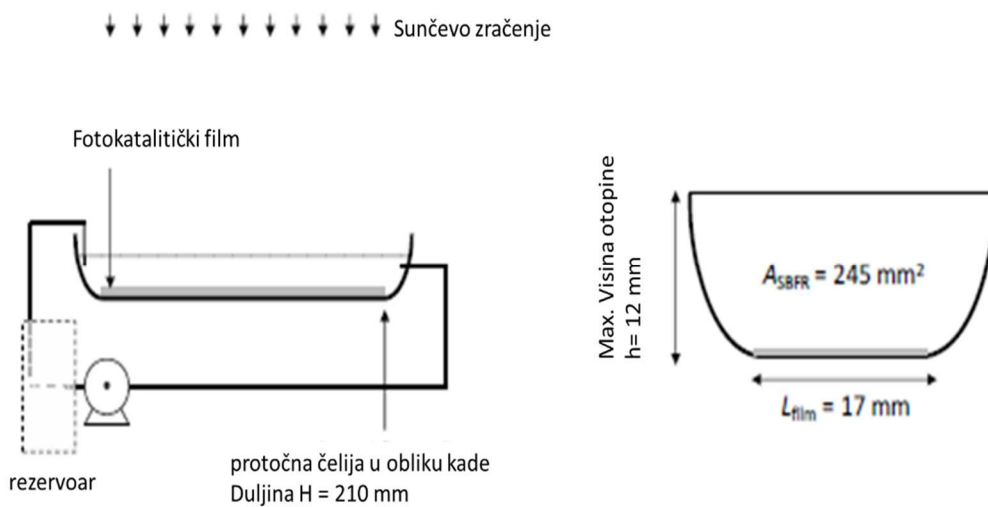


smješten longitudinalno prema jugu, kako bi se osigurala maksimalna izloženost horizontalne reaktorske površine sa fotokatalitičkim filmovima.

Moguće su dvije izvedbe rada cijevnog reaktora: laminarni protočni reaktor (LFR) vrlo malog protoka ( $< 100 \text{ mL/min}$ ) i „plug flow“ reaktor (PFR) s razvijenim turbulentnim tokom sa vanjskim dodatnim rezervoarom i velikim brzinama protoka  $> 1350 \text{ ml/min}$  ( $Re > 2300$ ). [23]

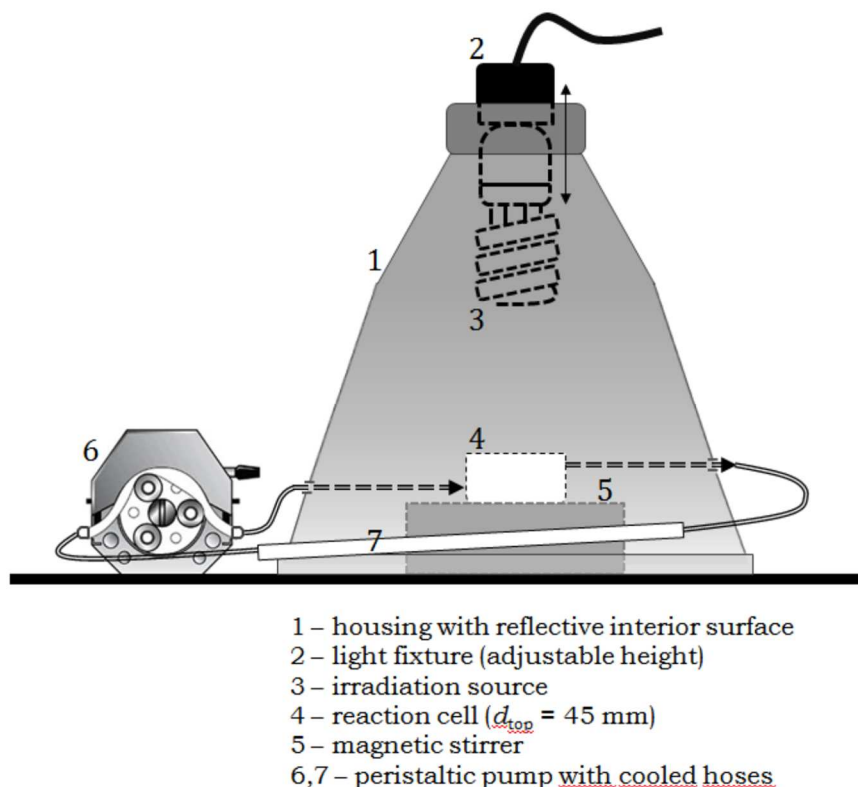


Slika 6 Shematski prikaz zatvorenog cijevnog reaktora [28]



Slika 7 Shematski prikaz i presjek laboratorijskog cijevnog reaktora [23]

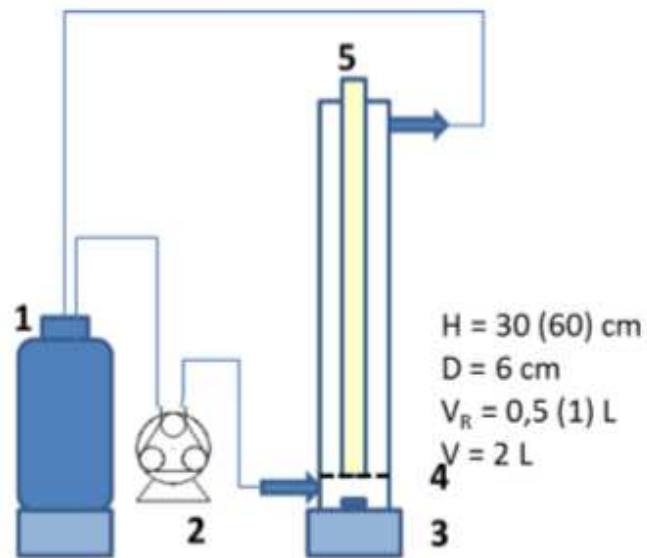
Posebni tip protočno kotlastog reaktora sa i bez recirkulacije jesu protočne ćelije koje omogućuju brze fotokatalitičke testove budući da su manjih dimenzija (< 50 mL) i vrlo je lako postići ravnomjernu raspodjelu intenziteta zračenja unutar reakcijskog sustava (izoaktinijski tip reaktora). Sličan sustav prikazan je na slici 8. [24]



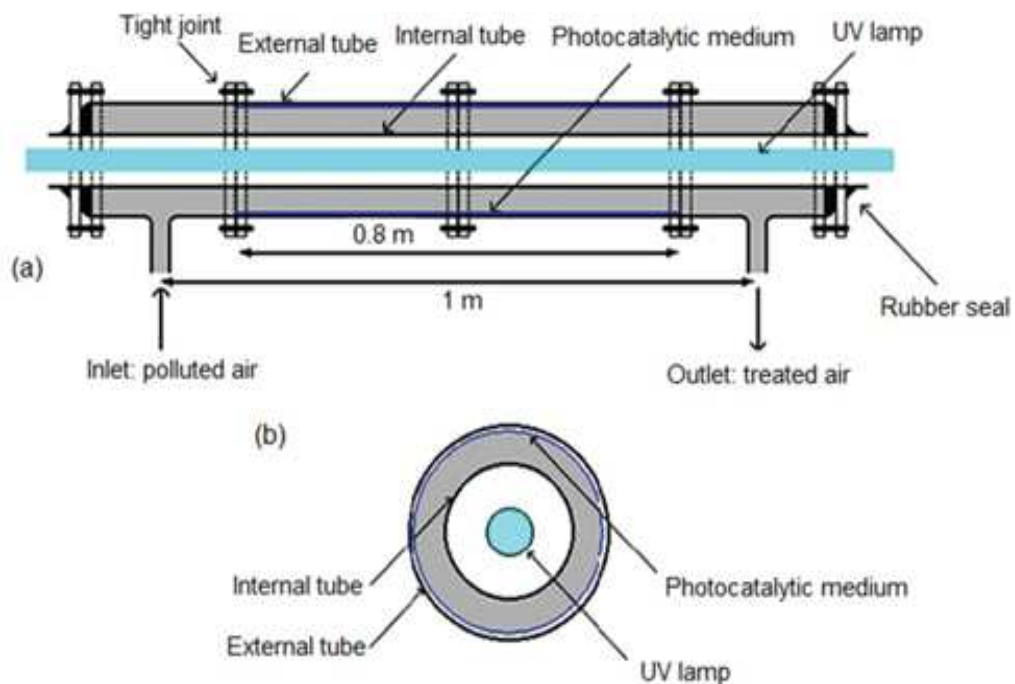
Slika 8 Shematski prikaz protočne ćelije [29]

### 3.1.3 Reaktori anularnog tipa

Reaktor anularnog tipa je posebna izvedba cijevnog reaktora, koji se sastoji od dva staklena, koncentrična cilindra između kojih protječe reakcijska smjesa (slike 9. i 10.). Izvor svjetlosti je postavljen u unutarnjem cilindru. Reakcijska smjesa recirkulira između reaktora i spremnika uz pomoć peristaltičke pumpe, a homogenizacija se omogućuje preko razdjelnika protoka te magnetskih mješalica. Homogenizacija reakcijske smjese provodi se u spremniku za refluks i pri dnu anularnog reaktora pomoću magnetske mješalice. [24]



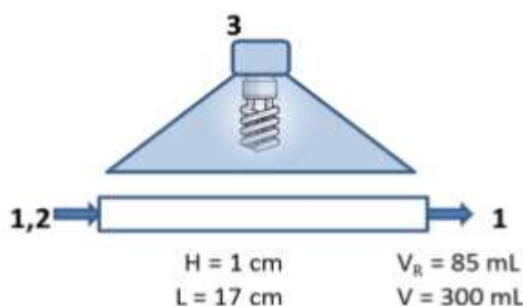
Slika 9 Shematski prikaz reaktora anularnog tipa (1-spremnik, 2-peristaltička pumpa, 3-magnetska mješalica, 4-razdjelnik protoka, 5-kiveta s fluorescentnom cijevi (simulacija Sunčevog spektra: 8 W i 24 W)) [24]



Slika 10 Shematski prikaz presjeka reaktora anularnog tipa [30]

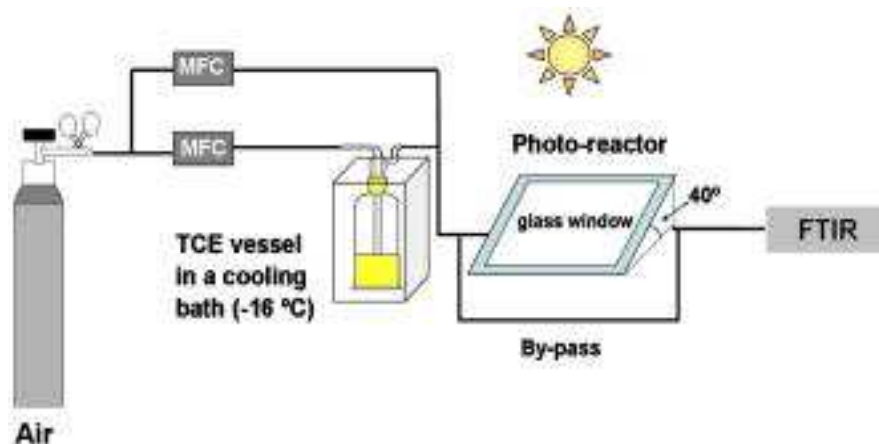
### 3.1.4 Pločasti reaktori

Pločasti reaktor je posebna izvedba fotokatalitičkog reaktora koja je najčešća za provedbu eksperimenata na suncu (slika 11.). Takav reaktor je najčešće pseudo-izoaktinijski reaktor (u kojem je intenzitet zračenja jednak u svakoj točki na površini katalizatora) kroz koji reakcijska smjesa protječe u tankom sloju. Izvor svjetlosti može biti prirodno Sunčevo zračenje ili umjetni izvor zračenja (različite izvedbe žarulja) koji se nalazi na određenoj visini iznad reaktora te se korištenjem reflektora postiže jednoliko osvjetljenje reakcijskog prostora. Reakcije se provode u recirkulaciji radi postizanja veće učinkovitosti uklanjanja onečišćivala. Prikaz otvorenog pločastog reaktora dat je na slici 12. [24]



Slika 11 Shematski prikaz pločastog reaktora (1-spremnik, 2-peristaltička pumpa, 3-reflektor s fluorescentnom žaruljom (simulacija Sunčevog spektra: 20 W)) [24]

Pločasti reaktori zatvorenog tipa mogu se koristiti i za pročišćavanje onečišćenog zraka (slika 12.).



Slika 12 Shematski prikaz pločastog reaktora zatvorenog tipa za pročišćavanje onečišćenog zraka

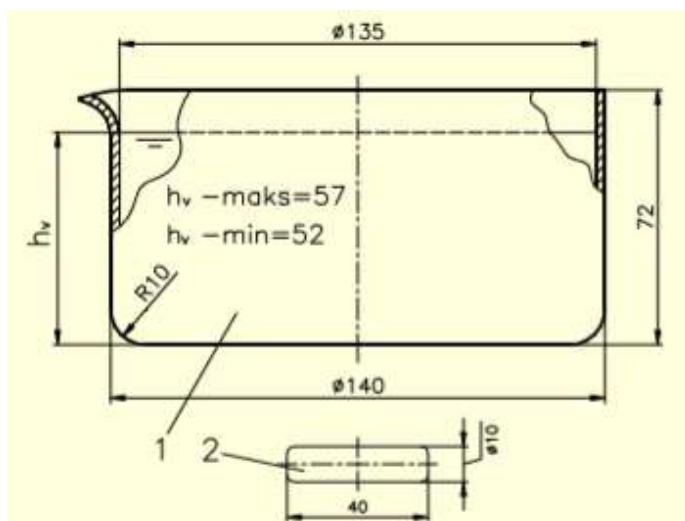
[31]

### 3.1.5 Protočni reaktori

Protočni tipovi reaktora (bez recirkulacije) obično se upotrebljavaju kad postoji kontinuirani izvor onečišćenja. Ovi tipovi reaktora pogodni su za obradu vodotoka s manjom količinom vode, te za obradu procesnih plinova, čime se smanjuju njihove emisije u atmosferu. U takvim slučajevima potrebno je kontinuirano praćenje i mjerenje procesnih tokova, odnosno potrebno je imati informacije o sastavu i koncentraciji onečišćujućih tvari u ulaznoj struji. Protočni reaktori često se upotrebljavaju u laboratorijskim istraživanjima, pri čemu se izlazna struja kontinuirano mjeri plinsko-kromatografskim metodama (GC-MS, GC-FID, GC-TCD). [19]

### 3.1.6 Reaktori s termostatirajućim posudama

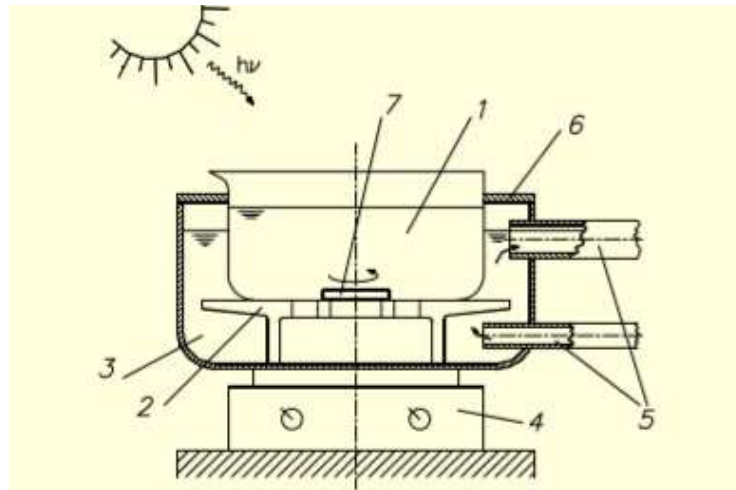
Reaktor je posuda (slika 13.) izrađena od borosilikatnog stakla, koje propušta zračenja iznad 300 nm valne duljine. Tijekom izvođenja eksperimenta, uzorak je miješan brzinom vrtnje cca  $400 \text{ min}^{-1}$ , jer se u tom slučaju stvarao vrtlog na sredini uzorka koji je omogućavao bolje otapanje zraka, a time i kisika u uzorak (kisik je jedan od bitnih elemenata za odvijanje procesa fotooksidacije organskih tvari). [32]



Slika 13 Skica (reaktora) termostatirajuće posude (1-posuda od borosilikatnog stakla, 2-teflonska mješalica) [32]

Na slici 14. prikazan je eksperimentalni sustav. Voda za termostatiranje uzoraka (demineralizirana voda) se dovodi i odvodi crijevima. Eksperiment je proveden na tri

zasebna reaktora od koji je svaki imao svoj posebni dolazni i odlazni vod za termostatirajuću vodu, a oni su tijekom izvođenja eksperimenta, radi smanjenja upada topline od Sunca u sustav termostatiranja, bili izolirani PVC folijom sa zračnim jastučićima i prekriveni bijelim papirom (slika 15.). [32]



*Slika 14 Skica eksperimentalnog sustava (1-reaktor s ispitivanim uzorkom, 2-keramička podloga, 3-termostatirajuća posuda s demineraliziranom vodom, 4-magnetska mješalica, 5-sustav crijeva za dovod i odvod vode za termostatiranje uzorka, 6-poklopac na termostatirajućoj posudi za smanjenje upada Sunčeva zračenja u termostatirajući sustav, 7-magnetski mješalac presvučen teflonom) [32]*

