

# Solarna fotokataliza i okoliš

---

**Kolenko, Marija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:937386>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-30**



*Repository / Repozitorij:*

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





**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

**MARIJA KOLENKO**

**SOLARNA FOTOKATALIZA I OKOLIŠ**

**ZAVRŠNI RAD**

**VARAŽDIN, 2019**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

SOLARNA FOTOKATALIZA I OKOLIŠ

KANDIDAT:  
MARIJA KOLENKO

MENTOR:  
Doc.dr.sc. IVANA GRČIĆ

VARAŽDIN, 2019



Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet



## ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: MARIJA KOLENKO

Matični broj: 2570 - 2015./2016.

### NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

SOLARNA FOTOKATALIZA I OKOLIŠ

Rad treba sadržati: 1. Uvod  
2. Obnovljivi izvori energije  
3. Fotokataliza  
4. Solarna fotokataliza  
5. Zaključak  
6. Literatura

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

Zadatak zadan: 12.03.2019.

Rok predaje: 05.07.2019.

Mentor:

Doc.dr.sc. Ivana Grčić



Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

## IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

Solarna fotokataliza i okoliš

(naslov završnog rada)

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

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

U Varaždinu, 3. srpnja 2019.

Marija Kolenko  
(Ime i prezime)

  
\_\_\_\_\_  
(Vlastoručni potpis)

**Sažetak rada:**

U ovom radu istražuje se potencijalna upotreba fotokatalitičke tehnologije uz pomoć sunca kao obnovljivog izvora energije. Ova tehnologija mogla bi biti jedno od rješenja za mnoge okolišne probleme s kojima se suočavamo u 21. stoljeću. Heterogena fotokataliza uz titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) smatra se interesantnom alternativnom metodom pročišćavanja voda i zraka, te je 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).  $\text{TiO}_2$  se pokazao kao najbolji fotokatalizator te se koristi u raznim izvedbama u pilot sustavima za pročišćavanje voda i zraka, čak i u uvjetima niskih intenziteta UV zračenja. Fotokataliza se pokazala kao zanimljiva tehnologija koja se može provoditi energetske gotovo ili potpuno neovisno, uz korištenje sunčevog zračenja kao izvora potrebnih kvanta zračenja ( $h\nu$ ) za inicijaciju katalitičkog ciklusa. Sunce, odnosno energija Sunca predstavlja izvor energije za razne primjene bez negativnih posljedica na okoliš te kao takva predstavlja važnu komponentu budućnosti održivog razvoja. Kroz ovaj rad, proučiti ćemo primjere implementacije solarne fotokatalize.

**Ključne riječi:** solarna energija, fotokataliza, obnovljivi izvori energije, titanijev dioksid

## Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	OBNOVLJIVI IZVORI ENERGIJE .....	2
2.1.	Energija Sunca .....	2
3.	FOTOKATALIZA.....	5
3.1.	Napredni oksidacijski procesi.....	6
3.2.	Primjeri homogene fotokatalize .....	8
3.3.	Primjeri heterogene fotokatalize .....	10
4.	SOLARNA FOTOKATALIZA .....	15
4.1.	Čimbenici koji utječu na solarnu fotokatalizu .....	15
4.2.	Primjena fotokatalize kod onečišćenja vode.....	17
4.2.1.	Solarna fotokataliza: Zelena tehnologija za dezinfekciju vode kontaminirane E. Coli bakterijom .....	18
4.2.2.	Implementacija novog modularnog postrojenja za detoksifikaciju agrootpadnih voda zagađenih neonikotinoidnim insekticidima na farmama solarnom fotokatalizom .....	20
4.2.3.	Procjena solarnog foto-Fentona, fotokataliza i H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> za uklanjanje spora fitopatogenih gljiva u sintetičkim i stvarnim urbanim otpadnim vodama .....	21
4.3.	Primjena fotokatalize kod onečišćenja zraka.....	23
4.3.1.	Trajni fotokatalitički tanki premazi za primjene na cesti.....	24
4.3.2.	Procjena fotokatalizatora na vidljivom svjetlu pomoću TiO <sub>2</sub> za dekontaminaciju zraka .....	25
4.3.3.	Uklanjanje stakleničkih plinova koji nisu CO <sub>2</sub> , putem velike atmosferske solarne fotokatalize.....	27
4.4.	Primjer rada pilot postrojenja .....	31
5.	ZAKLJUČAK .....	34
6.	LITERATURA.....	35



## 1. UVOD

Porastom populacije, povećavaju se i potrebe za energijom, a budući da se neobnovljivi izvori energije troše, alternativni izvori, kao što su solarna energija, energija vjetera, vode i geotermalna energija, dobivaju sve važniju ulogu. Poseban naglasak je na solarnu energiju koja se može pretvoriti u kemijsku energiju prirodnim, solarnim potpomognutim reakcijama. Trenutno svoje energetske potrebe pokrivamo uglavnom neobnovljivim izvorima energije, većinom fosilnim gorivima – ugljenom, naftom i prirodnim plinom. Ona su vrlo štetna za okoliš zbog ispuštanja velike količine ugljičnoga dioksida, zagađenja okoliša u obliku izlivanja nafte u more te zbog izazivanja smoga koji je vrlo štetan za zdravlje. Trenutno je možda najvažniji negativni efekt izgaranja fosilnih goriva globalno zatopljenje – možda najveći pothvat s kojim se ljudska rasa sreća u svojoj kratkoj povijesti.



Slika 1. Posljedice globalnog zatopljenja [1]

Fotokatalitička tehnologija bi u budućnosti mogla pružiti rješenja za većinu modernih problema kao što su iscrpljivanje i zaliha neobnovljivih izvora energije, progresivno onečišćenje prirodnih resursa i globalno zatopljenje. [2]

## 2. OBNOVLJIVI IZVORI ENERGIJE

Obnovljivi izvori energije su izvori energije koji prirodno obnavljaju te se mogu iskorištavati bez iscrpljivanja. Obnovljivi izvori energije su sunce, vjetar, valovi, hidrotermalna voda i hidroenergija. Korištenjem obnovljivih izvora energije ne zagađujemo okoliš. Mnoge države u okviru svojih energetske politike potiču implementiranje obnovljivih izvora energije.

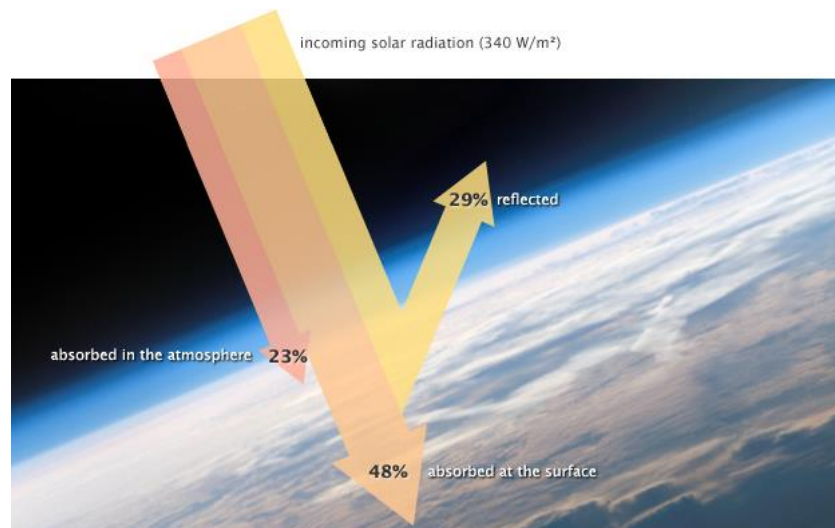


Slika 2. Obnovljivi izvori energije [3]

Od davnina ljudi iskorištavaju energiju Sunca, a tehnologije se neprestano razvijaju i otvaraju potencijalna rješenja za ekološke probleme.

### 2.1. Energija Sunca

Samo mali dio energije koju Sunce emitira u svemir dopire do Zemljine površine, jedan dio u 2 milijarde. Prosječna dnevna insolacija iznosi  $21.6 \text{ MJ/m}^2$ . Svaki dan dovoljno energije dopire do Sjedinjenih Američkih Država da je moguće opskrbljivati nacionalne energetske potrebe godinu i pol. Postavlja se pitanje: Kamo ide sva ta energija? Na slici 3. je prikazana raspodjela dolaznog sunčevog zračenja na Zemlju. Oko 23 % je absorbirano u atmosferi, oko 48 % na površini Zemlje i oko 29 % je reflektirano natrag u svemir. Oko polovice sunčevog zračenja apsorbira Zemljina površina i na taj način se zagrijava. Prosječni atmosferski uvjeti (npr. oblaci) umanjuju sunčevo zračenje.



Slika 3. Dolazno sunčevo zračenje [4]

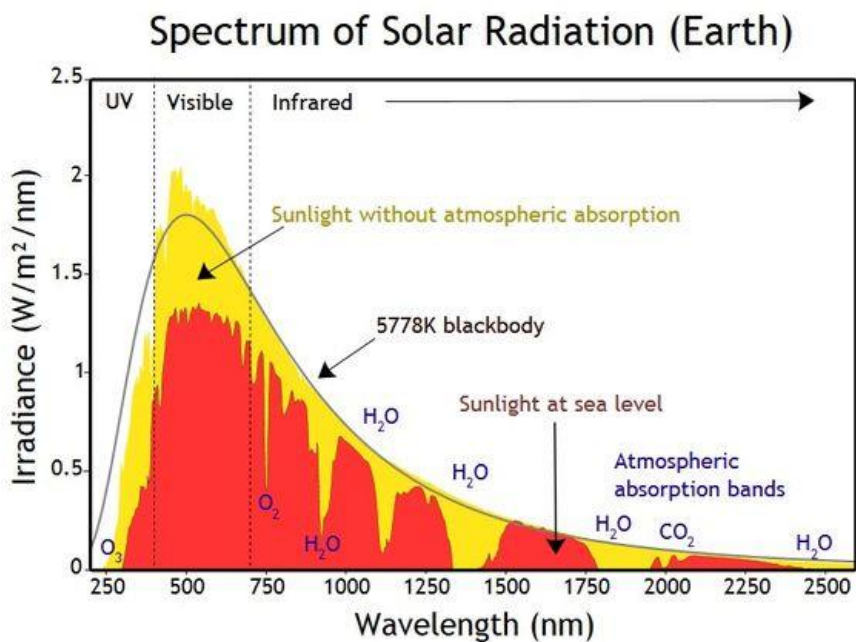
Uporaba solarne energije: [2]

U ovom kontekstu, pod nazivom „*solarna energija*“ smatra se energija prikupljena od sunčeva svjetla. Solarna energija može biti primijenjena na mnogo načina, uključujući sljedeće:

1. Proizvodnja električne energije uporabom fotovoltaičnih solarnih ćelija
2. Proizvodnja vodika uporabom fotoelektrokemijskih ćelija
3. Proizvodnja električne energije uporabom koncentrirane solarne energije
4. Proizvodnja električne energije zagrijavanjem uhvaćenog zraka koji okreće turbine u solarnom tornju
5. Zagrijavanje zgrada, direktno kroz konstrukciju pasivne solarne zgrade
6. Zagrijavanje prehrambenih proizvoda uz pomoć solarnih pećnica
7. Zagrijavanje vode ili zraka za kućanstva zbog tople vode i topline prostora pomoću solarno toplinskih panela
8. Zagrijavanje i hlađenje zraka kroz uporabu solarnih kamina
9. Proizvodnja električne energije u geosinkronoj orbiti pomoću solarnih satelita
10. Solarne klimatizacijske jedinice
11. Rasvjeta



Slika 4. Iskorištavanje solarne energije pomoću solarnih kolektora [5]



Slika 5. Spektar solarnog zračenja [6]

Sunce zrači energiju u širokom rasponu valnih duljina, a većina njih je nevidljiva ljudskom oku. Kraća valna duljina znači i veći potencijal štete zbog energičnije radijacije. Ultraljubičasto zračenje je dio elektromagnetskog spektra s valnom duljinom između 10 i 400 nm. To je kraće od vidljivog svjetla.

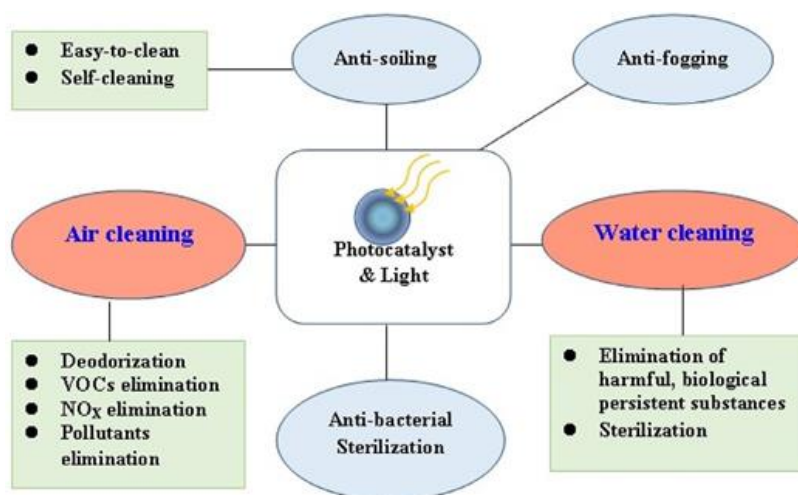
### 3. FOTOKATALIZA

Pojam „fotokataliza“ uveden je 1930. godine, a predstavlja proces koji koristi svjetlo za aktiviranje tvari (fotokatalizatora ili kemijskih vrsta koje djeluju kao fotokatalizatori).