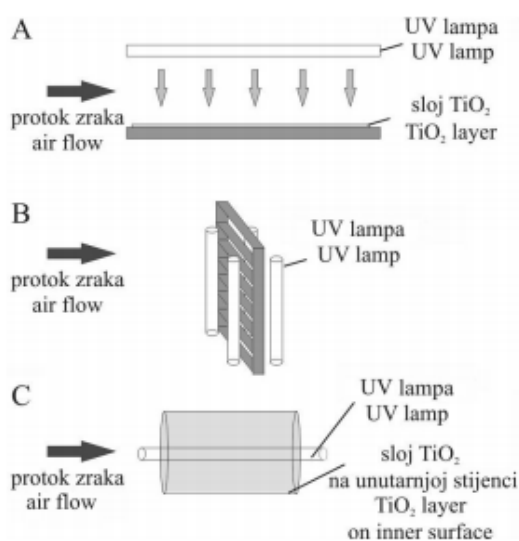


*Slika 15 Sustav reaktora tijekom izvođenja eksperimenta [32]*

### 3.2 Vrste reaktora obzirom na izvor svjetlosti

Izvor svjetlosti jedan je od najvažnijih dijelova fotokatalitičkog sustava. Nažalost, vrlo je česta situacija da izvedba pa čak i veličina fotoreaktora koji se rabe pri istraživanjima ovisi o komercijalno dostupnim izvorima zračenja. Obrada u zatvorenim prostorima obično se provodi umjetnim svjetlom, dok se za obradu na otvorenim prostorima koristi sunčeva svjetlost. Ako se kao izvor svjetlosti primjenjuje Sunčevo zračenje, potrebno je upotrebljavati posebne izvedbe reaktora. Fotokatalitička reakcija bitno ovisi o apsorpciji UV-zračenja na površini  $\text{TiO}_2$  katalizatora. S porastom intenziteta zračenja raste i brzina razgradnje. Priroda i vrsta zračenja ne utječu na reakcijski mehanizam. Drugim riječima, širina zabranjene vrpce ne utječe na fotokatalitičku razgradnju ako je valna duljina zračenja dovoljna za svjetlosnu pobudu, tj.  $h\nu > E_g$ . [33, 34, 35]

Samo 5 % prirodnog Sunčevog svjetla ima energiju dovoljnu za uspješnu fotoindukciju. Svjetlosna energija se najčešće gubi refleksijom, transmisijom i pretvorbom u toplinu, a takvi gubici su neizbježni pri fotokatalitičkoj razgradnji. S obzirom na tip reaktora upotrebljavaju se i različite žarulje. Osim izvora zračenja bitan je i položaj izvora zračenja (slika 16.), posebice s obzirom na smještaj katalizatora u reaktoru, jer je bitno osigurati jednoliku osvjetljenost ukupne površine fotokatalizatora. Ponekad se upotrebljava sustav od nekoliko paralelno smještenih žarulja i/ili koncentrata zračenja u obliku paraboličkih zrcala da bi se postigla bolja i homogena osvjetljenost katalitičkog sloja. [19]



Slika 16 Shematski prikaz mogućih izvedbi fotokatalitičkih reaktora s obzirom na protok reakcijske smjese, položaj UV-lampe i smještaj katalizatora (A-tip reaktora s ravnom pločom, B-sačasti monolitni tip reaktora, C-cijevni (anularni) reaktor) [19]

### 3.3 Fotokataliza sa suspendiranim i imobiliziranim TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> fotokatalizator može se koristiti u suspenziji ili imobiliziran na čvrste nosače. Ukoliko se TiO<sub>2</sub> fotokatalizator koristi u obliku suspenzije tada ima jaku oksidacijsku moć, kemijski je inertniji i stabilniji te ima veću površinu dostupnu za odvijanje redoks reakcija. Na taj način ima veću mogućnost razgradnje toksičnih spojeva. Glavno tehničko ograničenje takve suspenzije je u osnovi naknadno uklanjanje katalizatora iz mulja što je dugotrajno te visoki troškovi za učinkovito odvajanje. [25, 36]

Taj se problem može riješiti imobiliziranjem katalizatora na učinkovite nosače kao što su SiO<sub>2</sub>, nehrđajući čelik, keramika, aktivni ugljen, staklo, zeoliti, aluminij, polimeri, itd. Provedena su mnoga istraživanja imobilizacije TiO<sub>2</sub> na različite inertne nosače. Ali dugotrajnost, cijena i recikliranje imobiliziranog sustava nisu uspješno riješeni. Također, inertnost nosača je jedan od glavnih problema, koji nije naglašen. [36, 27]

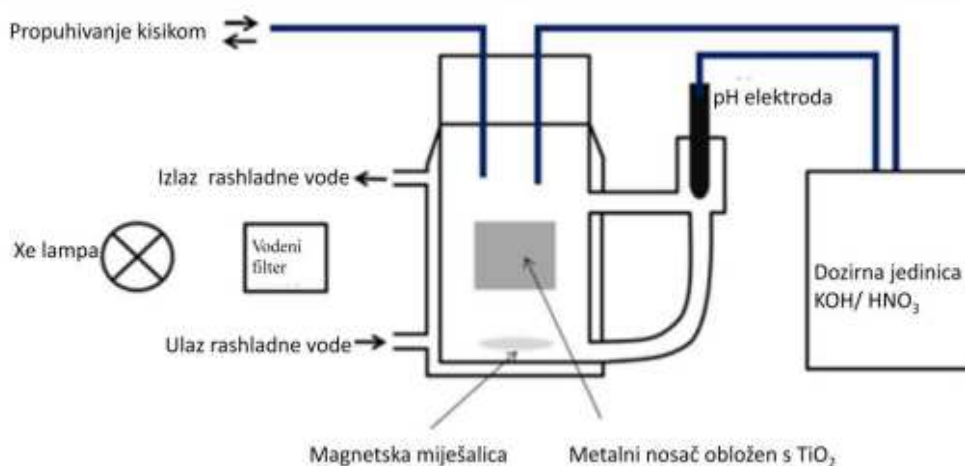
Za industrijsku primjenu, od fotokatalizatora se očekuje da se može reciklirati i upotrijebiti za više ciklusa. Kao posljedica toga, potrebne su jake interakcije između podloge i TiO<sub>2</sub> nanočestica kako bi se izbjegao gubitak TiO<sub>2</sub> nanočestica tijekom dugotrajnog procesa recikliranja. Smatra se kako je kemijska veza najbolji način da se nanočestice TiO<sub>2</sub> vežu na supstrat. Stoga, kako učinkovito imobilizirati TiO<sub>2</sub> nanočestice putem kemijske veze i zadržati visoku fotokatalitičku aktivnost u uporabi za više ciklusa postalo je predmet mnogih istraživanja. [37]

#### 3.3.1 Imobilizacija TiO<sub>2</sub> na metalne podloge

U radu [25] istražena je fotokatalitička aktivnost TiO<sub>2</sub> imobiliziranog na tri različite metalne podloge (nehrđajući čelik, bakar i titan) za razgradnju diklorooctene i oksalne kiseline. TiO<sub>2</sub> je imobiliziran na metalne podloge postupkom hladnog raspršivanja. Fotokatalitička aktivnost TiO<sub>2</sub> filmova na metalnim podlogama uspoređena je s aktivnošću TiO<sub>2</sub> u suspenziji. Pri tome je korišten komercijalni TiO<sub>2</sub> P25. Hladno raspršivanje je relativno novi toplinski proces raspršivanja, koji omogućuje nanošenje premaza bez značajnog zagrijavanja sirovine praha. Stoga je moguće izbjeći fazu transformacije iz anatasa u rutil hladnim raspršivanjem i tako sačuvati fotokatalitičku aktivnost anatasne faze. Taj proces omogućuje upotrebu metalnih podloga sa relativno malom masom, primjerice aluminija. Ispitivanje je provedeno u staklenom reaktoru, obavijenom rashladnim plaštem i uz stalno snažno



miješanje. Korištena je Xe žarulja (450 W). Između reaktora i žarulje postavljen je filter da spriječi pregrijavanje otopine u reaktoru (slika 17.).



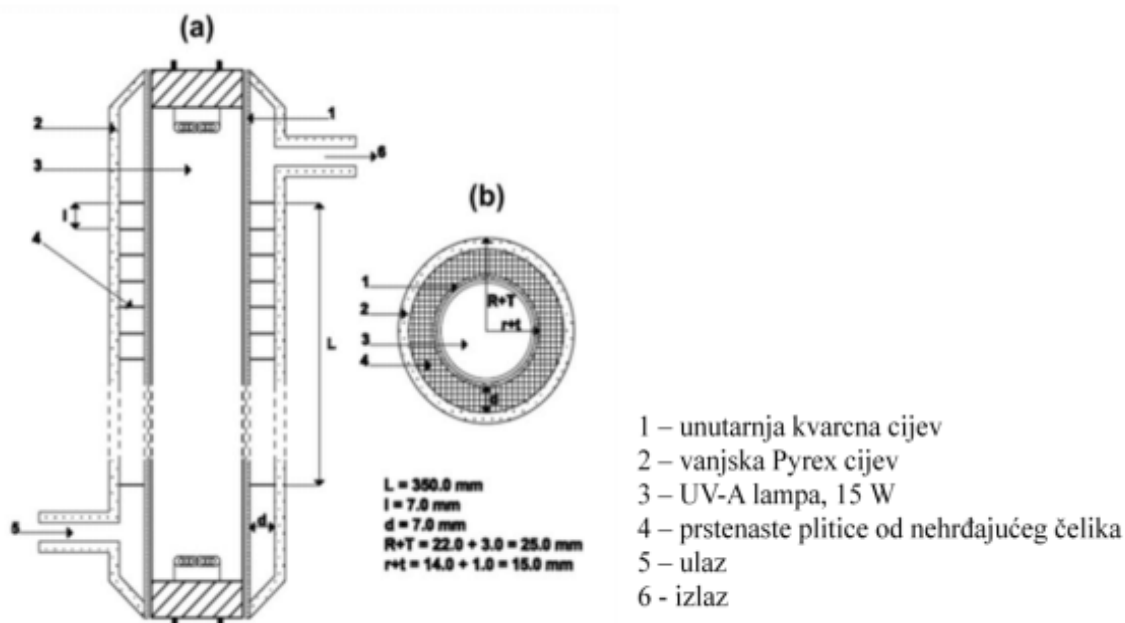
Slika 17 Shema fotoreaktora s  $\text{TiO}_2$  immobiliziranim na metalne nosače [25]

Procesni parametri za hladno raspršivanje  $\text{TiO}_2$  premaza je temperatura plina od  $800\text{ }^\circ\text{C}$  i tlak plina od  $4\text{ MPa}$ . Podloge stoje na udaljenosti od  $60\text{ mm}$ . Metalna podloga se temeljito ispere s deioniziranom vodom, osuši u struji zraka i ozrači se UV-A žaruljom 72 sata na horizontalnoj podlozi u atmosferskim uvjetima. Količina istaloženog  $\text{TiO}_2$  na svakoj metalnoj podlozi je oko  $20\text{ g/m}^2$ . [25]

Kao što je opisano u [38], nehrđajući čelik je često korišten nosač fotokatalizatora, posebno u slučaju pročišćavanja zraka. Pedeset prstenova-plitica od nehrđajućeg čelika korištene su kao nosači za  $\text{TiO}_2$  i smještene su horizontalno u prstenast prostor duž kolone fotoreaktora (slika 18.). Glavni dio reaktora čine dvije koncentrične kolone od kvarcnog i Pyrex stakla postavljene kao unutarnje i vanjske cijevi, dok je UV-A žarulja ( $15\text{ W}$ ) postavljena unutar prostora kolone od kvarca, čime je zapravo konstruiran anularni reaktor.

Katalizator je nanešen na sitaste prstenove od nehrđajućeg čelika uranjanjem u  $\text{TiO}_2$  suspenziju u etanolu urone se u pripravljenu suspenziju  $\text{TiO}_2$ . Konačan fotokatalitički oblik dobiven je sušenjem i žarenjem na  $350\text{ }^\circ\text{C}$  30 min. [38]

Učinkovitost  $\text{TiO}_2$  čestica immobiliziranih na tri različita metalna nosača uspoređena je s onima za  $\text{TiO}_2$  u vodenoj suspenziji. S gledišta iskorištenog fotokatalizatora, metalne podloge obložene s  $\text{TiO}_2$  znatno su učinkovitije za razgradnju oksalne kiseline nego  $\text{TiO}_2$  suspenzija (Evonik P25) koji sadrži puno više nanočestica fotokatalizatora. Nađeno je da su podloge od nehrđajućeg čelika i titana bolji materijali za fotokatalitičku primjenu u okolišu. [25]



Slika 18 Shema fotoreaktora (a-okomiti presjek; b-horizontalni presjek) [38]

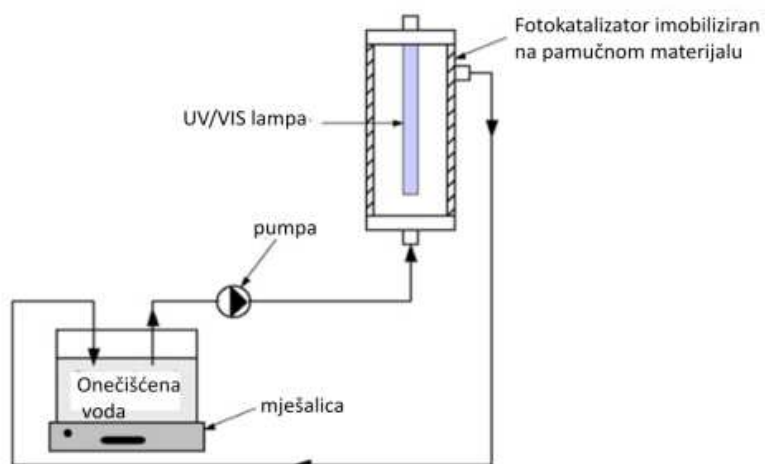
### 3.3.2 Imobilizacija fotokatalizatora na tkanine

Tkanine predstavljaju zanimljiv odabir nosača za  $\text{TiO}_2$  i ostale katalizatore obzirom na njihovu savitljivost i cijenu, ali i mogućnost vezana katalizatora kemijskim vezama na površinu pamuka (preko  $-\text{OH}$  skupina), vune (preko  $-\text{NH}_2$  skupina) i slično.

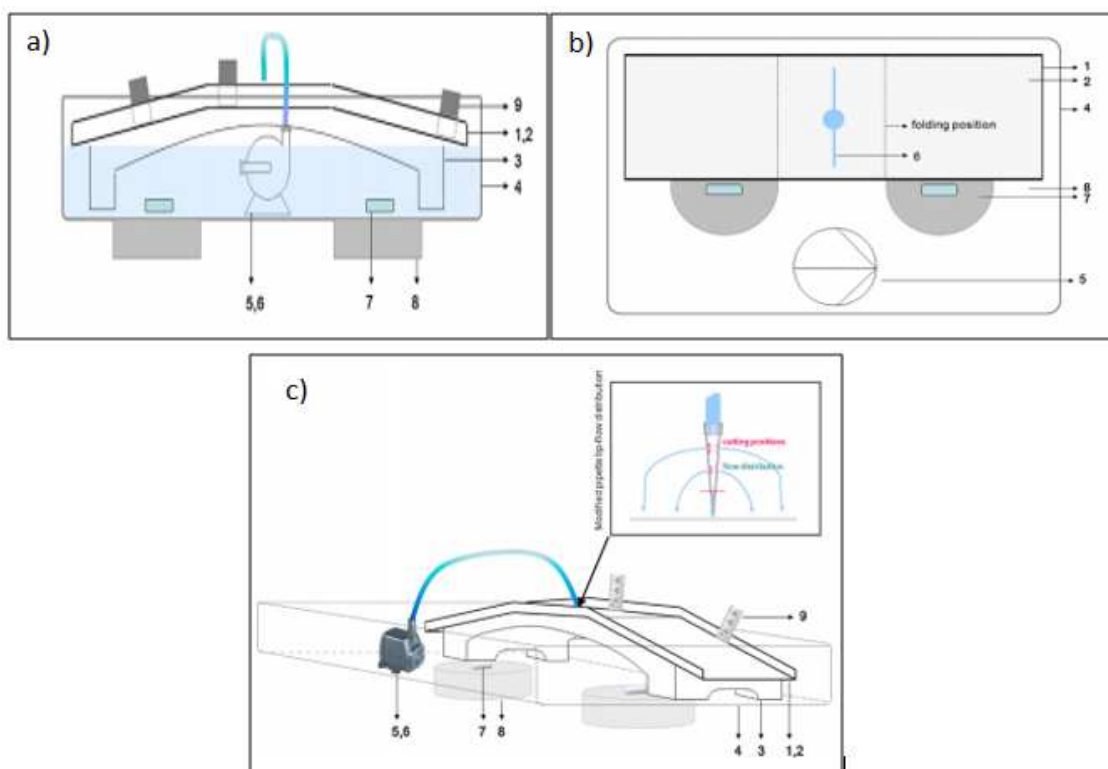
U radu [39] proveden je eksperiment gdje su kao fotokatalizatori korišteni  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe-C-TiO}_2$  te su imobilizirani na pamučni materijal. Koristili su se u protočnom fotokatalitičkom reaktoru za razgradnju fenola. Pamuk je upotrijebljen kao nosač za fotokatalizator, jer se lako može skinuti i zamijeniti u reaktoru, što olakšava izvedbu fotokatalitičkog procesa. Suspenzija  $\text{TiO}_2$  pripravljena je u vodenoj otopini natrijevog silikata ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Fotokatalizator  $\text{Fe-C-TiO}_2$  je pripremljen modifikacijom  $\text{TiO}_2$  s  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  mehaničkim miješanjem u omjeru mase 10:1, te zagrijavanjem u argonu na  $500^\circ\text{C}$  tijekom 1 h. Zatim su ove homogene smjese prenesene pomoću četke na pamučni materijal veličine 19 cm x 24 cm koji je sušen preko noći. Imobilizirani fotokatalizator umetnut je unutar reaktora (slika 19.). Višak imobiliziranog fotokatalizatora ispran je vodom kroz reaktor prije fotokatalize, tako da je samo tanki sloj fotokatalizatora ostao na pamučnom materijalu. Fotokatalizator je pričvršćen na stijenke reaktora. [39]

U radu [40] provedeni su eksperimenti pročišćavanja vode onečišćene bojama za kosu koristeći kompozitne fotokatalitičke filmove  $\text{TiO}_2$ -kitozan imobilizirane na otpadni tekstil od poliesterskih vlakana i vune. Pripremljeni fotokatalizator korišten je u posebno

dizajniranom eksperimentalnom sustavu pod prirodnim sunčevim zračenjem. Sustav je detaljno prikazan iz različitih perspektiva na slici 20.



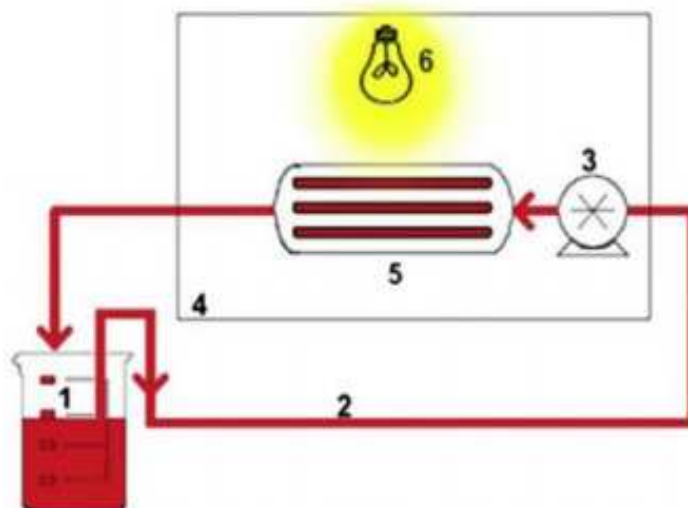
Slika 19 Shema protočnog reaktora sa imobiliziranim fotokatalizatorom na pamučnom materijalu [39]



Slika 20 Shematski prikaz reaktorskog sustava korištenog za pročišćavanje otpadne vode pomoću fotokatalizatora imobiliziranog na tkaninu (a-prednja strana; b-gornja strana; bočna strana) (1-most; 2-fotokatalizator imobiliziran na tkaninu; 3-držać; 4-spremnik; 5-pumpa; 6-crijevo za raspodjelu; 7-magnetska traka; 8-magnetska mješalica; 9-ravnalo za mjerenje razine vode) [40]

### 3.3.3 Imobilizacija $\text{TiO}_2$ nanočestica na staklo

U ovom istraživanju  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator (čisti i dopiran S i N) imobiliziran je na staklene kuglice, a njegova aktivnost procijenjena je na temelju djelotvornosti razgradnje organskog spoja. Fotoreaktor se sastoji od 3 cilindrične staklene cijevi, koja je ispunjena staklenim kuglicama (promjera 0,5 mm) na kojima je imobiliziran  $\text{TiO}_2$  (slika 21.). [41]



Slika 21 Laboratorijski fotoreaktor s fiksnim slojem (1-čaša, 2-gumene cijevi, 3-peristaltička pumpa, 4-solarni prostor, 5-fotoreaktor s ogledalom, 6-lampa) [41]

$\text{TiO}_2$  suspenzija je dobivena hidrolizom tetrabutil orto titanata (TBOT) u kiselim uvjetima. Prije oblaganja, kuglice se očiste deterdžentom i razrijeđenom klorovodičnom kiselinom, zatim se isperu sa deioniziranom vodom i osuše na  $105\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 2 sata. „Dip coating“ tehnika koristi se za imobilizaciju  $\text{TiO}_2$  na staklene kuglice. Nakon toga, suše se na  $60\text{ }^\circ\text{C}$  u sušioniku tijekom 4 h, a zatim kalciniraju pri  $500\text{ }^\circ\text{C}$  1 sat. Protok kroz reaktor je  $1,2\text{ mL/s}$ , a ukupna količina vode je  $200\text{ mL}$ . Imobilizirani  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator ponovno je korišten nekoliko puta s novom matičnom otopinom. Fiksni sloj fotoreaktora je ozračen UV/VIS lampom ( $400\text{ W}$ ) koja imitira sunčevu svjetlost. Razmak između uzorka i izvora zračenja je  $12\text{ cm}$ . Stupanj degradacije je iznosio  $96\%$  nakon 3 sata. [41]

### 3.3.4 Imobilizacija $\text{TiO}_2$ na ostale materijale

Istraživanje [36] predstavlja zapažanja o uporabi cementnih kuglica za imobilizaciju  $\text{TiO}_2$  pri razgradnji herbicida izoproturona (IPU). Imobiliziran sustav je učinkovit za degradaciju

i mineralizaciju herbicida za trideset kontinuiranih ciklusa bez gubitka njegove trajnosti. Cementne kuglice obložene su s  $\text{TiO}_2$  u suspenziji  $\text{TiO}_2$  dok nije postignuta uniformnost premaza. Kuglice se suše u sušioniku na  $110\text{ }^\circ\text{C}$  dok višak vode ne ispari te se dalje kalciniraju pri  $400\text{ }^\circ\text{C}$  u peći tokom 2 sata. Ciklus se ponavlja dva puta za dobivanje ujednačenog i stabilnog sloja katalizatora. Kuglice se isperu vodom nakon svakog ciklusa da se uklone slabo vezane čestice katalizatora.

Fotokatalitički eksperimenti provedeni su u šaržnom reaktoru napravljenom od borosilikatnog stakla 16 cm promjera i 5,2 cm visine s kapacitetom 1200 ml. Ovaj stakleni reaktor stavljen je u drvenu komoru u kojoj su UV žarulje pričvršćene na unutarnjoj strani krova drvenog reaktora. Proučavan je utjecaj broja premaza  $\text{TiO}_2$  na cementne kuglice. Ustanovljeno je da je degradacija 65 % ako je zrno prevučeno jednom. Ako se broj premaza katalizatora poveća do 2 ili 4 puta, degradacija herbicida stabilizira se nakon drugog prevlačenja pa je takva sve do 4 prevlačenja (degradacija je blizu 90 % u svim slučajevima nakon 5 sati reakcije). Iznad određene debljine katalizatora, daljnje povećanje broja oblaganja katalizatora čestice su slabo vezane i podložne su odvajanju sa imobilizirane površine. [36]

U istraživanju [37]  $\text{TiO}_2$  nanočestice imobilizirane su na polivinil alkohol (PVA) metodom lijevanja otopine u kombinaciji s metodom termičke obrade. Bojilo metil oranž (MO) je korišteno kao onečišćujuća tvar za ocjenu i usporedbu fotokatalitičke aktivnosti  $\text{TiO}_2$  suspenzije i PVA /  $\text{TiO}_2$  hibridnih filmova. PVA /  $\text{TiO}_2$  hibridni filmovi su pripremljeni u sljedeća dva koraka:

1. Lijevanje otopine –  $\text{TiO}_2$  nanočestice najprije se dispergiraju u deioniziranoj vodi pod ultrazvukom kroz 2 sata. Doda se PVA u  $\text{TiO}_2$  suspenziju, nakon čega slijedi miješanje na  $95\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 1 sata. Zatim se PVA /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{H}_2\text{O}$  smjesa neprekidno miješa na  $60\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 3 sata. Nakon toga, tikvica sa smjesom odstoji kako bi se uklonili mjehurići zraka, te se otopina ohladi na sobnu temperaturu. Nastala viskozna otopina bez mjehurića je lijevana na čistu staklenu ploču da bi se dobio 1 cm debeli sloj. Otapalo ispari preko noći na sobnoj temperaturi. Pripremljeni su filmovi sa različitim težinskim omjerom  $\text{TiO}_2$  / PVA.
2. Termička obrada – regenerirani hibridni filmovi koji su izrezani u kvadrate dimenzija  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  termički su obrađeni pod vakuumom na različitim temperaturama i vremenima.

Morfologija hibridnih filmova promatrana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Kemijska struktura uzoraka i interakcije između PVA i TiO<sub>2</sub> potvrđene su koristeći infracrvenu spektroskopiju Furierovim transformacijama (FTIR i ATR). Kristalna struktura uzorka snimana je na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC). Preostala količina TiO<sub>2</sub> nanočestica u PVA / TiO<sub>2</sub> hibridnim filmovima nakon ponovljene fotokatalize ocijenjene su pomoću toplinske gravimetrijske analize (TGA) u atmosferi zraka. Fotokatalitička aktivnost uzorka filmova je procijenjena iz djelotvornosti razgradnje MO u vodenoj otopini s početnom koncentracijom od 15 mg/l. Pripremljeni PVA / TiO<sub>2</sub> hibridni filmovi pokazuju visoku fotokatalitičku aktivnost i nakon više ciklusa fotokatalitičke razgradnje MO u vodenoj otopini. Rezultati su pokazali kako hibridni filmovi s 10 wt% TiO<sub>2</sub> obrađeni na temperaturi od 140 ° C u vremenu od 2 sata imaju najveću fotokatalitičku aktivnost. Ova metoda je prikladna za pripremu materijala s visokom fotokatalitičkom aktivnosti koji se može koristiti u više ciklusa što je vrlo važno za korištenje u industrijskoj obradi otpadnih voda. [37]

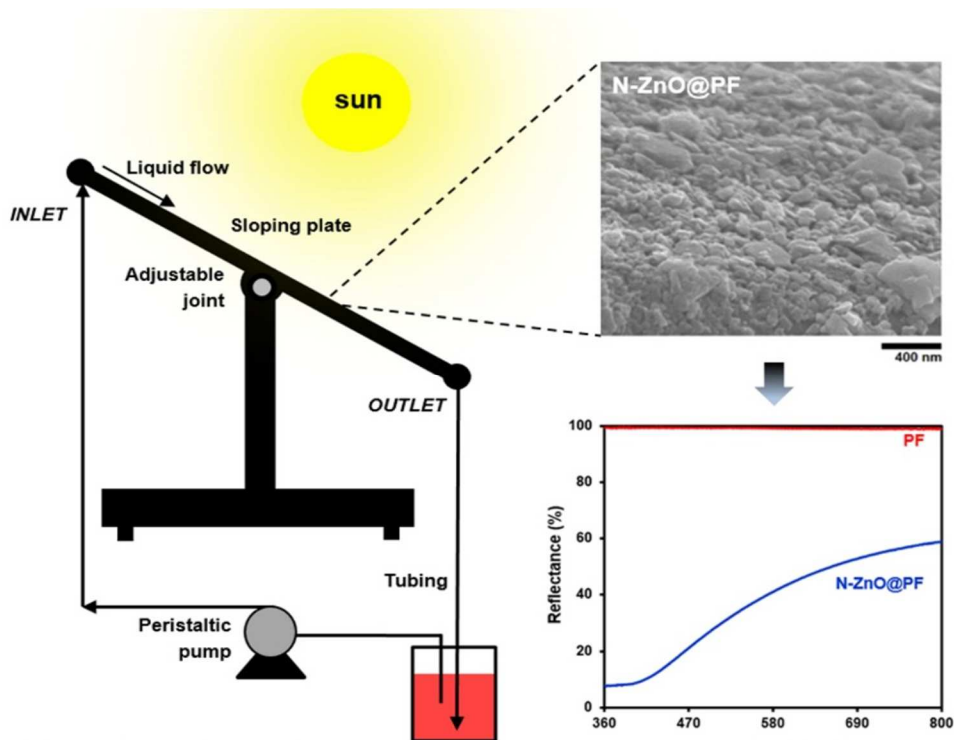
### **3.4 Optimalni reaktori za solarnu fotokatalizu**

#### **3.4.1 Pločasti reaktori većeg kapaciteta**

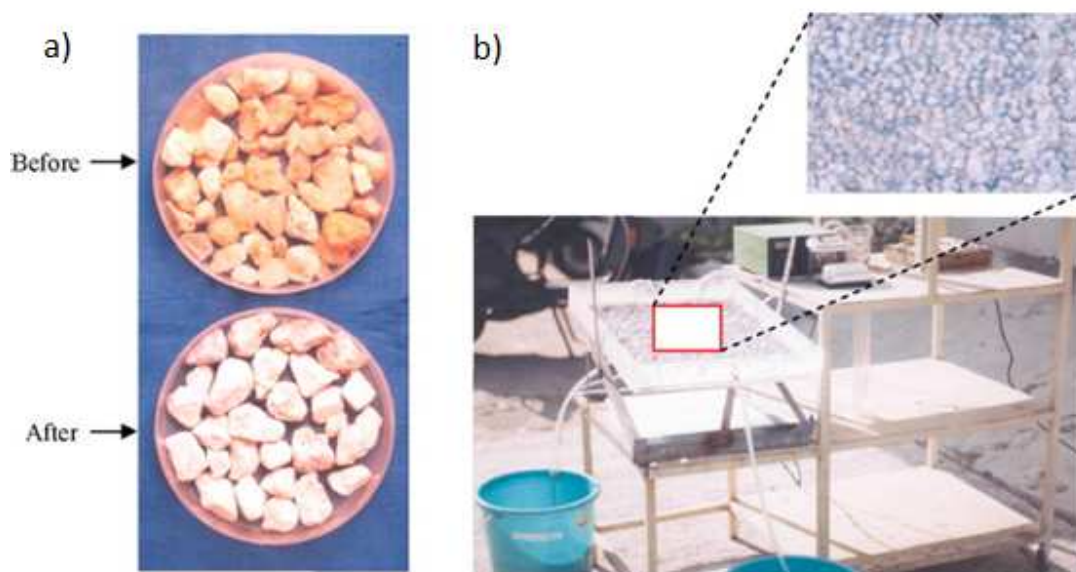
Pločasti reaktori česti su kod ispitivanja razgradnje onečišćivala pod prirodnim sunčevim zračenjem (slika 22.) [24]. Izvedbe pločastih reaktora uključuju i različite izvedbe fotokatalitičkog sloja kao što je prikazano na slici 23. [42]

Kako bi se povećao kapacitet pločastog reaktora, moguća je izvedba u kaskadama. Na taj način povećava se i ukupna površina fotokatalizatora izložena Sunčevom zračenju, što izravno povećava učinkovitost razgradnje onečišćivala budući da je fotokataliza prije svega površinski fenomen. Kao primjer pločastog kaskadnog reaktora dva takva eksperimentalna sustava nalaze se u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta. Sustavi su označeni kraticom FPCR (od eng. *flat-plate cascade reactor*). Pločasti kaskadni reaktori većeg kapaciteta predstavljaju sustav koji je dizajniran za provedbu eksperimenata solarne fotokatalitičke razgradnje (slika 24.). Sastoje se od tri kaskade izrađene od polikarbonatnog materijala i panela s izvorima zračenja – linearnim fluorescentnim žaruljama koje simuliraju sunčev spektar. Reaktori su modularni i na raspolaganju su različite izvedbe panela čime se osigurava različit intenzitet UVA i UVB zračenja. Voda kontinuirano recirkulira iz sabirnog spremnika na dnu reaktora preko kaskada pri čemu je korištena Masterflex peristaltička

pumpa. Za potrebe eksperimentata moguće je mijenjati protok onečišćene vode i razinu vod eiznad fotokatalitičkog sloja. Više o FPCR-u će biti prikazano u *Eksperimentalnom dijelu* ovog rada. [44]



Slika 22 Shematski prikaz pločastog reaktora za razgradnju onečišćivala pod utjecajem Sunčevog zračenja [42]



Slika 23 Prikaz pločastih reaktora s katalitičkim filmom na šljunku (a) i na tkanini od poliester (b). [43]



*Slika 24 Eksperimentalni sustav pločastog kaskadnog reaktora Geotehničkog fakulteta*



### 3.4.2 Pilot reaktor sa složenim paraboličnim zrcalima

Postoji nekoliko prototipa pilot reaktora sa složenim paraboličnim zrcalima (CPC, eng. *compound parabolic collector*) za primjenu pročišćavanja vode.

Jedan od tih sustava naziva se „CPC-SODIS“, a sastoji se od dvije borosilikatne staklene cijevi od 50 mm vanjskog promjera instalirane ispod reflektora i postavljene na fiksnu platformu nagnutu 37° (slika 25.). Osvjetljena površina kolektora iznosi 0,42 m<sup>2</sup>. Ukupni volumen sustava je 14 L, a osvijetljeni volumen je 4,7 L.

Foto reaktor za solarno pročišćavanje „FITOSOL“ (slika 26.) sastoji se od dvije komponente: CPC solarnog reaktora (4,5 m<sup>2</sup> površina kolektora, 45 L ozračenog volumena, 60 L ukupno) i pilot postrojenja za post-obradu fotokatalizom (100 L). Sustav je opremljen pH uređajima i senzorima otopljenog kisika koji su povezani s kontrolnim uređajem za automatsko prikupljanje podataka. Za ovaj fotoreaktor projektiran je i ugrađen sustav za grijanje i hlađenje radi održavanja temperature vode između 15 i 45 °C. Različite točke ubrizgavanja zraka također su dodane foto-reaktoru kako bi se povećao dotok otopljenog kisika u sustav. [45, 46]



Slika 25 „CPC-SODIS“ reaktor [46]



*Slika 26 CPC reaktor „FITOSOL“ [46]*

## 4 MODELI FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE ONEČIŠĆIVALA

### 4.1 Pristup modeliranju

Dosadašnji modeli za fotokatalitičku oksidaciju onečišćivala u otpadnim vodama uglavnom su ili prekompleksni ili prejednostavni da bi bili primjenjivi za dizajn reaktora, uvećanje i optimiranje procesa. Nedostatak prikladnih modela otežava industrijsku primjenu fotokatalize u obradi otpadnih voda. [24]

Za dizajn reaktora naprednih oksidacijskih procesa najčešće se upotrebljavaju empirijski modeli koji sadrže različite parametre ovisno o aparaturi i onečišćivalu koje se obrađuje. Osim takvih modela primjenjuju se i deterministički modeli. Za razliku od empirijskih modela, deterministički modeli zahtijevaju kompleksnu analizu osvijetljenosti reaktorskog prostora koja se određuje rješavanjem jednadžbe prijenosa zračenja (RTE) (7):