Postoje dvije vrste fotokatalize:

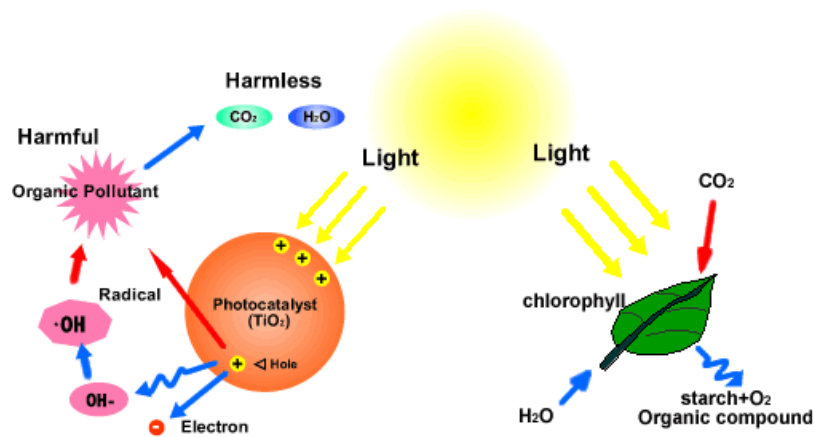
- Homogena fotokataliza – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizator i reaktanti u istoj fazi ( npr. vodene otopine)
- Heterogena fotokataliza – tip fotokatalize u kojoj je fotokatalizator u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi ( npr. kruti katalizator dispergirani u struji zraka ili vode)

U heterogenoj fotokatalizi, fotokatalizator je po prirodi poluvodič koji može modificirati brzinu kemijske reakcije apsorpcijom fotona, a pritom se sam ne mijenja. Najpoznatiji fotokatalizator je  $\text{TiO}_2$  zbog ekonomičnosti, kemijske stabilnosti, reaktivnosti i niske toksičnosti.



Slika 6. Neke od komercijalnih upotreba fotokatalize [7]

Primjena fotokatalitičkog tretmana uključuje uništavanje mikroorganizama, samočišćenje, pročišćavanje zraka, tretman vode, protiv zamagljivanja stakla (zbog hidrofilnih svojstva materijala) te uklanjanje neugodnih mirisa.



Slika 7. Primjer klorofila kao prirodnog katalizatora [8]

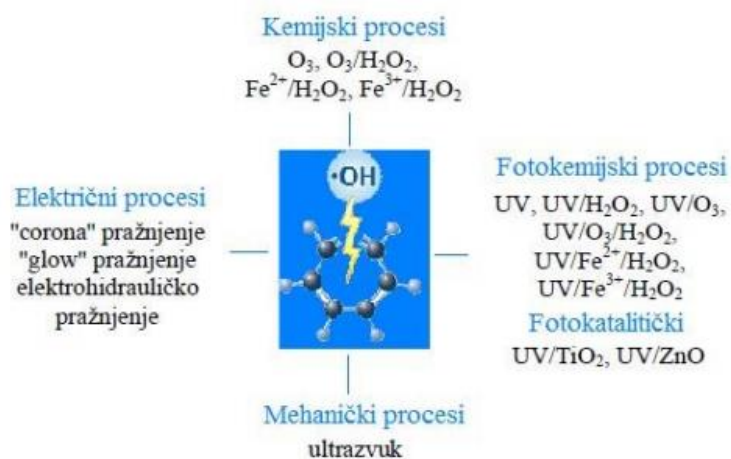
Biljka apsorbira fotone svjetlosti kroz zelenu tvar nazvanu klorofil. Klorofil biljaka se ponaša kao prirodni fotokatalizator. On hvata svjetlost da pretvori ugljikov dioksid i vodu u kisik i glukozu. [8]

### 3.1. Napredni oksidacijski procesi

Fotokataliza i fotoliza se svrstavaju u Napredne oksidacijske procese (engl. Advanced oxidation processes – AOPs). To su procesi kojima nastaju hidroksilni radikali (OH·) koji razgrađuju sve organske spojeve u procesu mineralizacije do vode, ugljikovog dioksida i mineralnih soli.

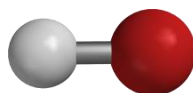
Prednosti naprednih oksidacijskih procesa su malo ili gotovo nikakvo nastajanje sekundarnog otpada prilikom razgradnje onečišćivala u otpadnim vodama, vrlo visok redoks hidroksilnih radikala dok su nedostaci visoka cijena i posebni zahtjevi s obzirom na sigurnost zbog upotrebe vrlo reaktivnih kemikalija (npr. ozon, O<sub>3</sub>) te jakih izvora energije (npr. UV lampe). Najčešće se primjenjuju u industrijskim i komunalnim otpadnim vodama, podzemnim i površinskim vodama, za hlapive organske spojeve (eng. Volatile Organic Compound - VOC) itd.





Slika 8. Tipovi naprednih oksidacijskih procesa prema načinu nastajanja hidroksilnih iona [9]

Ovim procesima uspješno se provodi razgradnja biološki toksičnih te različitih postojanih organskih onečišćivala, kao što su aromatski spojevi, pesticidi te hlapivi organski spojevi. Napredni oksidacijski procesi predstavljaju alternativu tradicionalnim metodama obrade otpadnih voda. Raznovrsnost naprednih oksidacijskih procesa je dodatno naglašena činjenicom da je stvaranje  $\cdot OH$  radikala omogućeno različitim mehanizmima, proširujući mogućnosti upotrebe same tehnologije.

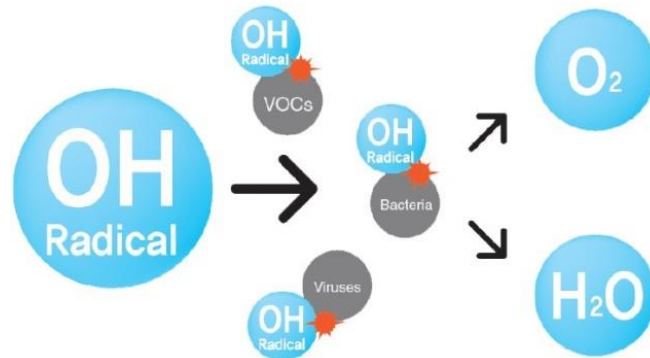


Slika 9. Hidroksilni radikal [10]

Podjela naprednih oksidacijskih procesa prema nastajanju  $\cdot OH$  radikala:

- Kemijski procesi – Fentonovi i Fentonu slični procesi te procesi koji se zasnivaju na primjeni ozona
- Električni procesi – hidroksilni radikali nastaju in situ pod djelovanjem električne energije

- Mehanički procesi – hidroksilni radikali nastaju in situ pod djelovanjem mehaničke energije
- Energija zračenja (fotokemijski i fotokatalitički) – provode se uz UV ili sunčevo zračenje, jake oksidanse i/ili fotokatalizatora (npr. TiO<sub>2</sub>)



Slika 10. Djelovanje hidroksilnog radikala [11]

### 3.2. Primjeri homogene fotokatalize

U homogenoj fotokatalizi, reaktanti i fotokatalizatori su u istoj fazi. [12]

Najčešće korišteni homogeni fotokatalizatori uključuju ozon i foto-Fenton sustave (Fe<sup>+</sup> i Fe<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). [12]

Mehanizam proizvodnje hidroksilnog radikala ozonom može slijediti dva puta. [12]





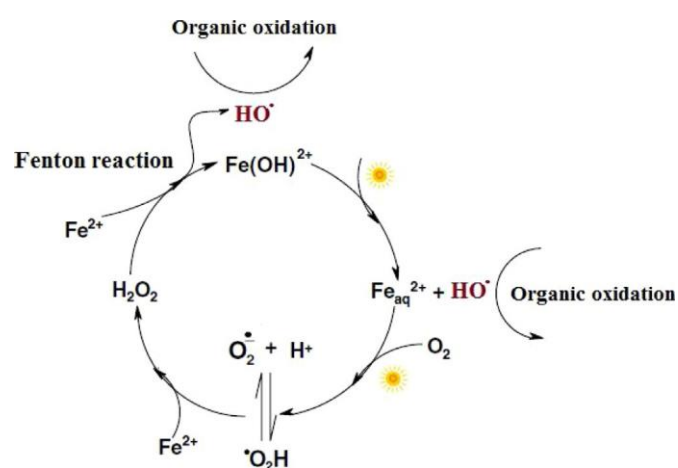
Fenton sistem proizvodi hidroksidne radikale slično, prikazano sljedećim mehanizmom:  
[13]



Na učinkovitost procesa Fenton tipa utječe nekoliko radnih parametara kao što su koncentracija vodikovog peroksida, pH i intenzitet UV zračenja.