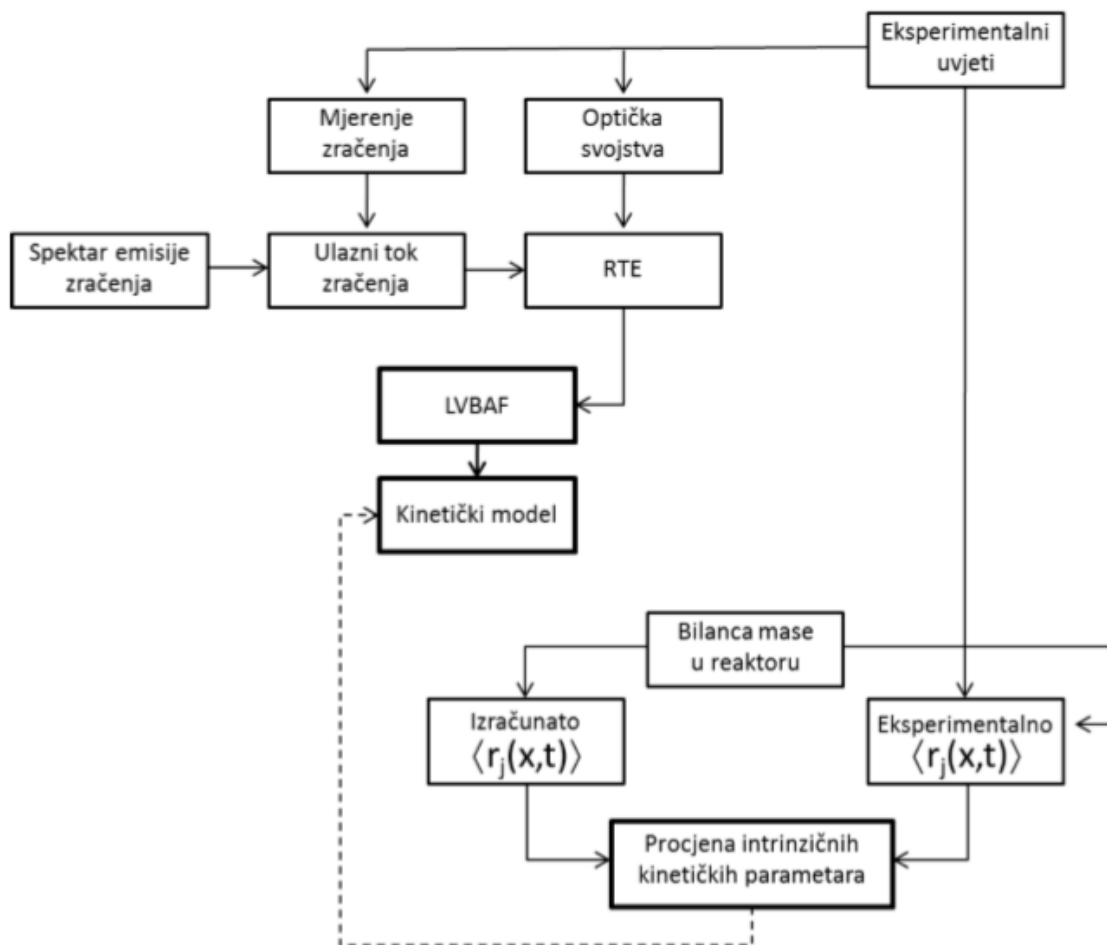
$$\frac{dI_{\lambda\Omega}(x)}{ds} = -\kappa_{\lambda}(x) I_{\lambda\Omega}(x) - \sigma_{\lambda}(x) I_{\lambda\Omega}(x) + \frac{\sigma_{\lambda}(x)}{4\pi} \int_{\Omega' \cdot 4\pi} p(\Omega' \cdot \Omega) I_{\lambda\Omega}(x) d\Omega' \quad (7)$$

Njeno rješavanje potrebno je provesti za svaku pojedinu valnu duljinu u kojoj dolazi do preklapanja emitiranog spektra zračenja i koeficijenta apsorpcije fotokatalizatora. Između ostalog potrebno je poznavanje optičkih svojstava fotokatalizatora kao što su: koeficijent apsorpcije ( $\kappa_{\lambda}$ ), koeficijent raspršenja ( $\delta_{\lambda}$ ) i funkcija raspršenja ( $p_{\lambda}$ ) koja se često može smatrati neovisnom o valnoj duljini. Funkcija raspršenja predstavlja vjerojatnost raspršenja zračenja u određenom smjeru ( $x, y, i, z$ ).

Nadalje, analiza modela koji uključuju dinamiku fluida i reakcijsku kinetiku provodi se sustavom diferencijalnih jednadžbi koji se rješava pomoću numeričkih metoda. Na taj način dobiveni ukupni model izuzetno je kompleksan te stoga neprikladan za opis fotokatalitičkih reaktora u većem mjerilu. Shematski prikaz metodologije modeliranja fotokatalitičkih reaktora i procjena kinetičkih parametara neovisnih o osvijetljenosti prostora prikazan je na slici 27. [47]

Kako bi se nadišli nedostaci takvih kompleksnih rigoroznih modela, u radu [48] predložen je jednostavniji model koji i dalje sadrži osnovne elemente rigoroznog modela. Jednostavniji kompleksni model uključuje podmodele kao što su: model emisije zračenja, model apsorpcije i raspršenja zračenja, hidrodinamički model i kinetički model. Temeljni parametar u ovakvom načinu modeliranja je izračunavanje lokalne volumetrijske brzine

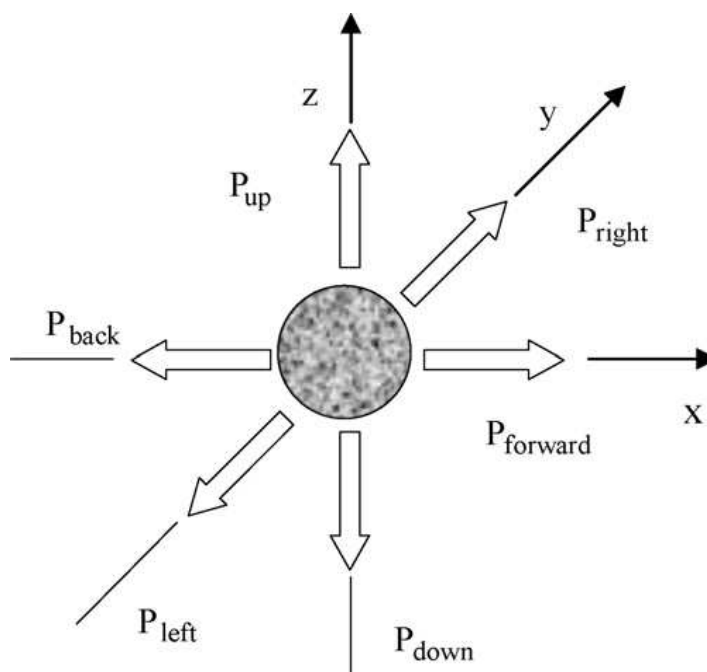
apsorpcije fotona (LVRPA, eng. *Local volumetric rate of photon absorption*, jednostavnije  $e_a$  s jedinicom  $Wm^{-3}$ ) koja predstavlja u određenim slučajevima i najzahtjevniji dio za izračunavanje, jer zahtijeva rješavanje jednadžbe prijenosa zračenja za svaki pojedini djelić prostora. Kako bi se to pojednostavilo uzete su u obzir određene pretpostavke. Pretpostavlja se da je apsorpcija zračenja od strane vode i onečišćivala (zbog male koncentracije) zanemariva u odnosu na apsorpciju zračenja od strane čvrstih čestica fotokatalizatora, odnosno da se svo zračenje apsorbira od strane fotokatalizatora. Pomoću te pretpostavke moguće je unaprijed izračunavanje  $e_a$  zato što se osvijetljenost reaktorskog prostora može smatrati neovisnom o raspodjeli koncentracija reaktanata u reaktorskom prostoru. Osvijetljenost reaktorskog prostora ovisi o intenzitetu ulaznog zračenja (izvora svjetlosti),  $I_0$  ( $W m^{-2}$ ), optičkim svojstvima katalizatora geometriji reaktora. Kad se izračuna  $e_a$ , ona se uključuje u kinetički model koji ulazi u bilancu tvari otopljenog supstrata (onečišćivala) pri prikladnim početnim uvjetima kako bi se odredila koncentracija na izlazu iz reaktora. [47, 48]



Slika 27 Grafički prikaz postupka određivanja intrinzičnih kinetičkih parametara [48]

Za izračunavanje  $e_a$  prema literaturi predložena su tri pristupa:

1. Numerički pristup koji uključuje Monte Carlo simulaciju osvjetljenosti reakcijskog prostora fotoreaktora koja je jednostavna, ali i dalje zahtjevna za izračunavanje;
2. Model bez reflektancije (eng. *zero reflectance model (ZRM)*), jako pojednostavljen model osvjetljenosti prostora; temelji se na pretpostavci da ne dolazi do raspršenja fotona na česticama fotokatalizatora.
3. Modeli tokova (eng. *two-flux model (TFM)*, eng. *four-flux model (SFM)* i eng. *six-flux model (SFM)*) koji uključuju vjerojatnost rasipanja svjetlosti s čestice katalizatora u nekoliko smjerova (tokova) koordinatnog sustava (slika 28.). [49]



Slika 28 Rasap svjetlosti s čestice katalizatora prema SFM [49]

Model šest tokova (eng. *six-flux model (SFM)*) koji daje rješenja vrlo bliska egzaktom rješenju jednadžbe za prijenos zračenja SFM daje osjetljivu raspodjelu  $e_a$  u reaktorskom prostoru te istovremeno znatno pojednostavljuje matematički model. Kompleksnost modela ovisi o značaju utjecaja raspršenja zračenja te o tome da li se reaktor može smatrati reaktorom s tankim filmom (slojem) ili s geometrijski debljim slojem. Na taj se način fotokatalitički reaktor može modelirati s TFM ili s SFM. [49]

#### 4.1.1 Model emisije zračenja

Model emisije zračenja ovisi o tipu izvora zračenja. Za linearne fluorescentne cijevi mogu se koristiti dva modela: Modeli sferične ili difuzne emisije s linearnog izvora (eng. *Linear Source Spherical Emission* (LSSE) i *Extensive Source Superficial Diffuse Emission* (ESSDE)). U obzir su uzete pretpostavke da je cilindrična žarulja (fluo cijev) ravna linija u odnosu na geometriju reaktora te da je emisija zračenja jednaka u svim smjerovima. Izvor je konstantnog intenziteta po čitavoj duljini reaktora te ne postoji apsorpcija, raspršenje niti emisija zračenja između izvora i fotokatalitičkog sloja u reaktorskom prostoru. [50]

Uz ove pretpostavke proizlaze pojednostavljene matematičke jednadžbe koje opisuju fizikalno ponašanje emisije zračenja u trodimenzijskom prostoru. Nadalje se intenzitet zračenja može prikazati kao (8):

$$I_{r,z} = \frac{S_L}{4\pi} \int_{(H-L)/2}^{(H+L)/2} \frac{1}{r^2 + (z-x')^2} dx' \quad (8)$$

gdje  $S_L$  predstavlja emisiju zračenja lampe po jedinici vremena i jedinici duljine lampe kako slijedi iz (9):

$$S_L = 2 \pi r_1 I_w \quad (9)$$

a  $I_w$  je zračenje izmjereno na zidu lampe.

Prva primjena ovog modela bila je za model anularnog reaktora koji služi kao referentni tip reaktora za koji se dalje izvode modeli za druge tipove reaktora. Na slici 29. je prikazana geometrija anularnog reaktora. [40]

Intenzitet zračenja na udaljenoj koncentričnoj kružnici (unutarnjoj stijenci reaktorskog prostora anularnog reaktora) može se napisati pomoću bezdimenzijskih parametara (10, 11, 12, 13) prema LSSE modelu:

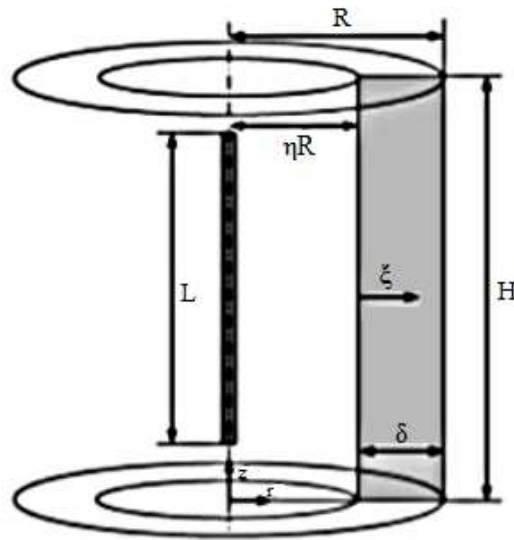
$$I_0 = I_{(\eta R), z^*} = \frac{S_L}{4\pi\eta R} \left\{ \arctan \left[ \frac{\beta}{2} (2\alpha z^* - \alpha + 1) \right] - \arctan \left[ \frac{\beta}{2} (2\alpha z^* - \alpha - 1) \right] \right\} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{H}{L} \quad (11)$$

$$\beta = \frac{L}{\eta R} \quad (12)$$

$$z^* = \frac{z}{H} \quad (13)$$

gdje je  $\eta$  omjer unutarnjeg i vanjskog promjera kružnog vijenca,  $\alpha$  i  $\beta$  su parametri vezani uz geometriju anularnog reaktora, a  $z^*$  je bezdimenzijska aksijalna koordinata. [40]



Slika 29 Geometrija anularnog reaktora ( $L$ -duljina izvora svjetlosti,  $m$ ;  $R$ -polumjer,  $m$ ;  $H$ -razina reakcijske smjese,  $m$ ;  $\eta R$ -unutarnji promjer međuprostora,  $m$ ;  $\delta$ -debljina međuprostora,  $m$ ;  $\xi$ -radijalna koordinata u reakcijskom prostoru,  $m$ ;  $z$ -aksijalna koordinata,  $m$ ;  $r$ -radijalna koordinata,  $m$ ) [40]

Vrlo je sličan ESSDE model. [48] Takav model pretpostavlja da se sferama radijusa  $RL$ , koje su obložene jedna iznad druge, emitira jednako zračenje. Intenzitet zračenja kod ESSDE modela dan je u jednadžbi (14):

$$I_0 = I_w \frac{R_L}{2} \frac{1}{R_{in}} \left[ \frac{z-a}{\sqrt{R_{in}^2 + (z-a)^2}} - \frac{z-a-L}{\sqrt{R_{in}^2 + (z-a-L)^2}} \right] \quad (14)$$

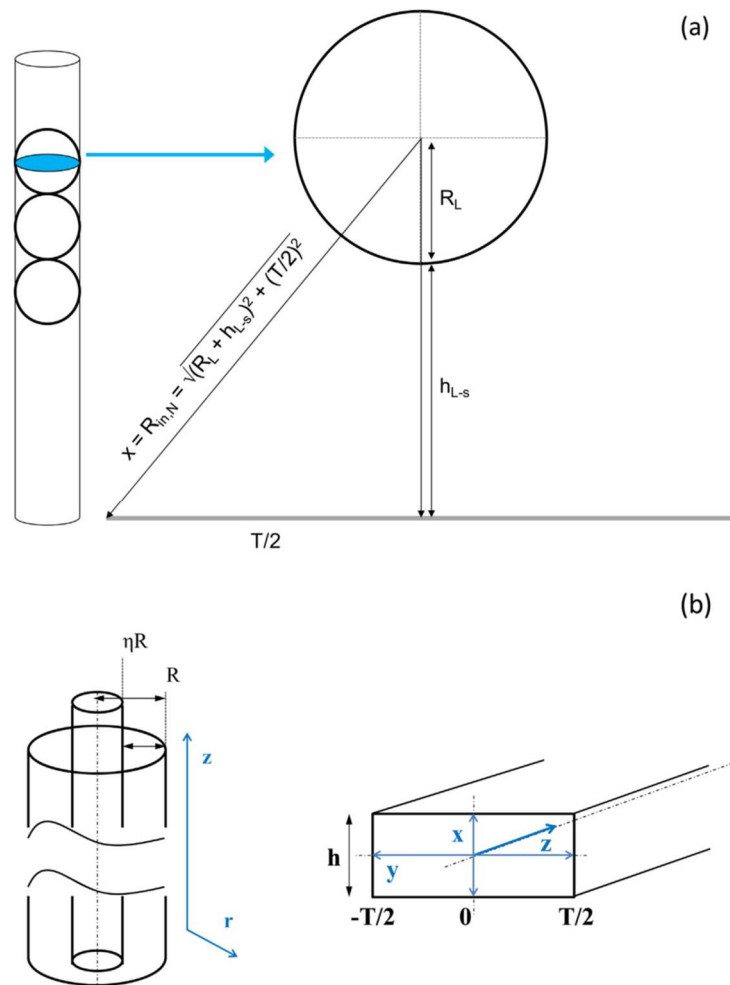
gdje je  $R_{in}$  unutarnji polumjer prstenastog reaktora,  $z$  je aksijalna koordinata,  $a$  je razlika između duljine žarulje i visine reaktora ( $2a = H - L$ ).

U izračunima su korištene jedinice bez dimenzija prema izrazima (15) i (16) [50]:

$$L^* = \frac{L}{H} \quad (15)$$

$$a^* = \frac{a}{H} \quad (16)$$

U slučaju pločastih reaktora, česta pretpostavka modela je ravnomjerna raspodjela zračenja na površini katalizatora [49]. Međutim, kada je promjer izvora zračenja puno manji od širine reaktora, intenzitet upadnog zračenja je najviši u centru direktno ispod izvora ( $x = 0$ , slika 30.), te vrijednosti opadaju prema rubovima ploče ( $x = \pm T/2$ ).



Slika 30 (a) Shematski prikaz raspodjele zračenja između linearnog izvora i površine pločastog reaktora; (b) razlika između cilindričnih i pravokutnih koordinata [50]



Intenzitet upadnog zračenja u svakoj  $(x, z)$  točki površine pločastog reaktora najtočnije je izračunati pomoću ESSDE modela promatrajući hipotetsku emitirajuću sferu unutar fluo cijevi (slika 30. (a)). Kako bi se model koji odgovara anularnom reaktoru primijenio na pločasti reactor, koordinata  $x$  prebačena je u cilindrični koordinatni sustav primijenom jednostavne geometrije (Pitagorin poučak). Tako su dobiveni zamišljeni radijusi  $R_{in}$  u rasponu  $R_{in,0}$  to  $R_{in,N}$ , koji odgovaraju širini pločastog reaktora od  $x = 0$  do  $x = \pm T/2$  (slika 30. (b)).

U reaktorima osvjetljenim prirodnom Sunčevom svjetlošću, intenzitet upadnog zračenja  $I_0$  je izračunata iz ukupnog solarnog ozračenja koji dolazi na površinu ( $H$ ) na određenoj lokaciji pretpostavljajući udio od 4,11 % UV u prirodnom Sunčevom elektromagnetskom spektru i 75 % transmitancije kroz oblake. [50]

Stvarno upadno ozračenje ( $H$ ) je izračunato uzimajući u obzir zemljopisnu širinu i vrijeme godine provođenja eksperimenta prema izrazu (17):

$$H = H_0 K_T \quad (17)$$

U izrazu (17)  $H_0$  predstavlja globalno Sunčevo ozračenje;  $K_T$  (18) predstavlja udio oblaka. [21]

$$K_T = (1.05 - K_d) / 1.125 \quad (18)$$

Globalno Sunčevo ozračenje dobiveno je iz izraza (19):

$$H_0 = (24/\pi) S E_0 \sin\phi \sin\varpi [h_a - \tan(h_a)] \quad (19)$$

Pri čemu je  $S$  solarna konstanta ( $S = 1367 \text{ W h m}^{-2}$ ),  $E_0$  (20) je faktor korekcije ekscentriciteta Zemljine orbite,  $\phi$  je zemljopisna širina izražen u radijanima,  $\varpi$  je kut deklinacije i  $h_a$  je satni kut Sunca.

$$E_0 = 1 + 0.033 \cos \eta \quad (20)$$

$$\omega = 0,006918 - 0,399912 \cos \mu + 0,070257 \sin \mu - (\omega_{corr} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp(-\tau_{app} r^*) + \gamma (\omega_{corr} - 1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp(-\tau_{app} r^*) \quad (21)$$

$$h_a = \arccos (-\tan \phi \tan \varpi) \quad (22)$$

$\eta$  dnevni kut Zemlje koji Zemlja zatvori od 31. prosinca do rednoga broja dana  $n$  u 12:00 sati: (npr za 1. svibanj,  $d_n = 121$ ). [21]

$$\eta = 2\pi d_n / 365 \quad (23)$$

#### 4.1.2 Model apsorpcije i raspršenja zračenja

Prema spomenutom SFM modelu vrijede pretpostavke da su fotoni zadovoljavajuće valne duljine („korisni fotoni“) apsorbirani samo od strane katalizatora, reakcijska smjesa (ne uključujući katalizator) ne apsorpira zračenje, fotoni se raspršuju ili apsorbiraju prilikom sudara sa česticama katalizatora koje su jednoliko raspoređene po reaktorskom prostoru, fotoni se raspršuju u svih šest smjerova nasumično kako je prikazano na slici 29. te je vjerojatnost raspršenja zračenja jednaka u svih šest smjerova. [24]

Za beskonačno dug anularni fotokatalitički reaktor  $e_a$  po radijalnoj ( $r$ ) i aksijalnoj ( $z$ ) koordinati reaktorskog prostora može se izračunati iz (24):

$$e_{r,z}^a = \frac{\tau_{app} I_0}{\omega_{corr}(1-\gamma)(1-\eta)R} \left[ (\omega_{corr} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp(-\tau_{app} r^*) + \gamma (\omega_{corr} - 1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp(-\tau_{app} r^*) \right] \quad (24)$$

Jednadžba po kojoj se procjenjuje  $e_a$  u pločastom reaktoru prikazana je (25):

$$e_{h,T,z}^a = \frac{\tau_{app} I_0(T)}{\omega_{corr}(1-\gamma)} \left[ (\omega_{corr} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp(-\tau_{app} h^*) + \gamma (\omega_{corr} - 1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}) \exp(-\tau_{app} h^*) \right] \quad (25)$$

gdje je  $I_0$  izračunati intenzitet upadnog zračenja,  $\tau_{app}$  je prividna optička gustoća,  $\omega_{corr}$  je korigirana moć raspršenja (albedo),  $\gamma$  je bezdimenzijski parametar SFM-a i  $\zeta^*$  je

bezdimenzijska radijalna koordinata. Parametri modela „šest tokova“ (SFM) su prikazani u tablici 1. [24]

Moć raspršenja (albedo) ( $\omega$ ) je definirana pomoću dvaju specifičnih koeficijenata: koeficijenta raspršenja ( $\sigma$ ) (26) i koeficijenta apsorpcije ( $\kappa$ ) (27) koji su definirani za svaki katalizator pri svakoj valnoj duljini ulaznog zračenja:

$$\sigma = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \sigma \lambda I d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I \lambda d\lambda} \quad (26)$$

$$\kappa = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \kappa \lambda I d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I \lambda d\lambda} \quad (27)$$

Gdje su  $\lambda_{\min}$  i  $\lambda_{\max}$  minimalne i maksimalne valne duljine odgovarajućeg zračenja koje fotokatalizator može apsorbirati;  $p_f$ ,  $p_b$  i  $p_s$  su SFM parametri koji opisuju vjerojatnost raspršenja u šest smjerova. Za izotropno raspršenje poprimaju vrijednosti  $p_f = p_b = p_s = 1/6$ .

Tablica 1 Parametri SFM-a [24]

Parametar	Jednadžba
a	$a = 1 - \omega p_f - \frac{4\omega^2 p_s^2}{(1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s)}$
b	$b = \omega p_b + \frac{4\omega^2 p_s^2}{(1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s)}$
$\tau$	$\tau = (\sigma + \kappa) c_{cat} R(1 - \eta)$
$\tau_{app}$	$\tau_{app} = a\tau \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}$
$\omega$	$\omega = \frac{\sigma}{\sigma + \kappa}$
$\omega_{corr}$	$\omega_{corr} = \frac{b}{a}$
$\gamma$	$\gamma = \frac{1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}}{1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}} \exp(-2\tau_{app})$

Kod pločastih reaktora s tankim slojem suspenzije ili kod reaktora s imobiliziranim fotokatalitičkim slojem vrijede pojednostavljenja tako da se u tankom sloju reakcijske smjese ili u masi fotokatalitičkog filma u obzir uzima samo apsorpcija zračenja, te vrijedi izraz (28). [24]

$$e_a(T, z) = \kappa I_0(T, z) \quad (28)$$

### 4.1.3 Kinetički modeli i bilanca tvari

Pri proučavanju kinetike u heterogenim fotokatalitičkim sustavima primjenjuju se osnovna razmatranja koja vrijede i za uobičajene reakcijske sustave s čvrstim katalizatorima uz uvažavanje određenih specifičnosti fotokatalitičkih sustava. Prema tome, polazi se od činjenice da se čvrsti katalizator (tj. fotokatalizator) praktički ne mijenja tijekom reakcije, a pojava adsorpcije odnosno kemisorpcije je nužan proces na reakcijskom putu fotokatalitičke reakcije. Iz toga slijedi da eksperimentalno istraživanje kinetike takvih reakcija uključuje određivanje reakcijskog područja, brzine reakcije na površini fotokatalizatora te ukupne brzine kao rezultante svih procesa, što podrazumijeva reakciju na površini fotokatalizatora i odgovarajuće fizičke procese prijenosa. Prijenos tvari, može u osnovi određivati ukupnu brzinu razgradnje onečišćivala. Temperatura nema značajan utjecaj na brzinu međufazne difuzije jer se fotokatalitičke reakcije uglavnom provode na sobnoj temperaturi. [19]

Jednostavnost modela fotokatalitičke razgradnje onečišćivala očituje se u dodavanju člana koji opisuje zračenje u reakcijskom sustavu ( $e_a$ ) u kinetički model. Na primjeru jednostavnog kinetičkog modela, konačan izraz (29) je:

$$r_X = k_X [X]^n e_a^m \quad (29)$$

Kinetički model razgradnje većine organskih onečišćivala uključuje fotokatalitičku razgradnju i fotolizu, iako je fotoliza zastupljena pri jakom intenzitetu zračenja. Kinetički model fotokatalitičke razgradnje onečišćivala obično uključuje i Langmuir-Hinshelwoodovu kinetiku i prikazan je sljedećim izrazom (30):

$$r_{X,FK} = \frac{k_X K_{L-H}}{1 + K_{L-H}[X]} [X]^n e_a^m \quad (30)$$

pri čemu je  $r_{X,FK}$  brzina razgradnje salicilne kiseline,  $k_{X,FK}$  konstanta brzine razgradnje onečišćivala,  $K_{L-H}$  ravnotežna konstanta adsorpcije onečišćivala na površinu katalizatora,  $[X]$  je koncentracija ciljanog onečišćivala u vremenu  $t$ ,  $e_a$  lokalna volumetrijska brzina apsorpcije fotona,  $n$  predstavlja red reakcije, a  $m$  koeficijent osvjetljenja koji može poprimiti vrijednosti od 0,5 do 1. Pretpostavljeno je da je eksponent  $n$  jednak jedinici, odnosno da se radi o reakciji prvog reda, te da je reaktorski prostor dobro osvjetljen, odnosno da je eksponent  $m$  jednak 0,5. U slučaju slabije osvjetljenog sustava  $m=1$ .

Kod primijene širokog spektra zračenja (prirodno i simulirano Sunčevo zračenje), model se sastoji od posebnih članova za zračenje u UVA, UVB i vidljivog dijelu spektra prema izrazu (31):

$$r_{X,FK} = \frac{k_X K_{L-H}}{1 + K_{(L-H)}[X]} [X]^n \{ [e_{UVA}^a]^{m_1} + [e_{UVB}^a]^{m_2} + [e_{vis}^a]^{m_3} \} \quad (31)$$

U slučaju jakog intenziteta UV zračenja moguće je odvijanje fotolize i pri tome je potrebno unijeti i kinetički model fotolize čiji su parametri (konstante brzine reakcije) procijenjeni provedbom procesa bez prisustva fotokatalizatora. Primjenjeni kinetički model fotolize prikazan je izrazom (32):

$$r_{X,FL} = k_{X,FL} [X] \quad (32)$$

pri čemu je  $k_{X,FL}$  konstanta brzine reakcije fotolize. Konačni kinetički model koji se uključuje u reaktorske modele čini zbroj fotokatalitičkog kinetičkog modela i kinetičkog modela fotolize, a dobiva se izrazom (33):

$$r_{X,FK} = \frac{k_X K_{L-H}}{1 + K_{L-H}[X]} [X]^n e_a^m + k_{X,FL} [X] \quad (33)$$

Bilanca tvari za reaktor anularni cijevni reaktor (R1) uzima u obzir potpunu recirkulaciju reakcijske smjese između reaktora i spremnika. Takav sustav opisan je sljedećim diferencijalnim jednadžbama (34) i (35):

$$V \frac{d[X]_{SPR}^{OUT}}{dt} = Q \{ [X]_{SPR}^{IN} - [X]_{SPR}^{OUT} \} \quad (34)$$

za spremnik i

$$v_z(\text{geometrija}) \frac{d[X]}{dt} = r_X(\text{geometrija}, t) \quad (35)$$

za pretpostavljeni laminarni tok unutar fotokatalitičkog reaktora. Pri čemu  $Q$  predstavlja volumni protok recirkulacije a geometrija označava karakteristične dimenzije sustava (T, z - u slučaju pločastog reaktora).

Koncentracija onečišćivala unutar spremnika mijenja se s vremenom što znači da u reaktor recirkulira homogena vremenski ovisna koncentracija onečišćivala. Prosječna koncentracija na izlazu iz pločastog reaktora računa se pomoću izraza (36). [24]

$$[X]^{OUT} = \frac{\int_{-T/2}^{T/2} v_z [X]_{h,T}^{OUT} dt}{Q} \quad (36)$$

#### 4.1.4 Hidrodinamika

Pod pretpostavkom jednosmjernog laminarnog protoka Newtonovske tekućine, dvodimenzionalna raspodjela brzine u pločastom reaktoru dobivena s obzirom na osnovnu jednadžbu protoka (37):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dz} = const. \quad (37)$$

gdje su:  $u(x, y)$ ,  $dP/dz$  i  $\mu$  brzina strujanja, gradijent tlaka i viskoznost u reaktoru.

Hidrodinamika pločastog reaktora je opisana kao laminarno strujanje u pravokutnome otvorenom kanalu uz sljedeće najbitnije pretpostavke: onečišćena voda je Newtonovska tekućina konstantne gustoće i viskoznosti pri radnoj temperaturi gradijent brzine je nula na slobodnoj površini vode. [50]

Analitičko rješenje osnovne jednadžbe protoka u obliku konačnog niza prikazano je Poiseuillevim profilom brzina u pravokutnom kanalu [23, 24], jednadžba (38):

$$u(x, y) = \frac{4h^2}{\mu\pi^3} \left( -\frac{dP}{dz} \right) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ 1 - \frac{\cosh h \left[ \frac{(2n+1)\pi x}{h} \right]}{\cosh h \left[ \frac{(2n+1)\pi T}{2h} \right]} \right\} \frac{\cosh h \left[ \frac{(2n+1)\pi y}{h} \right]}{(2n+1)^3} \quad (38)$$

Rubni uvjeti su  $-T/2 \leq x \leq T/2$  and  $-h \leq y \leq h$ . Gradijent tlaka je konstantan (jednadžba 39) po osi  $z$  i izračunat prema jednadžbi uz Darcy-jev faktor trenja ( $f$ ), jednadžba (40) [24] i srednju brzinu toka u reaktoru ( $v_{av}$ ,  $m s^{-1}$ ) (jednadžba (41)). [24, 50]

$$\frac{dP}{dz} = f \frac{H}{dH} \frac{\rho v_{av}^2}{2} \quad (39)$$

$$f = \frac{24}{Re} \left[ 1 - 1,3553 \frac{h}{T} + 1,9467 \left( \frac{h}{T} \right)^2 - 1,7012 \left( \frac{h}{T} \right)^3 + 0,9564 \left( \frac{h}{T} \right)^4 - 0,2537 \left( \frac{h}{T} \right)^5 \right] \quad (40)$$

$$v_{av} = \frac{Q}{V_{R2}} \quad (41)$$

## 4.2 Model pločastog reaktora (FPCR)

Osnovne kinetičke jednadžbe modificirane su kako bi dobili više parametara koji se odnose na fotokatalitičku degradaciju odabranih onečišćujućih tvari nad ozračenim TiO<sub>2</sub> filmom. Osnovna kinetička jednadžba za ulazak impulsnog fotonskog toka (42):

$$r_1 = \frac{d[X_i]}{dt} = -k_i((\mu I_0(T, H))_{UVB} + (\mu I_0(T, H))_{UVA})^m [X_i]^n \quad (42)$$

$I_0(T, H)$  (W m<sup>-2</sup>) označava ulazni fotonski tok na površini filma duž širine i duljine kaskade,  $\mu$  (m<sup>-1</sup>) je koeficijent apsorpcije preko spektra incidentnog zračenja (u UVB i UVA području),  $m$  predstavlja redosljed reakcije s obzirom na apsorpciju zračenja, a  $-k_i$  označava unutarnju konstantu brzine degradacije odabranih onečišćujućih tvari ( $i$ ).

Sveobuhvatni model potreban za opis suspendiranog sustava sastojao se od četiri podmodela: emisija zračenja, apsorpcije i raspršenja svjetlosti, dinamike fluida i kinetike reakcije u kombinaciji s bilancom mase. Emisija zračenja svjetiljki na ploči modelirana je pomoću ESSDE modela, koji opisuje emisiju zračenja fluorescentnih svjetiljki. Ovaj model pretpostavlja da se sferama radijusa  $R_L$  emitira jednako zračenje. Zračenje koje doseže izloženu površinu ravnog reaktora obično se normalizira prema mjerenom ukupnom korisnom ozračenju koji dolazi na površinu reaktora, što je istina kada se koristi sunčeva svjetlost. Međutim, upadno zračenje na ravnoj površini nisu homogena kada se koriste svjetiljke kao izvor svjetlosti.  $I_0$  se razlikuje od središnjeg položaja (izravno ispod svake svjetiljke) prema stranama reaktora jer se duljina puta svjetlosti povećava. Štoviše, intenziteti se razlikuju od ulaza u kaskadu do izlaza zbog kutnog položaja ploče. U ovom konkretnom slučaju, incidentni fotonski protjecaj  $I_0$  na površini FPCR-a izračunat je pomoću ESSDE modela sumiranjem rezultata za svaku žarulju u ploči. Aksijalna ( $H$ ) koordinata je  $z$ , a  $k$  je broj sfera. [44]

## 4.3 Model cijevnog reaktora s paraboličnim zrcalima (CPC)

Model razgradnje onečišćivala u CPC reaktoru sastoji se od navedenih četiri podmodela. Kao model emisija koristi se set jednadžbi koji opisuju intenzitet zračenja na horizontalnoj

površini. Intenzitet ulaznog zračenja u cijevi opisan je kao zbroj izravnog, difuznog i reflektiranog zračenja (43):

$$I_0 = I_{\text{direct}} + I_{\text{diff}} + I_{\text{refl}} = I_{\text{total}} + I_{\text{refl}}. \quad (43)$$

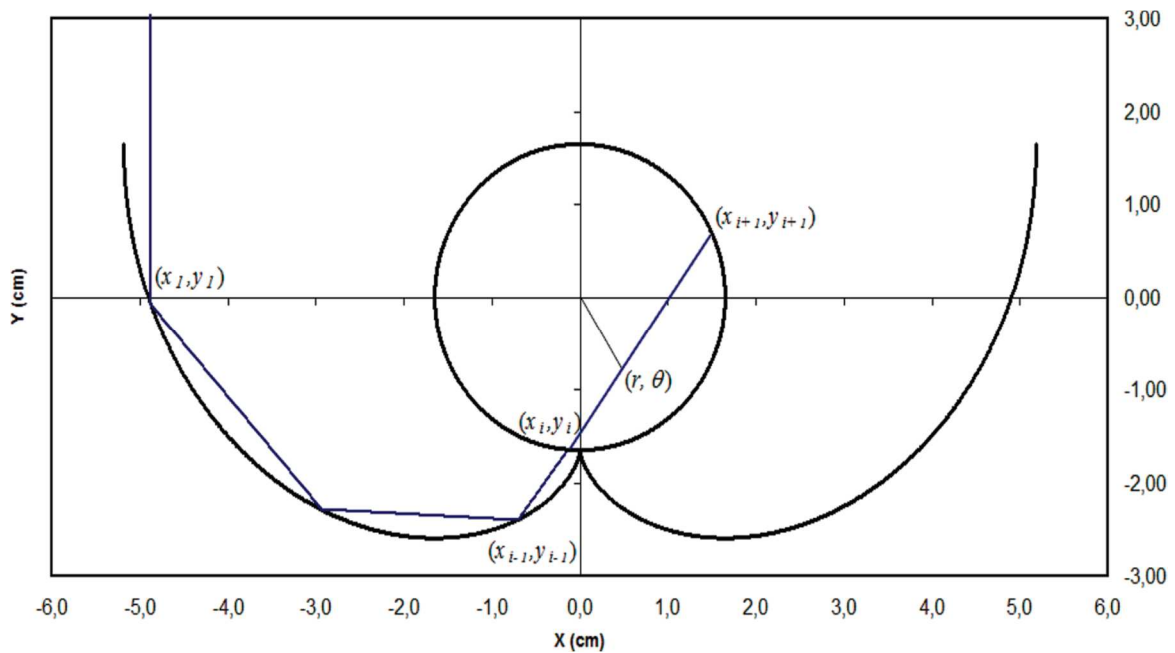
Izravno i difuzno zračenje zajedno čine ukupno zračenje ( $I_{0, \text{total}}$ ) procijenjeno na temelju izračunatog ukupnog zračenja na horizontalnoj podlozi.