Glavna prednost ovog procesa je sposobnost korištenja sunčeve svjetlosti s osjetljivošću na svjetlo do 450 nm, čime se izbjegavaju visoki troškovi UV svjetiljki i električne energije.

Ove reakcije su se pokazale učinkovitijima od druge fotokatalize, ali nedostaci postupka su niske pH vrijednosti koje su potrebne, jer se željezo taloži pri višim pH vrijednostima i činjenici da željezo treba ukloniti nakon obrade.



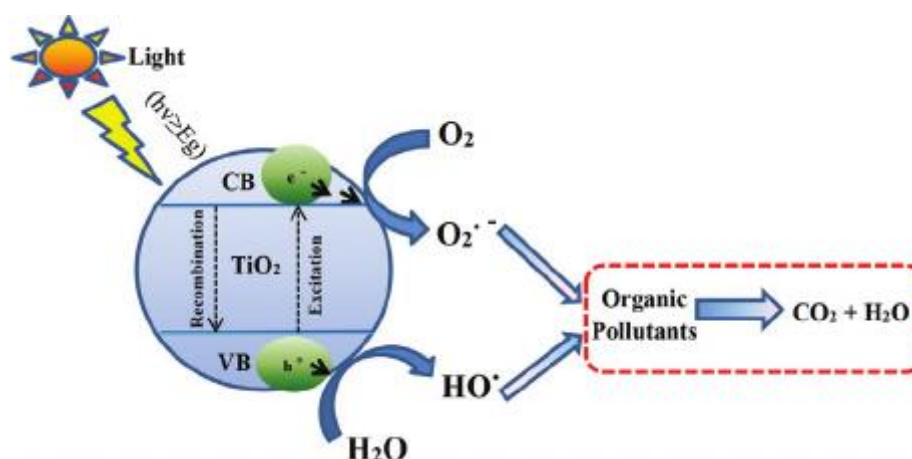
Slika 11. Shema homogene fotokatalize [2]



Hidratizirani željezni ioni ( $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ) foto-reduciraju se u ione željeza u kiselim vodenim otopinama u prisutnosti sunčevog zračenja s valnim duljinama kraćim od 580 nm, što dovodi do stvaranja hidroksilnih radikala ( $\text{HO}^\bullet$ ). [2] Željezovi ioni ponovno oksidiraju s vodikovim peroksidom ili molekularnim kisikom, stvarajući dodatne reaktivne radikale, kao što su hidroksilni i hidroperoksilni radikali. Ti radikali odmah oksidiraju organske spojeve pretvarajući ih u ugljični dioksid i vodu. [2]

### 3.3. Primjeri heterogene fotokatalize

Kod heterogene fotokatalize, reaktanti i fotokatalizatori se nalaze u različitoj fazi.



Slika 12. Mehanizam fotokatalize [14]

U heterogenoj fotokatalizi, najznačajnije fotoreakcije počinju kada se uslijed apsorpcije zračenja (fotona) elektroni izbacuju iz valentne u vodljivu vrpću, ostavljajući prazninu u kristalnoj rešetci, što se naziva stvaranjem parova elektron-šupljina (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). [7] Potom se odvijaju redoks reakcije na površini čestice fotokatalizatora s adsorbiranim molekulama vode i stvara se slobodni radikal u reakcijskom sustavu. [7] Najaktivniji radikal je hidroksilni radikal, •OH. [7]

Općenito, fotoni dovoljne energije imaju sposobnost razaranja kemijskih veza što se naziva fotoliza. Na primjer, obojeni predmeti blijede ili gube boju kada su ostavljeni na suncu, zbog kidanja veza dijelova molekula bojila, kromofora, koji su zaslužni za

obojenost određenog predmeta. Fotolitičkim cijepanjem kemijskih veza nastaju slobodni radikali. Slobodni radikal je molekula, atom ili ion koji treba elektron. Slobodni radikali će uzimati elektrone iz drugih molekula ili atoma i to započinje kemijskim reakcijama. Obično se procesi fotolize i fotokatalize simultano odvijaju prilikom pročišćavanja vode i zraka.

Heterogena fotokataliza je disciplina koja uključuje širok spektar reakcija: blage ili totalne oksidacije, dehidrogenacije, prijenos vodika, izmjene izotopa  $^{18}\text{O}_2$ – $^{16}\text{O}_2$  i deuterija-alkana, taloženja metala, detoksikacije vode, uklanjanja plinovitih onečišćujućih tvari itd.

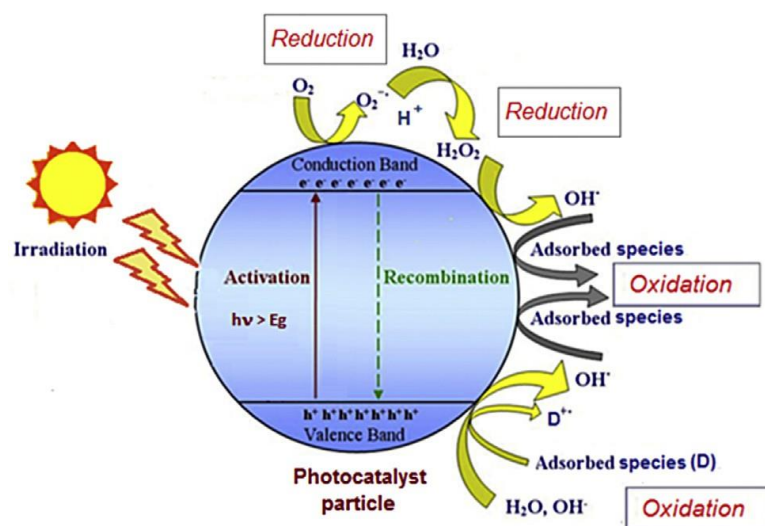
Najčešći heterogeni fotokatalizatori su oksidi i poluvodiči prijelaznih metala, koji imaju jedinstvene karakteristike. Za razliku od metala koji imaju kontinuum elektroničkih stanja, poluvodiči posjeduju područje prazne energije gdje nema raspoloživih energetskih razina za promicanje rekombinacije elektrona. Prazno područje, koje se proteže od vrha ispunjenog valentnog pojasa do dna praznog provodnog pojasa, naziva se pojasnom pukotinom.[15] Kada poluprovodnik apsorbira foton s energijom jednakom ili većom od raskoraka materijala, elektron se pobuđuje iz valentnog pojasa u provodni pojas, stvarajući pozitivnu rupu u valentnom pojasu. Takav fotogenerirani par elektron-rupa naziva se eksciton. Uzbuđeni elektron i rupa mogu rekombinirati i osloboditi energiju dobivenu iz pobude elektrona kao topline. Eksitonska rekombinacija je nepoželjna i više razine dovode do neučinkovitog fotokatalizatora. Iz tog razloga naponi za razvoj funkcionalnih fotokatalizatora često naglašavaju produženje vijeka trajanja ekscitona, poboljšavajući odvajanje elektron-rupa koristeći različite pristupe koji se često oslanjaju na strukturne značajke kao što su faze hetero-spojeva (npr. Anatazno-rutilna sučelja), nanočestice plemenitih metala itd. [16] Krajnji cilj dizajna fotokatalizatora je olakšati reakcije između pobuđenih elektrona s oksidansima kako bi se proizveli smanjeni produkti, i/ili reakcije između generiranih rupa s reduktantima kako bi se proizveli oksidirani produkti. Zbog stvaranja pozitivnih rupa i elektrona, na površini poluvodiča odvijaju se oksidacijsko-redukcijske reakcije. U oksidacijskoj reakciji pozitivne rupe reagiraju s vlagom koja se nalazi na površini i proizvode hidroksilni radikal.