Vrijednost reflektiranog zračenja izračunava se prema formuli [44]:

$$I_{\text{refl}} = I_{0, \text{total}} \psi^g \quad (44)$$

Gdje je  $\psi$  koeficijent refleksije materijala reflektora, a  $g$  broj refleksija na kolektoru.

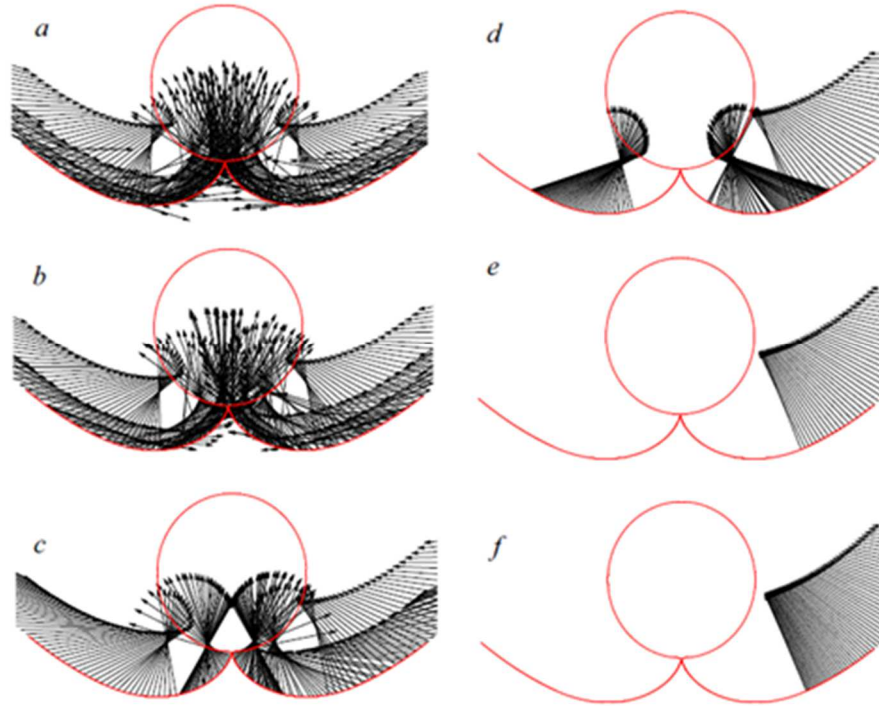
Procjena reflektiranog udjela zračenja uključuje i izračunavanje putanje zračenja unutar cijevi CPC reaktora dobiven je praćenjem putanje zraka reflektiranih sa paraboličnih zrcala (slika 31.).



Slika 31 Putanja reflektirane zrake unutar CPC-a [50]

Različiti kutevi upadnog zračenja rezultiraju različitom putanjom zračenja; iznad određenog kuta na normalu površine zrcala, zračenje više ne dopiijeva u reakcijsku cijev (slika 32.), te je stoga izuzetno važno za sam dizajn reaktora odrediti optimalni upadni kut zračenja. [51]





Slika 32 Rezultat analize putanje reflektiranog zračenja za upadne kuteve 0, 5, 10, 15, 20 i 23° (a-f)  
[51]

Model apsorpcije i raspršenja zračenja je modificirana jednačba za  $e_a$  (45):

$$e_a = \frac{I_0}{\lambda_{\omega_{\text{corr}}}\omega_{\text{corr}}(1-\gamma)} \left[ (\omega_{\text{corr}} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{\text{corr}}^2}) e^{\frac{-r_p}{\lambda_{\omega_{\text{corr}}}}} + \gamma(\omega_{\text{corr}} - 1 - \sqrt{1 - \omega_{\text{corr}}^2}) e^{\frac{-r_p}{\lambda_{\omega_{\text{corr}}}}} \right] \quad (45)$$

Za izračun parametara SFM modela koristi se debljina reaktora jednaka maksimalnoj putanji zrake unutar cijevi prema izrazu (46):

$$\delta = \sqrt{(x_{i+1} - x_i)^2 + (y_{i+1} - y_i)^2} \quad (46)$$

Radijalna koordinata  $r_p$  računa se iz jednačbi (47), (48), (49):

$$\Theta_{k,0} = \arctan\left(\frac{y_i}{x_i}\right) \quad (47)$$

$$\theta_{k,F} = \arctan\left(\frac{y_{i+1}}{x_{i+1}}\right) \quad (48)$$

$$\theta_{k,1} = \left[ \frac{\pi - (\theta_{k,F} - \theta_{k,0})}{2} \right] \quad (49)$$

$$\theta_{k,2} = \pi - \theta_{k,0} - \theta_{k,1} \quad (50)$$

$$r_p = R_r \cdot \frac{\sin|\theta - \theta_{k,0}|}{\sin\theta_{k,2}} \quad (51)$$

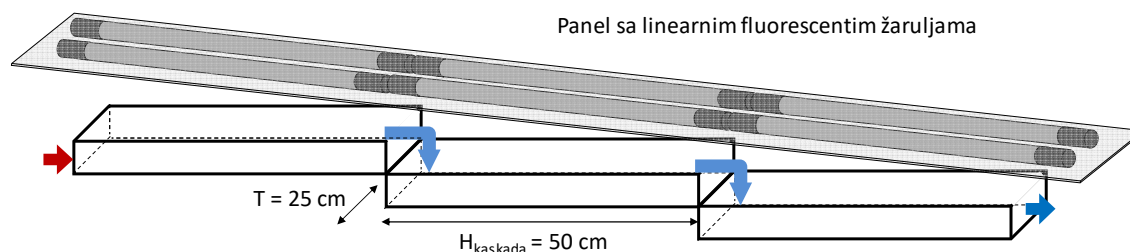
Gdje je  $R_R$  stvarni polumjer reakcijske cijevi.

## 5 EKSPERIMENTALNI PODACI ZA IZRADU MODELA

Eksperimentalni podaci za izradu modela razgradnje nekoliko ciljanih onečišćivala preuzeti su iz rezultata istraživanja provedenih u eksperimentalnim sustavima (FPCR reaktori) u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta u periodu od 1.1.2018. do 1.7.2018. [44, 54]

FPCR reaktor poslužio je kao referentni reaktor za modeliranje. FPCR reaktor je shematski prikazan na slici 33.

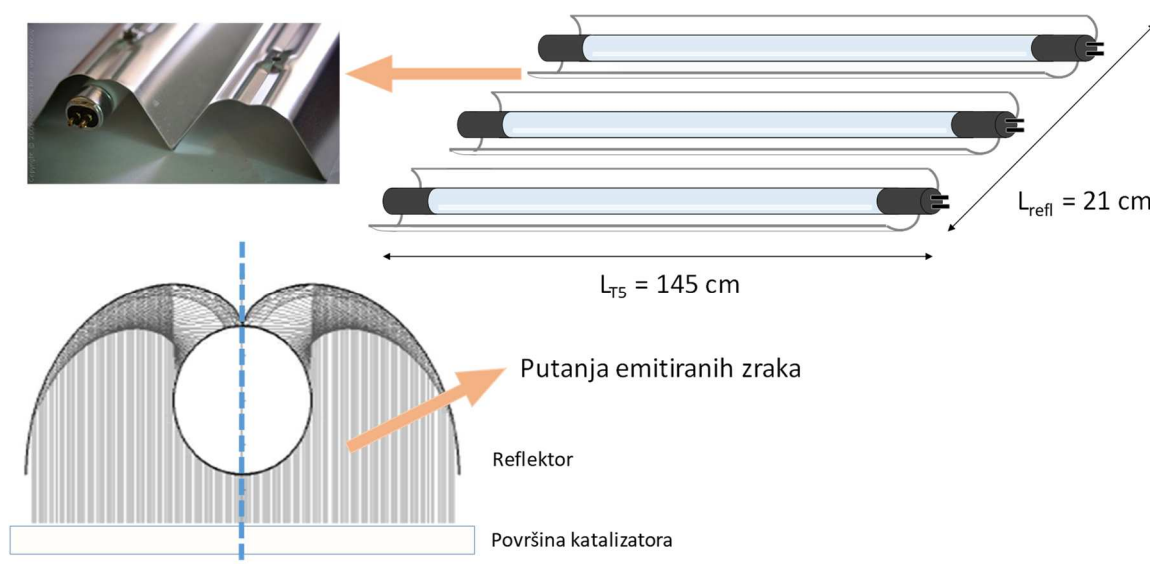
Reaktor je modularan i sastoji se od 3 kaskade dimenzija 24 x 50 cm preko kojih struji modelna otopina odabranog mikroonečišćivala. Nakon zadnje kaskade otopina se prelijeva u spremnik iz kojeg se pomoću peristaltičke pumpe (Masterflex®) vraća na prvu kaskadu. Kako bi se ostvario ravnomjerni protok, ulazna cijev je perforirana i osigurava jednoliko raspršivanje reakcijske smjese na prvoj kaskadi. Optimalan protok je  $\dot{Q} = 8,0 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , s pripadajućim ukupnim volumenom reakcijske smjese od  $V_2 = 1,7 \text{ L}$ , pri čemu je ostvarena jednolična razina modelne otopine na kaskadama iznad fotokatalitičkog sloja (0,7 cm) i laminarni tok ( $Re = 31,5$ ).



Slika 33 Shematski prikaz kaskadnog reaktora pločastog tipa (eng. Flat-plate cascade reactor, FPCR)

Odabrani su eksperimenti sa postavom izvora zračenja prikazanim na slici 34.

Izvor zračenja sastavljen je od 3 različite žarulje tipa T5 ( $\phi 16 \text{ mm}$ ) JBL SUN GLO (modeli COLOR, TROPIC i NATUR), nominalne snage 80 W i duljine 145 cm. Žarulje su pričvršćene na visokoučinkovitu reflektivnu površinu izvedenu u obliku složenog paraboličnog zrcala. Na ulazu u kaskadu udaljenost izvora zračenja od površine je 8 cm, dok je na izlazu udaljenost oko 3 cm. Kombinacija spektralnih karakteristika žarulja osigurava puni spektar UVA, UVB i vidljivog zračenja karakterističan za Sunce.



*Slika 34 Shematski prikaz izvora zračenja i putanje emitiranih zraka u odnosu na površinu katalizatora.*

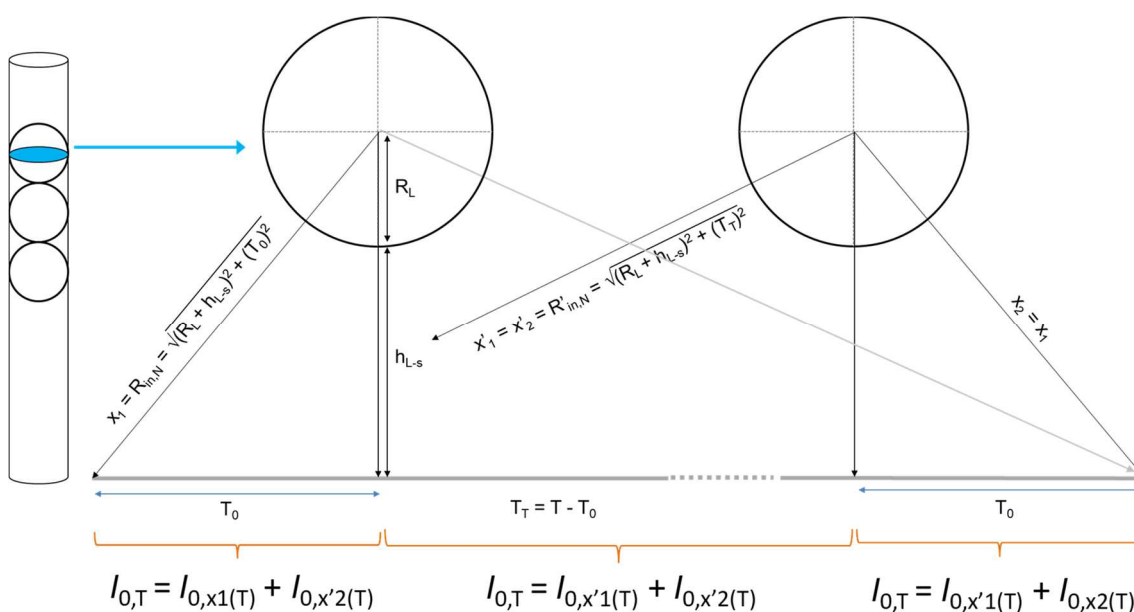
Odabrani su eksperimenti u kojima je kao katalizator korišten fotokatalitički film pripremljen od praškastog  $\text{TiO}_2$  (AEROXIDE<sup>®</sup> P25, Evonik) modificiranom sol-gel metodom [44] na nosač od staklenog mata (kombimat tkanina od  $525 \text{ g/m}^2$ , Kelteks, CM225/300).

Razina UVA i UVB zračenja određivana je pomoću UVX radiometar s pripadajućim sensorima kalibriranim na 365 i 310 nm (UVP Products), vrlo visoke osjetljivosti od  $0,1 \mu\text{m cm}^{-2}$ .

Ciljana onečišćivala čija je razgradnja praćena u FPCR sustavu su bila farmaceutik enrofloksacin (ENRO), salicilna kiselina (SA), tenzid Na dodecilbenzen sulfonat (SDBS) i hormon  $17\beta$ -estradiol (E2). Analitičke metode određivanja koncentracija ciljanih onečišćivala opisane su u preuzetoj literaturi [44, 54].

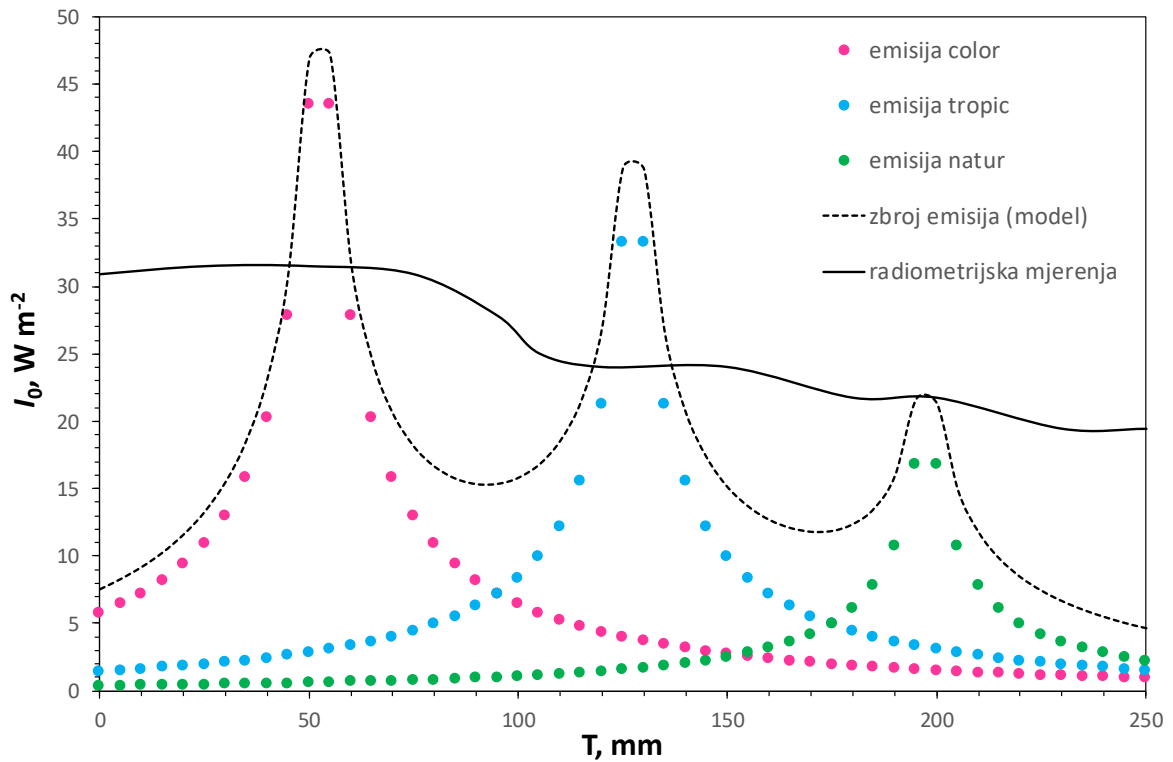
## 6 REZULTATI MATEMATIČKOG MODELIRANJA

Referentni sustav za izradu matematičkog modela bio je FPCR reaktor. U poglavljima 4.1.1-4.1.4 opisana je metodologija izvoda modela razgradnje onečišćivala u pločastom reaktoru. Model emisije zračenja bio je modificiran, obzirom na postojanje 3 različite linearne fluorescentne žarulje, te na preklapanje očekivanih emisija sa svake pojedinačne žarulje. Metodologija procjene upadnog zračenja na površini fotokatalitičkog filma prikazana je na slici 35.



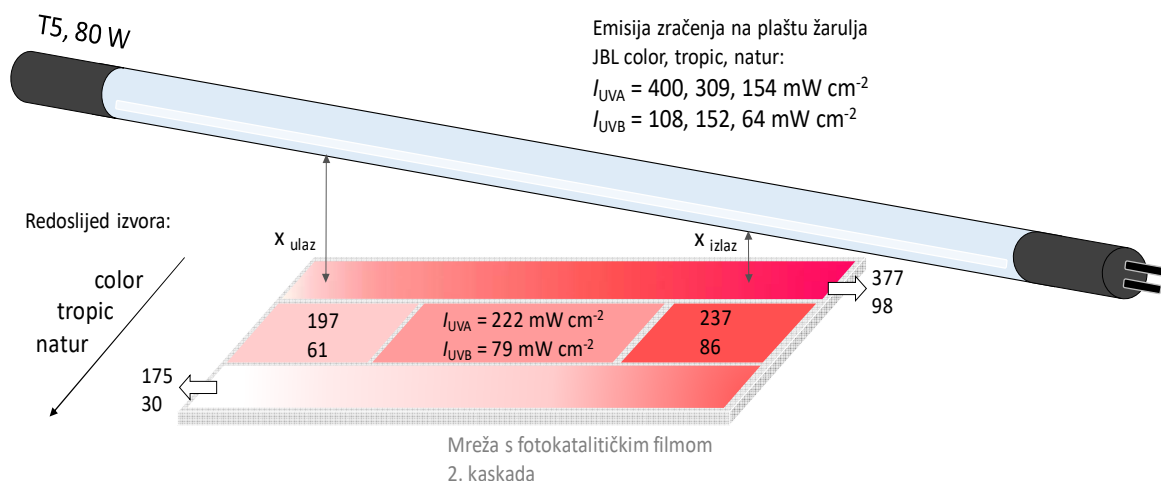
Slika 35 Metodologija procjene intenziteta upadnog zračenja na površini katalitičkog filma ESSDE modelom.

Rezultati intenziteta zračenja (samo UVA dio) sa svake pojedine žarulje na površini fotokatalitičkog filma dobiveni modelom prikazani su na slici 36. Ukupni intenzitet upadnog zračenja dobiven modelom (zbroy emisija) uspoređen je sa izmjerenim intenzitetima. Dobiveni rezultati ukazuju na neslaganje modelom dobivenih vrijednosti sa stvarnim intenzitetima upadnog zračenja, što je rezultat optimalnog dizajna izvora zračenja. Naime, u model nisu uračunate vrijednosti reflektiranog zračenja sa paraboličnim zrcala. Izvedba izvora zračenja s paraboličnim zrcalima doprinosi ravnomjernoj raspodjeli zračenja na cijeloj površini ispod pojedine žarulje čija dužina odgovara dužini reflektora.



Slika 36 Modelom izračunati intenziteti upadnog UVA zračenja na površini fotokatalitičkog filma u ovisnosti o širini kaskade ( $T$ ). Modelom dobivene vrijednosti uspoređene su s radiometrijskim mjerenjima. Prikazane vrijednosti odnose se na sredinu druge kaskade ( $H=25$  cm)

Obzirom na nedostatak primijenjenog modela, u daljnji proračun  $e_a$  u FPCR-u u obzir su uzeti stvarno izmjereni intenziteti UVA i UVB zračenja, slika 37.



Slika 37 Raspodjela izmjerenih intenziteta UVA i UVB dijela zračenja na površini fotokatalitičkog filma na drugoj kaskadi u odnosu na emisije sa izvora. Prvi postav izvora zračenja s 3 različite T5 žarulje (sve 80 W).

Vrijednosti za  $e_a$  ( $\text{W m}^{-3}$ ) na površini fotokatalitičkog filma dobivene su korištenjem pojednostavljene jednadžbe za apsorpciju zračenja u filmu (45). Kod izvedbe fotokatalizatora u obliku filma, zanemareno je raspršenje zračenja obzirom na gusto pakiranje filma. Neznatni udio zračenja se raspršuje nazad u masu fluida sa prvog sloja molekula katalizatora, međutim, to se može zanemariti. Vrijednosti apsorpcijskog koeficijenta fotokatalitičkog filma su  $\mu = 2.0 \times 10^7$  i  $7.3 \times 10^6$  za UVB i UVA područje spektra [44].

Dobivene vrijednosti volumne apsorpcije fotona su uključene u kinetički model za pojedino ciljano onečišćivalo prema izrazu:

$$r_1 = \frac{d[X_i]}{dt} = -k_i \left( e^a(T, H)_{\text{UVB}} + e^a(T, H)_{\text{UVA}} \right)^m [X_i]^n \quad (52)$$

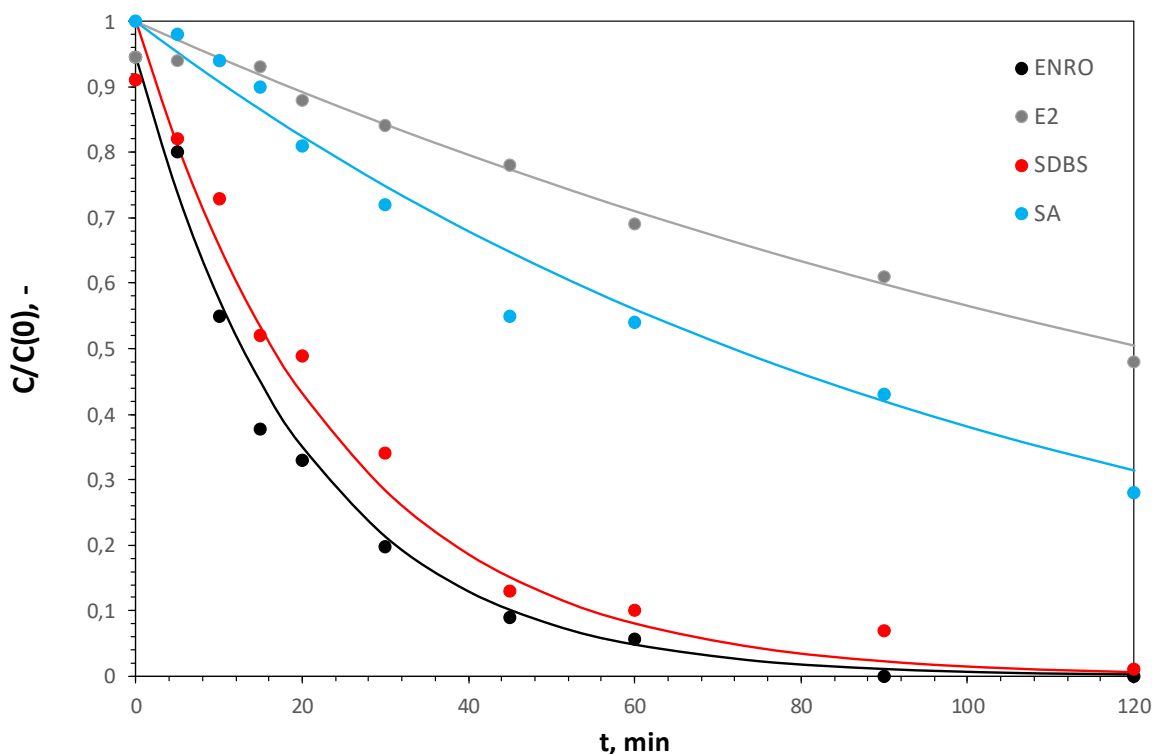
Apsorpcija vidljivog zračenja od strane katalizatora je zanemarena jer  $\text{TiO}_2$  apsorbira zračenje  $< 400$  nm. Vrijednosti  $e^a$  u UVA i UVB području su izračunate posebno i kao takve uključene u kinetički model. Set jednadžbi je riješen u koracima (iteracijama) u Visual Basic aplikaciji za MS Excel (VBA).

Konačni rezultat modela razgradnje onečišćivala u FPCR-u rezultirao je procjenom stvarnih (intrinzičnih) konstanti brzina razgradnje ciljanih onečišćivala (tablica 2.).

*Tablica 2 Procjenjene stvarne konstante brzina fotokatalitičke razgradnje za pojedina onečišćivala*

onečišćivalo	$k_{\text{int}}, \text{min}^{-1}\text{W}^{-0.5}\text{m}^{1.5}$
ENRO	$(2,11 \pm 0,15) \times 10^{-6}$
SA	$(4,0 \pm 0,3) \times 10^{-7}$
SDBS	$(1,74 \pm 0,09) \times 10^{-6}$
E2	$(2,36 \pm 0,17) \times 10^{-6}$

Usporedba modelom predviđenih vrijednosti i eksperimentalno određenih vrijednosti normaliziranih koncentracija prikazana je na slici 38.



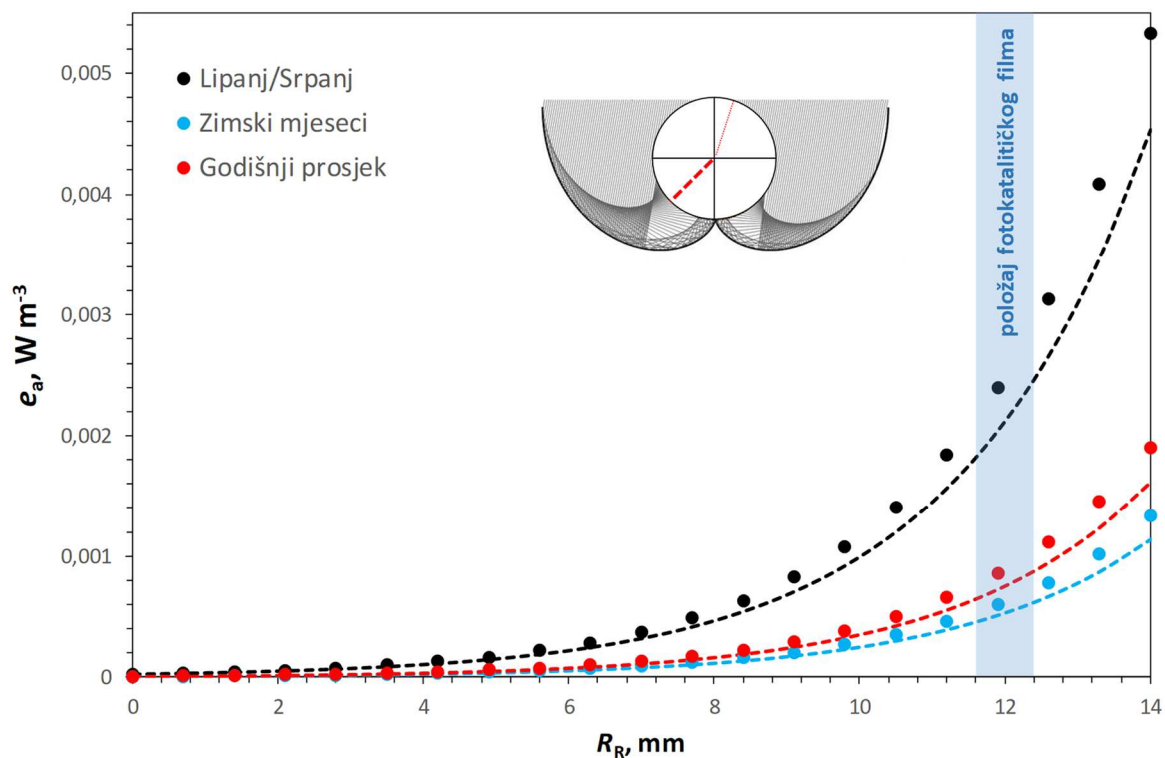
Slika 38 Kinetika fotokatalitičke razgradnje onečišćivala u FPCR-u pri navedenim uvjetima. Točke označavaju eksperimentalne podatke, a crte modelom predviđene vrijednosti. ( $C(0)$  za ENRO; SA, SDBS i E2 redom: 1, 28, 40 i  $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ )

Lokalna volumetrijska brzina apsorpcije fotona u CPC reaktoru izračunata je korištenjem prikazane metodologije u poglavlju 4.3. pretpostavljajući strujanje  $\text{TiO}_2$  suspenzije ( $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ) kroz reakcijski prostor. Na slici 39. su prikazani dobiveni rezultati za predviđena razdoblja u godini koristeći prosječne tablične vrijednosti intenziteta zračenja na horizontalnoj podlozi ( $H_0$ ) u gradu Zagrebu [21].

Vrijednosti  $e_a$  gotovo eksponencijalno rastu prema vanjskom zidu cijevi. Očekivana raspodjela brzina apsorpcije fotona je na najvišim razinama u doba godine kada je Sunce najbliže Zemlji, i kada su prosječne vrijednosti izmjerenih razina UVA i UVB zračenja najviše.

Ideja optimalne izvedbe CPC reaktora uključuje korištenje fotokatalitičkog filma na staklenim vlaknima, po uzoru na provedene eksperimente u FCPR-u. Na slici 39. je i označen planirani položaj fotokatalitičkog filma unutar reakcijskog prostora.





Slika 39 Rezultati CPC modela: vrijednosti  $e_a$  u ovisnosti o radijusu cijevi reaktora u gornjem dijelu (točke) i donjem dijelu cijevi (crtice).

U konačnici je dizajniran CPC reaktor manjeg kapaciteta, duljine cijevi,  $H = 50$  cm, polumjera  $R_R = 1,4$  cm, ravne duljine kolektora od 8 cm (što odgovara ukupnoj duljini kolektora od 14 cm); povezanog na peristaltičku pumpu max. protoka  $1 \text{ L min}^{-1}$  (slika 40.).

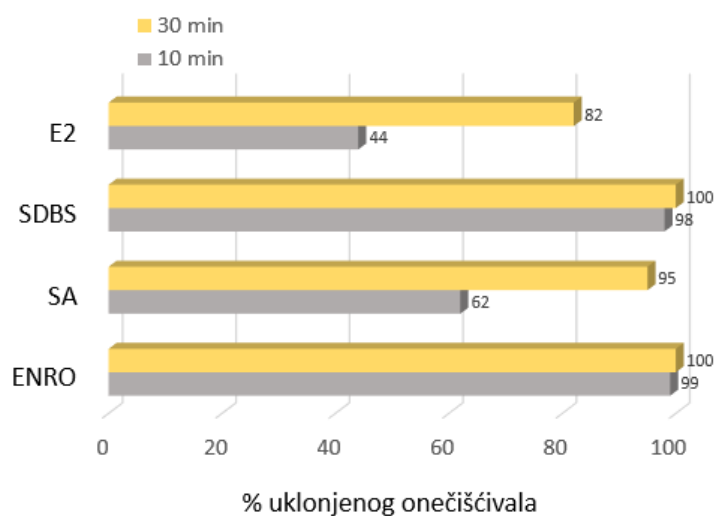


Slika 40 CPC reaktor u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta

Dobivene vrijednosti  $e_a$  uvrštene su u kinetički model razgradnje ciljanih onečišćivala u prikazanom sustavu. Obzirom na cilindričnu geometriju reakcijskog prostora CPC reaktor, rješenja su dobivena rješavanjem jednadžbe (53) iteracijama u VBA aplikaciji.

$$[X]_{R1}^{OUT} = \frac{2\pi \int_{\mu R}^R r v_z [X]_r^{OUT} dr}{Q} \quad (53)$$

Konačne vrijednosti pročišćavanja izražene u postotku uklonjenog spoja pri pretpostavljenim eksperimentalnim uvjetima prikazane su grafički na slici 41.



Slika 41 Rezultat matematičkog modela za razgradnju onečišćivala u CPC-u

Provedba razgradnje onečišćivala u CPC reaktoru pod utjecajem prirodnog Sunčevog zračenja značajno smanjuje vrijeme potrebno za potpuno uklanjanje onečišćivala iz vode.

## 7 RASPRAVA

Prikazani su rezultati modela razgradnje ciljanih onečišćivala ENRO; SA, SDBS i E2 u pločastom kaskadnom reaktoru (FPCR). Rezultati su uspoređeni s eksperimentalno dobivenim vrijednostima uz vrlo dobro slaganje.

Optimalna izvedba FPCR reaktora sa paraboličnim reflektorima omogućuje maksimalno iskorištenje emisija sa izvora, čime je ostvarena i ravnomjerna raspodjela upadnog zračenja na površini katalizatora.

Rezultat modela razgradnje u FPCR-u su procijenjene stvarne konstante brzina reakcija, neophodne za daljnji razvoj modela u drugim tipovima reaktora. Dosadašnji modeli su bili uglavnom prejednostavni, bazirani na približnim konstantama brzina razgradnje. Takve konstante su ovisne o karakteristikama sustava (vrsta, tip i intenzitet zračenja), te o samoj geometriji reaktora i ne mogu se koristiti za dizajn procesa u drugim tipovima reaktora, kao ni za uvećanje procesa na veće mjerilo. Iz tih razloga, modeli koji rezultiraju stvarnim konstantama brzina razgradnje neovisnim o procesnim varijablama, iskorak su u dizajnu fotokatalitičkih procesa, s posebnim naglaskom na solarnu fotokatalizu.

Model *šest tokova* (SFM) rezultirao je radijacijsko-apsorpcijskim članom u kinetičkim modelima razgradnje ciljanih onečišćivala,  $e_a$ . Primjena modela CPC reaktora i izračunatim stvarnih konstanti brzina razgradnje, procijenjene su vrijednosti koncentracija onečišćivala u posebno dizajniranom CPC reaktoru manjeg kapaciteta tijekom fotokatalitičke razgradnje na prirodnom Sunčevom zračenju.

U postavu izvora zračenja za FPCR reaktor s 3 T5 žarulje od 80 W, prosječni intenziteti izmjereni u samom središtu kaskade na površini katalizatora od 222 (79) do 377 (98) mW cm<sup>-2</sup> odgovaraju prosječnom intenzitetu UVA i UVB zračenja tijekom djelomično do većinom sunčanih dana tijekom zimskih mjeseci u gradu Zagrebu. Dobiveni rezultati dokazuju da je solarna fotokataliza vrlo dobra alternativna tehnologija za primjenu u realnim sustavima. Obzirom da su dobri rezultati razgradnje ENRO postignuti čak i pri vrlo niskom intenzitetu UV zračenja, možemo zaključiti da je istraživana tehnologija prikladna za razgradnju mikroonečišćivala tijekom cijele godine na područjima oko 45° SZŠ.

Za prelazak ispitivanja iz laboratorijskog okvira na pilot ispitivanja potrebno bi bilo napraviti ipak još veliki broj dodatnih mjerenja u laboratorijskom mjerilu za točno definiranje većeg broja utjecajnih parametara na obradu vode, kao npr. različite temperature reakcije, koncentracije  $\text{TiO}_2$ , brzine miješanja, valne duljine i intenziteti ozračivanja uzoraka u slučaju korištenja umjetnih izvora UV zračenja, praćenje UV komponente zračenja Sunca na samom mjestu eksperimentiranja itd. te dati optimalnu kombinaciju za daljnje eksperimentiranje na pilot uređaju. U nastavku eksperimentiranja trebalo bi dati naglasak i na češće uzorkovanje i na dugotrajniji pokus, no tada bi trebalo preraditi i reaktor u smislu povećanja dimenzija, kako češće uzorkovanje ne bi bitno remetilo parametre sustava. [25].

Iako je CPC optimalan sustav za solarnu fotokatalizu, primjenjiv na svim geografskim širinama, treba dodatno optimirati FPCR sustave. FPCR su jednostavni otvoreni sustavi prikladni za područja s kontinentalnom klimom, te kada je isparavanje s površine zanemarivo u ukupnoj masi vode.