Oksidacijske reakcije zbog fotokatalitičkog učinka:



Redukcijske reakcije zbog fotokatalitičkog učinka:



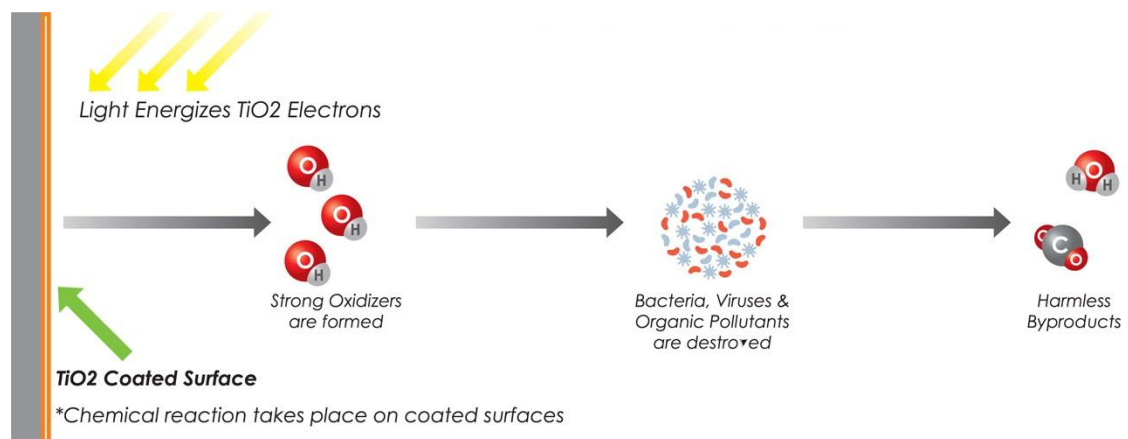
Slika 13. Prikaz osnovnog mehanizma heterogenog solarnog fotokatalitičkog procesa

[2]

Heterogena kataliza ima katalizator u različitoj fazi od reaktanata, može koristiti širok raspon poluvodiča (npr.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  itd.) i ima uski raspon apsorpcije i široki pojas. Fotokatalitička aktivnost ovisi o sposobnosti katalizatora da stvori parove elektron-rupa, koji stvaraju slobodne radikale (npr. hidroksilne radikale) koji mogu proći sekundarne reakcije.

U homogenoj katalizi reaktanti i fotokatalizatori postoje u istoj fazi te je fotokatalizator također potreban kao apsorber svjetlosti. Oni su viši od heterogenog fotokatalizatora u aktivnosti, ali pokazuju manju robusnost. Molekularni katalizatori pomažu u smanjenju  $\text{CO}_2$  smanjenjem prekomjernog potencijala stabiliziranjem intermedijera između linearnog  $\text{CO}_2$  i namjeravanog proizvoda.

Heterogena fotokataliza privukla je veliki interes posljednjih godina u zaštiti okoliša kao metoda tzv. samočišćenja površina (engl. self-cleaning of surfaces) te zbog potencijalne upotrebe u medicini i u pretvorbi energije. Važna primjena je dekontaminacija onečišćujućih tvari iz voda.  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator je vrlo učinkoviti katalitički materijal za razgradnju različitih organskih i anorganskih spojeva, a krajnji produkti fotokatalitičke razgradnje su ugljikov dioksid i voda.



Slika 14. Primjer fotokatalitičke reakcije na površini prekrivenoj titanijevim dioksidom [17]

Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na  $\text{TiO}_2$  prvenstveno zbog njegove kemijske i toplinske stabilnosti te dobrih mehaničkih svojstava, a ostaje stabilan i aktivan nakon nekoliko ponovljenih katalitičkih ciklusa. Osim toga,  $\text{TiO}_2$  je relativno jeftin, nije otrovan i može se aktivirati djelovanjem Sunčevog zračenja. Primjenom poluvodičkih katalizatora uspješno se uklanja široki spektar onečišćivala

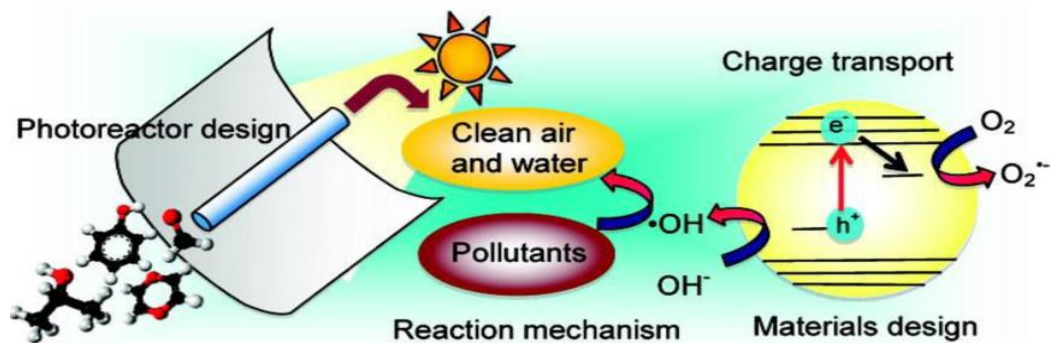
kao što su alkani, fenoli, alifatski alkoholi i karboksilne kiseline većih molekulskih masa, bojila, pesticidi, jednostavni aromati, surfaktanti i dr.



Slika 15. Titanijev dioksid – prah [18]

Neke od prednosti heterogene fotokatalize u odnosu na ostale napredne oksidacijske procese su:

- nisu nužno potrebni dodatni inicijatori za stvaranje radikala (kao npr.  $H_2O_2$ )
- fotokatalizator se najčešće može ponovo koristiti (osim onih koji pate od problema tzv. anodne fotokorozije, npr.  $ZnO$ )
- prirodno zračenje se može koristiti kao izvor svjetla za aktivaciju fotokatalizatora



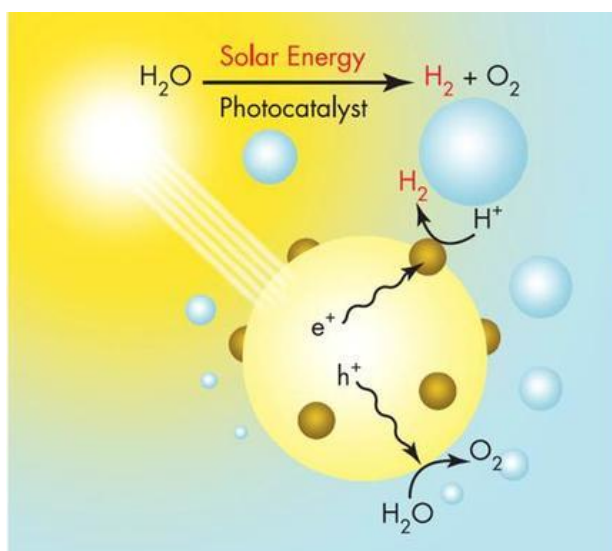
Slika 16. Primjer heterogene solarne fotokatalize [19]

## 4. SOLARNA FOTOKATALIZA

Solarna fotokataliza predstavlja alternativni proces u kojemu se kao izvor zračenja koristi Sunce da bi se postigle željene kemijske i fotokemijske reakcije.

Solarna fotokatalitička tehnologija pokazala se učinkovita za: [2]

1. Tretiranje podzemnih voda, pitke vode, industrijskih otpadnih voda i onečišćenje zraka i tla
2. Dezinfekciju vode
3. Industrijsku proizvodnju finih kemikalija



Slika 17. Solarna fotokataliza [20]

### 4.1. Čimbenici koji utječu na solarnu fotokatalizu

Čimbenici koji utječu na solarnu fotokatalizu:

- pH otopine – otopina mora biti kisela kako bi  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator bio efikasan, no prevelika koncentracija vodikovih iona može smanjiti brzinu kemijske reakcije.

- Temperatura – najveća učinkovitost razgradnje organskog otpada fotokatalizatorom je između 20 i 80 ° C. Kada temperatura raste iznad 80 ° C, približavajući se točki vrenja vode, egzotermna adsorpcija reaktanata je nepoželjna i to teži da postane korak ograničavanja brzine.
- Koncentracija kisika - koncentracija kisika ima temeljnu ulogu u fotokatalitičkim reakcijama jer reagira s fotogeneriranim elektronima formirajući radikalno oksidirajuće vrste i pomaže u sprječavanju brze rekombinacije. [2]
- Sunčeva ozračenost i vremenski uvjeti - stope solarne fotokatalitičke reakcije rastu s povećanjem solarnog zračenja, a ukupan broj fotona dobivenih fotoreaktorom može se izračunati mjerenjem i integriranjem solarnog zračenja oko zidova reaktora. U vremenskim uvjetima koji se ne mogu kontrolirati i niski intenziteti sunca, kvantna ovisnost o prinosu zračenja ne može se izračunati. [2]
- Količina fotokatalizatora - direktno je proporcionalna razgradnji, međutim, nakon određene količine dolazi do zasićenja, pri čemu dolazi do pada efikasnosti katalizatora.
- Veličina i struktura fotokatalizatora - brzina reakcije kod fotokatalizatora ovisi o pokrivenosti toga katalizatora zračenjem, tako da treba osigurati da zračenje pokriva što veću površinu.
- Koncentracija i vrsta onečišćivala – prevelike koncentracije dovode do zasićenja površine TiO<sub>2</sub>, što dovodi do smanjenje efikasnosti.
- Anorganski ioni – smanjuje efikasnost ako se adsorbiraju na površinu fotokatalizatora



## 4.2. Primjena fotokatalize kod onečišćenja vode

Onečišćenje voda (eng. Water pollution) je zagađenje vodenih površina ( rijeka, jezera, površinskih i podzemnih voda), a javlja se kad se onečišćujuća tvar direktno ili indirektno ispušta u vodu bez adekvatnog tretmana da se suzbije štetno djelovanje. Ostavlja posljedice na biljni i životinjski svijet te na sam ekosustav. Glavni zagađivači su otpadne vode, a šteta se može suzbiti sustavima za obradu voda.

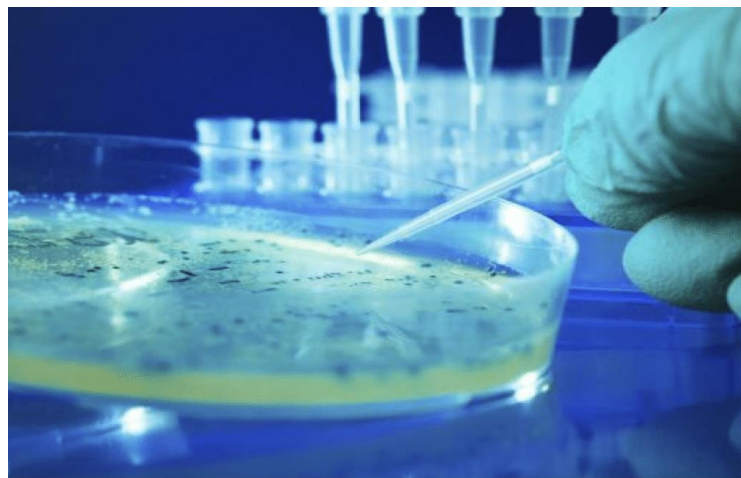


Slika 18. Onečišćenje vode [21]

Zbog neselektivnog napada hidroksilnih radikala koji nastaju u  $\text{TiO}_2$  fotokatalitičkom procesu, može se razgraditi veliki broj organskih spojeva i oksidirati razne anorganske anione. Široki spektar aniona (kao što su nitrati, sulfati, sulfiti ili cijanidi) može se vrlo lako oksidirati do bezopasnih ili manje toksičnih oblika. Elementi kao što su dušik, sumpor i fosfor (N, S, i P) podliježu oksidaciji sve do njihovog maksimalnog oksidacijskog stanja. Metali pronađeni u industrijskim, podzemnim i površinskim vodama predstavljaju ozbiljan problem. Njihova toksičnost ovisi o valentnom stanju. Poznato je da  $\text{TiO}_2$  fotokataliza prevodi toksične metale u njihove manje toksične ili netoksične oblike. Nadalje,  $\text{TiO}_2$  fotokataliza ima snažan dezinfekcijski učinak na mikroorganizme. Zbog povećane uporabe antibiotika i otpornijih mikroorganizama uočena je potreba za razvojem alternativnih dezinfekcijskih sustava. Hidroksilni

radikali uništavaju patogene mikroorganizme. Također, dokazana je visoka sposobnost razgradnje i detoksikacije bioloških toksina, posebice cijanobakterijskih toksina u izvorima pitke vode pomoću  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora.