U daljnjem radu potrebno je provesti razgradnju onečišćivala u FPCR sustavu pod prirodnim sunčevim zračenjem, varirajući protok i sastav fotokatalitičkih filmova. Osim toga, potrebna je detaljna analiza mehanizama razgradnje onečišćivala, što uključuje detekciju i monitoring međuprodukata i produkata razgradnje primarnog spoja.

## 8 ZAKLJUČAK

U ovom radu obrađene su vrste reaktora za solarnu fotokatalizu s imobiliziranim  $\text{TiO}_2$ . Opisane su razne vrste reaktora s naglaskom na razlike između njih te odabir reaktora optimalne geometrije za solarnu fotokatalizu. Opisani reaktori razlikuju se prema emisiji i načinu raspršivanja svjetlosti odnosno zračenja te prema hidrodinamici i kinetici razgradnje onečišćivala u samom reaktoru.

Solarna fotokataliza je u novije vrijeme često istraživana metoda zbog efikasnosti u pročišćavanju otpadnih voda, ekonomske isplativosti te kao metoda pri kojoj se isključivo koristi Sunčeva energija čemu se pridaje visok značaj pri korištenju. Iako mnoga istraživanja u posljednjih desetak godina potvrđuju efikasnost solarne fotokatalize, ova je metoda još uvijek u fazi razrade te gotovo da i nema industrijske primjene. Zbog toga se sve veća pozornost pridaje dizajnu i optimiranju reaktora. Pregledom modela fotokatalitičke razgradnje, u ovom radu dolazimo do rezultata za odabir optimalnih reaktora za provedbu solarne fotokatalize. Kod pločastog kaskadnog reaktora FPCR-a sa paraboličnim reflektorima, dobiveni su rezultati modela razgradnje onečišćivala te su uspoređeni s eksperimentalno dobivenim vrijednostima, pokazali vrlo dobro slaganje. Takva optimalna izvedba FPCR-a omogućuje maksimalno iskorištenje Sunčevog zračenja jer se na taj način omogućuje ravnomjerno raspršivanje zračenja po površini katalizatora. Izvod modela razgradnje u FPCR-u omogućio je procjenu stvarnih konstanti brzine razgradnje ciljanih onečišćivala za daljnji dizajn CPC reaktora. Dizajniran je CPC reaktor optimalne geometrije manjeg kapaciteta kojim je umanjeno vrijeme potrebno za razgradnju onečišćivala u reaktoru pod utjecajem prirodnog Sunčevog zračenja.

Oba reaktora, FPCR i CPC mogu se koristiti za pročišćavanje i voda i zraka. Za procese u masi zraka potrebno je uvesti neznatne modifikacije u ispitivane sustave.

## ***POPIS LITERATURE***

- [1] Slivar, A. Napredni oksidacijski procesi obrade voda. Završni rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, FKIT. 2013.
- [2] Kondarides, D. I. Photocatalysis. Catalysis. 2005.
- [3] Herrmann, J. H. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, Volume 53, str. 115.-129. 1999.
- [4] Bratovčić, A. i sur. Fotokatalitički tretman industrijskih otpadnih voda pomoću titanijum dioksida. Poster. Tuzla: Univerzitet u Tuzli. 2015.
- [5] Despotović, V. Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini. Disertacija ur. Novi Sad: Univerzitet u Novom Sadu. 2014.
- [6] Ljubas, D. Mogućnost primjene magnetičnih fotokatalizatora u tehnologiji pripreme pitke vode. Disertacija ur. Zagreb: FSB. 2004.
- [7] Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A. & Ait-Icho, Y. Kinetic Modeling of the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Supported TiO<sub>2</sub>. Journal of Environmental Science and Engineering. 2010.
- [8] Ibadon, A. O., Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. Catalysts, str. 189.-218. 2013.
- [9] Kaan, C. C. i sur. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review. InTech. 2012.
- [10] Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Svezak 32, str. 33.-177. 2004.
- [11] Turchi, C. S., Ollis, D. F. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. Journal of Catalysis, Svezak 122, str. 178.-192. 1990.
- [12] Minero, C., Pelizzetti, E., Dolci, M., Marchesini, A. Photosensitized transformations of atrazine under simulated sunlight in aqueous humic and acid solutions. Chemosphere, Svezak 24, str. 1597.-1606. 1992.
- [13] Kovačić, T., Andričić, B. Kataliza. Split: Sveučilište u Splitu, KTF. 2010.
- [14] Herrmann, J.-M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Svezak 216, str. 85.-93. 2010.
- [15] Malato, S. i sur. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today, Svezak 147, str. 1.-59. 2009.

- [16] Evgenidou, E. i sur. Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, Svezak 124, str. 156.-162. 2007.
- [17] Jing, J. i sur. Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Svezak 351, str. 17.-28. 2011.
- [18] Mohazzabi, P., Mansoori, G. A. Why nanosystems and macroscopic System behave differently. *IJNN*, Svezak 1, str. 53.-60. 2005.
- [19] Jović, F., Tomašić, V. Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka. *Kem. Ind.*, 60(7-8), str. 378.-403. 2011.
- [20] Henderson, M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Surface Science Reports*, Svezak 66, str. 185.-297. 2011.
- [21] Majdanžić, L. *Solarni sustavi*. Zagreb: Graphis d.o.o.. 2010.
- [22] Matić, Z. *Sunčevo zračenje na području Republike Hrvatske, Priručnik za energetska korištenje Sunčevog zračenja*. Zagreb: Energetski institut Hrvoje Požar. 2007.
- [23] Cindrić, I. *Fotokataliza organskih tvari primjenom titanova (IV) oksida modificiranog bojilima i pigmentima*. Disertacija. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, FKIT. 2018.
- [24] Milanović Litre, L., Polić, L., Racar, M., Grčić, I. *Matematički opis fotokatalitičkih reaktora pri razgradnji onečišćivala u vodi. Izvještaj s kemijsko-inženjerskih vježbi*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, FKIT. 2014.
- [25] Ivanova, I. i sur. Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO<sub>2</sub> coated metal substrates. *Catalysis Today*, 209, str. 84.-90. 2013.
- [26] Adams, M. i sur. From Ideal Reactor Concepts to Reality: The Novel Drum Reactor for Photocatalytic Wastewater Treatment. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Volume 11, Issue 2, str. 621.-632. 2013.
- [27] Schwarze, M. i sur. Quantification of photocatalytic hydrogen evolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Issue 10, 2013.
- [28] Ehrampoush, M. H. i sur. Removal of methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and TiO<sub>2</sub>/UV-C photocatalytic process. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 8(1), str. 35.-40. 2010.
- [29] Grčić, I. i sur. Photocatalytic activity of synthesized titanate nanotubes and nanoribbons vs. commercial TiO<sub>2</sub> under artificial solar and visible irradiation using 17β-estradiol as model micropollutant. *Desalination and water treatment, Science and Engineering*, Volume 67, str. 300.-308. 2017.

- [30] Kinetic Modeling of VOC Photocatalytic Degradation Using a Process at Different Reactor Configurations and Scales. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Volume 14, Issue 1, str. 395.-405. 2015.
- [31] Coronado, J. M. i sur. Influence of Catalyst Properties and Reactor Configuration on the Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene Under Sunlight Irradiation. *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 130, Issue 4. 2008.
- [32] Ljubas, D. Tehnološka primjena Sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda. Magistarski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, FSB. 2000.
- [33] Raupp, G. B. i sur. Firstprinciples modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification. *Catal. Today* 69, str. 41.-49. 2001.
- [34] Chatterjee, D., Dasgupta, S. Review: Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photoch. Photobio. C* 6, str. 186.-205. 2005.
- [35] Gaya, U. I., Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photoch. Photobio. C* 9, str. 1.-12. 2008.
- [36] Verma, A., Prakash, N. T., Toor, A. P. An efficient TiO<sub>2</sub> coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies, *Chemosphere*, 109, str. 7.-13. 2014.
- [37] Lei, P. i sur. Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, str. 185.-194. 2012.
- [38] Souzanchi, S. i sur. Performance of an Annular Sieve-Plate Column photoreactor using immobilized TiO<sub>2</sub> on stainless steel support for phenol degradation. *Chemical Engineering Journal*, 223, str. 268.-276. 2013.
- [39] Tryba, B. Immobilization of TiO<sub>2</sub> and Fe–C–TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water. *Journal of Hazardous Materials*, 151, str. 623.-627. 2008.
- [40] Grčić, I. i sur. Purification of household greywater loaded with hair colorants by solar photocatalysis using TiO<sub>2</sub>-coated textile fibers coupled flocculation with chitosan. *Journal of Water Process Engineering* 5, str. 15.-27. 2015.
- [41] Khalilian, H. i sur. Immobilization of S, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation. *Solar Energy*, 112, str. 239.-245. 2015.



- [42] Sudrajat, H., Babel, S. A new, cost-effective solar photoactive system N-ZnO@polyester fabric for degradation of recalcitrant compound in a continuous flow reactor. *Materials Research Bulletin* 83, str. 369.-378. 2016
- [43] N.N. Rao i sur. Novel pebble bed photocatalytic reactor for solar treatment of textile wastewater. *Chemical Engineering Journal* 184, str. 90.-97. 2012.
- [44] Grčić, I. i sur. Predictive models for environmental pollutants degradation by solar photocatalysis in flat-plate reactors. *New Technologies in Water Sector-Conference Proceedings*. Zagreb: IWA the International Water Association, str. 317.-324. 2018.
- [45] Abdel-Maksoud, Y., Imam, E., Ramadan, A. TiO<sub>2</sub> Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization-Analytical Review. *Catalysts* 6 (9), 138. 2016.
- [46] Plataforma Solar de Almeria. Solar treatment of water facilities. Dostupno na: <http://www.psa.es/en/instalaciones/aguas.php>. Datum pristupa: 16.8.2018.
- [47] Grčić, I. Modeliranje fotokatalitičkog i sonokemijskog procesa za obradu otpadnih voda. Disertacija. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, FKIT. 2011.
- [48] Li Puma, G., Khor, J. N., Brucato, A. Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticides. *Environ. Sci. Technol.*, 38, str. 3737.-3745. 2004.
- [49] Li Puma, G., Brucato, A. Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models. *Catal. Today* 122, str. 78.–90. 2007.
- [50] Grčić, I., Li Puma, G. Six-flux absorption-scattering models for photocatalysis under wide-spectrum irradiation sources in annular and flat reactors using catalysts with different optical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, str. 222.-234. 2017.
- [51] H. L. Otalvaro-Marin, M. A. Mueses, F. Machuca-Martinez, Boundary layer of photon absorption applied to heterogeneous photocatalytic solar flat plate reactor design, *Int. J. Photoenergy*, Article ID 930439, 8 pages.
- [52] Colina-Marquez, J., Machuca-Martinez, F., Li Puma, G. Radiation Absorption and Optimization of Solar Photocatalytic Reactors for Environmental Applications. *Environ. Sci. Technol.* 44, str. 5112.–5120. 2010.
- [53] Ustaoglu, A. i sur. Evaluation of uniformity of solar illumination on the receiver of compound parabolic concentrator (CPC). *Solar Energy*, Volume 132, str. 150.-164. 2016.
- [54] Kocijan, V. Razgradnja mikroonečišćivala u vodi primjenom solarne fotokatalize u tankom sloju. Diplomski rad. Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet. 2018.

## **POPIS SLIKA**

Slika 1 Glavni procesi u nanočestici poluvodičkog materijala TiO <sub>2</sub> [4].....	3
Slika 2 Shematski prikaz Langmuir-Hinshelwoodovog mehanizma [13].....	6
Slika 3 Relativan položaj UV zračenja u elektromagnetskom spektru [21].....	10
Slika 4 Shematski prikaz i presjek laboratorijskog kotlastog reaktora [23].....	13
Slika 5 Vrste reaktora s obzirom na osvjetljavanje izvana [26, 27].....	14
Slika 6 Shematski prikaz zatvorenog cijevnog reaktora [28].....	15
Slika 7 Shematski prikaz i presjek laboratorijskog cijevnog reaktora [23].....	15
Slika 8 Shematski prikaz protočne ćelije [29].....	16
Slika 9 Shematski prikaz reaktora anularnog tipa (1-spremnik, 2-peristaltička pumpa, 3-magnetska mješalica, 4-razdjelnik protoka, 5-kiveta s fluorescentnom cijevi (simulacija Sunčevog spektra: 8 W i 24 W)) [24].....	17
Slika 10 Shematski prikaz presjeka reaktora anularnog tipa [30].....	17
Slika 11 Shematski prikaz pločastog reaktora (1-spremnik, 2-peristaltička pumpa, 3-reflektor s fluorescentnom žaruljom (simulacija Sunčevog spektra: 20 W)) [24].....	18
Slika 12 Shematski prikaz pločastog reaktora zatvorenog tipa za pročišćavanje onečišćenog zraka [31].....	18
Slika 13 Skica (reaktora) termostatirajuće posude (1-posuda od borosilikatnog stakla, 2-teflonska mješalica) [32].....	19
Slika 14 Skica eksperimentalnog sustava (1-reaktor s ispitivanim uzorkom, 2-keramička podloga, 3-termostatirajuća posuda s demineraliziranom vodom, 4-magnetska mješalica, 5-sustav crijeva za dovod i odvod vode za termostatiranje uzorka, 6-poklopac na termostatirajućoj posudi za smanjenje upada Sunčeva zračenja u termostatirajući sustav, 7-magnetski mješalica presvučen teflonom) [32].....	20
Slika 15 Sustav reaktora tijekom izvođenja eksperimenta [32].....	20
Slika 16 Shematski prikaz mogućih izvedbi fotokatalitičkih reaktora s obzirom na protok reakcijske smjese, položaj UV-lampe i smještaj katalizatora (A-tip reaktora s ravnom pločom, B-sačasti monolitni tip reaktora, C-cijevni (anularni) reaktor) [19].....	21
Slika 17 Shema fotoreaktora s TiO <sub>2</sub> imobiliziranim na metalne nosače [25].....	23
Slika 18 Shema fotoreaktora (a-okomiti presjek; b-horizontalni presjek) [38].....	24
Slika 19 Shema protočnog reaktora sa imobiliziranim fotokatalizatorom na pamučnom materijalu [39].....	25

Slika 20 Shematski prikaz reaktorskog sustava korištenog za pročišćavanje otpadne vode pomoću fotokatalizatora imobiliziranog na tkaninu (a-prednja strana; b-gornja strana; bočna strana) (1-most; 2-fotokatalizator imobiliziran na tkaninu; 3-držač; 4-spremnik; 5-pumpa; 6-crijevo za raspodjelu; 7-magnetska traka; 8-magnetska mješalica; 9-ravnalo za mjerenje razine vode) [40].....	25
Slika 21 Laboratorijski fotoreaktor s fiksnim slojem (1-čaha, 2-gumene cijevi, 3-peristaltička pumpa, 4-solarni prostor, 5-fotoreaktor s ogledalom, 6-lampa) [41] .....	26
Slika 22 Shematski prikaz pločastog reaktora za razgradnju onečišćivala pod utjecajem Sunčevog zračenja [42] .....	29
Slika 23 Prikaz pločastih reaktora s katalitičkim filmom na šljunku (a) i na tkanini od poliestera (b). [43] .....	29
Slika 24 Eksperimentalni sustav pločastog kaskadnog reaktora Geotehničkog fakulteta...	30
Slika 25 „CPC-SODIS“ reaktor [46] .....	31
Slika 26 CPC reaktor „FITOSOL“ [46] .....	32
Slika 27 Grafički prikaz postupka određivanja intrinzičnih kinetičkih parametara [48] ....	34
Slika 28 Rasap svjetlosti s čestice katalizatora prema SFM [49] .....	35
Slika 29 Geometrija anularnog reaktora (L-duljina izvora svjetlosti, m; R-polumjer, m; H-razina reakcijske smjese, m; $\eta_R$ -unutarnji promjer međuprostora, m; $\delta$ -debljina međuprostora, m; $\xi$ -radijalna koordinata u reakcijskom prostoru, m; z-aksijalna koordinata, m; r-radijalna koordinata, m) [40] .....	37
Slika 30 (a) Shematski prikaz raspodjele zračenja između linearnog izvora i površine pločastog reaktora; (b) razlika između cilindričnih i pravokutnih koordinata [50].....	38
Slika 31 Putanja reflektirane zrake unutar CPC-a [50] .....	46
Slika 32 Rezultat analize putanje reflektiranog zračenja za upadne kuteve 0, 5, 10, 15, 20 i 23° (a-f) [51].....	47
Slika 33 Shematski prikaz kaskadnog reaktora pločastog tipa (engl. Flat-plate cascade reactor, FPCR).....	49
Slika 34 Shematski prikaz izvora zračenja i putanje emitiranih zraka u odnosu na površinu katalizatora.....	50
Slika 35 Metodologija procjene intenziteta upadnog zračenja na površini katalitičkog filma ESSDE modelom.....	51
Slika 36 Modelom izračunati intenziteti upadnog UVA zračenja na površini fotokatalitičkog filma u ovisnosti o širini kaskade (T). Modelom dobivene vrijednosti uspoređene su s	

radiometrijskim mjerenjima. Prikazane vrijednosti odnose se na sredinu druge kaskade (H=25 cm) .....	52
Slika 37 Raspodjela izmjerenih intenziteta UVA i UVB dijela zračenja na površini fotokatalitičkog filma na drugoj kaskadi u odnosu na emisije sa izvora. Prvi postav izvora zračenja s 3 različite T5 žarulje (sve 80 W). .....	52
Slika 38 Kinetika fotokatalitičke razgradnje onečišćivala u FPCR-u pri navedenim uvjetima. Točke označavaju eksperimentalne podatke, a crte modelom predviđene vrijednosti. (C(0) za ENRO; SA, SDBS i E2 redom: 1, 28, 40 i 0,5 mg dm <sup>-3</sup> ).....	54
Slika 39 Rezultati CPC modela: vrijednosti e <sub>a</sub> u ovisnosti o radijusu cijevi reaktora u gornjem dijelu (točke) i donjem dijelu cijevi (crtice). .....	55
Slika 40 CPC reaktor u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta.....	55
Slika 41 Rezultat matematičkog modela za razgradnju onečišćivala u CPC-u.....	56

### ***POPIS TABLICA***

Tablica 1 Parametri SFM-a [24].....	41
Tablica 2 Procjenjene stvarne konstante brzina fotokatalitičke razgradnje za pojedina onečišćivala .....	53