#### 4.2.1. Solarna fotokataliza: Zelena tehnologija za dezinfekciju vode kontaminirane E. Coli bakterijom



Slika 19. E. Coli [22]

Fotokatalitička i fotolitička dezinfekcija Escherichia coli u vodi, proučavana je na prirodnoj sunčevoj svjetlosti korištenjem različitih tipova fotokatalizatora ( $\text{TiO}_2$ , tip P-25, PC500, Ruana i  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) u različitim koncentracijama. [23] Rezultatu su bili potpuna inaktivacija koja je varirala s intenzitetom sunčeve svjetlosti. U međuvremenu, tamni kontrolni uzorci u laboratoriju (temperaturna konstanta na  $25^\circ\text{C}$ ) ostali su na konstantnoj koncentraciji, a tamni uzorci izvan laboratorija pokazali su smanjenje zbog blagog solarnog grijanja tijekom pokusa. [23]

Dodavanje bilo koje vrste fotokatalizatora vodi, ubrzava bakteriostatično djelovanje Sunčevog zračenja i dovodi do potpune dezinfekcije (do granice detekcije). Efikasnost fotokatalitičke dezinfekcije nije povećana povećanjem koncentracije katalizatora iznad  $0,5 \text{ g / L}$  za P-25, PC500 i  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , gdje je oko  $10^6 \text{ CFU / mL}$  potpuno inaktivirano unutar 5 min, 30 min i više od 150 min Sunčeve izloženosti pod vedrim nebom. [23]

Kada je koncentracija povećana na 1g/L došlo je do neznatnog smanjenja ukupnog vremena inaktivacije.



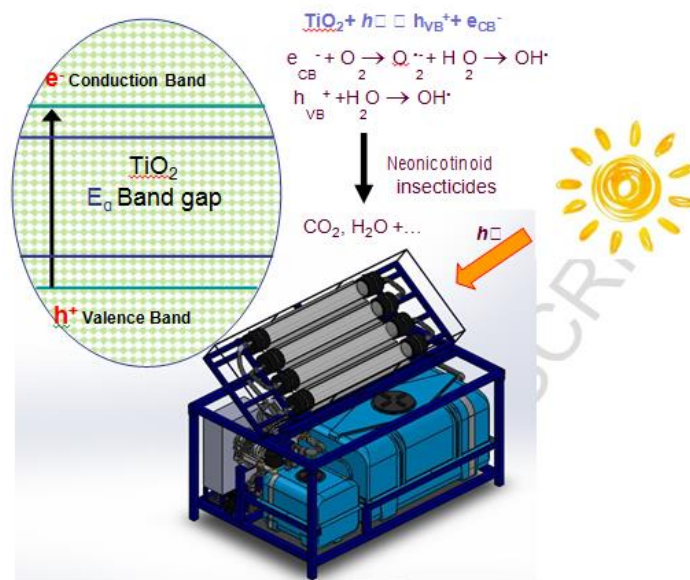
Slika 20. Fotokatalitička postava za inaktivaciju E. coli.[23]

Glavni čimbenici mikrobne dekontaminacije pomoću sunčeve svjetlosti su UVA fotoni i grijanje zbog IR spektra. Međutim, primijetili smo da je UV-solarni baktericidni učinak (bez fotokatalizatora) mnogo važniji od solarnog blagog zagrijavanja.[23] Dakako, doza UV-a igra bitnu ulogu kao što se može uočiti kroz cijeli eksperiment. Dodavanje bilo koje vrste fotokatalizatora poput TiO<sub>2</sub> P-25, PC500, Ruana, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> u vodu ubrzalo je baktericidno djelovanje Sunčevog zračenja. [23] Vrijeme ozračivanja potrebno za potpuno dezinfekciju vode ovisi o vrsti i koncentraciji katalizatora.[23]

Tijekom fotokatalitičkih procesa solarne dezinfekcije u ovom radu, uočeno je oslobađanje kalija i stvaranje amonijaka u različitim koncentracijama ovisno o korištenom katalizatoru, ali ne i njihovoj učinkovitosti za dezinfekciju vode.[23] Detekcija tih dvaju kationa u prisutnosti fotokatalizatora ukazuje da dolazi do oštećenja membrane. [23]

#### 4.2.2. Implementacija novog modularnog postrojenja za detoksifikaciju agrootpadnih voda zagađenih neonikotinoidnim insekticidima na farmama solarnom fotokatalizom

Na usjevima se obično, kao posljedica fitosanitarnog tretmana, generira agrootpadna voda koja sadrži ostatke pesticida i ostatke od ispiranja strojeva za obradu. Ti ostaci mogu postati opasni za zdravlje, stoga su razvijena tri pilot-postrojenja smještena na različitim farmama koja se koriste za detoksikaciju otpadnih voda koja sadrži četiri neonikotinoidna insekticida (tiametoksam, imidakloprid, acetamiprid i tiakloprid) putem heterogene fotokatalize ( $\text{TiO}_2$  u tandemu s  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) i prirodne sunčeve svjetlosti. [24] Prethodno je opterećenje katalizatora ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) i koncentracija oksidanta ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) optimizirano na laboratorijskoj skali pomoću fotoreaktora. [24] Razlike uočene za svaki insekticid u istom uzgajalištu mogu biti posljedica ukupne početne koncentracije onečišćujućih tvari zbog drugih pesticida (ne-neonikotinoidnih insekticida) koji se koriste na farmama i različitih fizikalno-kemijskih svojstava vode koja se koristi za punjenje i pranje opreme. Dobiveni rezultati pokazali su isplativu alternativu za degradaciju ostataka insekticida neonikotinoida koji se nalaze u tim agrootpadnim vodama s inovativnim i energetski učinkovitim objektom smještenim na farmama. [24]



Slika 21. Shema eksperimenta [24]



Preliminarni eksperimenti provedeni su u laboratorijskim uvjetima korištenjem opisanog fotoreaktora za procjenu utjecaja koncentracija  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  na konstantu brzine ispitivanih pesticida.[24] Kao rezultat, brzina razgradnje bila je značajno ( $p < 0,05$ ) povećana dodavanjem  $\text{TiO}_2$  (0-300 mg L<sup>-1</sup>) i  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0-300 mg L<sup>-1</sup>). [24] Uočeno je da visoke koncentracije  $\text{TiO}_2$  (suspenzije) smanjuju fotokatalitičku aktivnost zbog raspršenja svjetlosti i učinaka screeninga.

Dodatak akceptora elektrona, takav persulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) povećava fotokatalitičku aktivnost izbjegavanjem  $e^- / h^+$  rekombinacije [24]. Persulfat također može generirati sulfatne radikale i hidroksilne radikale koji povećavaju konstantu brzine inaktivacije pesticida.

#### 4.2.3. Procjena solarnog foto-Fentona, fotokataliza i $\text{H}_2\text{O}_2$ za uklanjanje spora fitopatogenih gljiva u sintetičkim i stvarnim urbanim otpadnim vodama



Slika 22. Otpadne vode [25]

Nedostatak svježe vode glavni je problem zaštite okoliša, a pravilno tretirana otpadna voda može biti alternativni obnovljivi izvor vode, posebno za poljoprivredu kao krajnju točku korištenja. [26] Da bi se otpadne vode mogle ponovno upotrijebiti moraju se obraditi u skladu s kemijskim i biološkim standardima kvalitete, koji ovise o konačnoj upotrebi i zakonskim propisima. Pokazalo se da su napredni procesi oksidacije (AOP) vrlo učinkoviti u smanjenju opterećenja patogena u kontaminiranoj vodi. [26] Ova studija predstavlja eksperimentalnu procjenu nekoliko solarnih AOP-a, tj. Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) pri niskoj koncentraciji reagensa, heterogenu fotokatalizu ( $\text{TiO}_2$ ) i obradbu

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> za uklanjanje spora *Fusarium* sp., svjetski fitopatogen. [26] Eksperimentalni rad proveden je u pilot solarnom fotoreaktoru s kombiniranim paraboličnim kolektorom (CPC). [26] Dezinfekcija spora *Fusarium* solani svim tretmanima bila je izvrsna u destiliranoj vodi, u simuliranom efluentu komunalnih otpadnih voda (SMWWE) i u stvarnim učincima komunalnih otpadnih voda (RMWWE). [26] Stope inaktivacije varirale su ovisno o matrici vode, a dezinfekcija je bila najbrža u destiliranoj vodi, a zatim SMWWE i RMWWE. [26] Najbolji stupanj inaktivacije *F. solani* bio je s foto-Fenton tretmanom (10/20 mg / L Fe<sub>2</sub> + / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pri pH 3, zatim s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Solar (10 mg / L) i konačno je TiO<sub>2</sub> / Solar bio najsporiji. [26] Iz ovih rezultata može se zaključiti važnost solarnih AOP-ova i tehnologije CPC reaktora kao dobru opciju za uklanjanje patogena.



Slika 23. Korišteni CPC foto- reaktor [26]

Naši rezultati pokazuju da primjena solarnih AOP-ova za dezinfekciju vode i daljnju ponovnu uporabu u poljoprivredi može biti djelotvorna praksa. [26]

U svim slučajevima (sintetički i stvarni), liječenje je trajalo manje od tri sata. [26]

Ova tehnologija je obećavajuća opcija za dezinfekciju otpadnih voda u prisustvu otpornih mikroorganizama u vodi.

### 4.3. Primjena fotokatalize kod onečišćenja zraka

Onečišćenje zraka (eng. Air pollution) je ispuštanje onečišćujućih tvari u zrak te odstupanje od njegova normalnoga sastava zbog prisustva stranih tvari (onečišćivala) u koncentracijama koje predstavljaju opasnost za zdravlje živih bića i njihovog okruženja. Najčešća onečišćivala su lebdeće čestice rasprostranjene u zraku (npr. dim, prašina, ulja, soli), aerosoli, oksidi ugljika, sumpora i dušika, ugljikovodici (npr. metan, butan, benzen) itd.

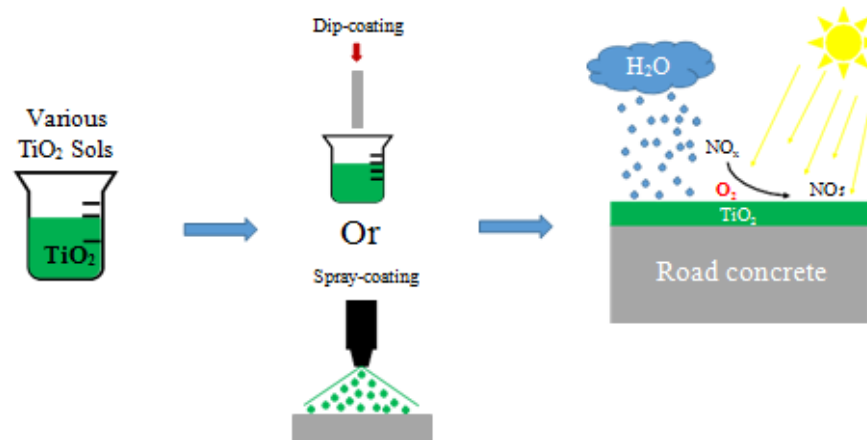
Brojni onečišćivači su prirodnoga podrijetla kao primjerice proizvodi vulkanskih erupcija i raspadanje organizama. Najvažniji su iz industrijskih procesa, postrojenja za dobivanje energije te spaljivanje šuma i raznovrsnog otpada. Kao posljedice tih onečišćenja i zagađenja zraka nastaje staklenički učinak, oznoske rupe, smog i kisele kiše te time ugrožavaju život na Zemlji.



Slika 24. Smog u Cairu, Egipat [27]

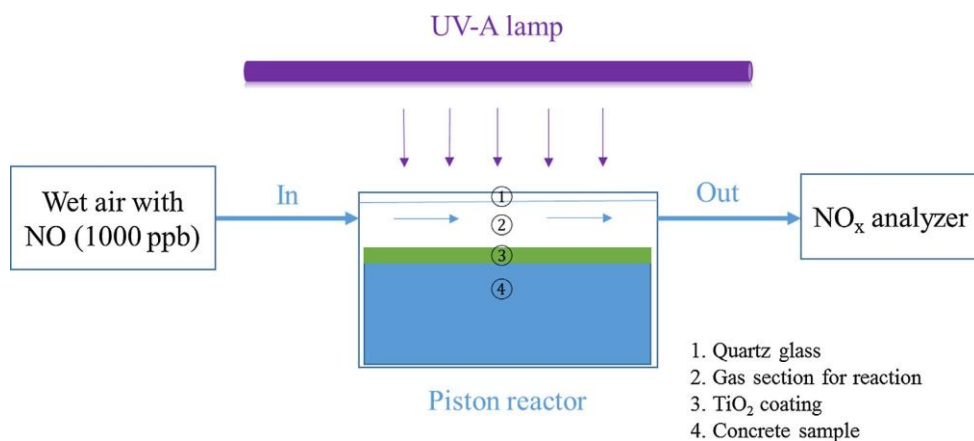
Razvoj fotokatalitičke tehnologije omogućuje nam pročišćavanje zraka bez posljedica na okoliš. U sljedeća 3 primjera prikazani su načini na koji se primjenjuje solarna fotokataliza kod onečišćenje zraka.

#### 4.3.1. Trajni fotokatalitički tanki premazi za primjene na cesti



Slika 25. Pokus za fotokatalitički premaz na cesti [28]

U ovom istraživanju razvijeno je 6 različitih premaza kao fotokatalitički premazi na bazi  $\text{TiO}_2$ , koji se mogu primijeniti na beton za cestovne primjene. [28] Cilj premaza je smanjivanje zagađivača kao što su dušikovi oksidi i hlapivi organski spojevi koji se emitiraju u cestovnom prometu. Prevlake se sintetiziraju sol-gel postupkom u organskom ili vodenom otapalu ili tehnikom funkcionalizacije s hidroksibenzojevom kiselinom na komercijalnim  $\text{TiO}_2$  nanočesticama (tip P25). [28] Osim uzoraka dobivenih sol-gel organskim putem, svi ostali uzorci pokazuju razgradnju  $\text{NO}_x$  između 10 i 45%. [26] S gledišta otpora, najbolja prevlaka je obloga  $\text{TiO}_2$ , tip P25 / E sintetizirana funkcionalizacijom P25 nanočestica.  $\text{TiO}_2$  P25 / E premaz pokazuje obećavajuća svojstva za primjene na cesti. [28]



Slika 26. Shema instalacije [28]



Ove suspenzije se nanose oblaganjem, umakanjem ili premazivanjem te raspršivanjem na tri različite betonske podloge: betonska ploča kolnika, brušeni ili izloženi agregati. [28] Za odabir najboljeg kandidata za daljnje karakteristike provode se ispitivanja mehaničke abrazije i smrzavanja-odmrzavanja. [28] Ovi testovi pokazuju da je najbolja prevlaka  $\text{TiO}_2$  P25 / E obloga sintetizirana funkcionalizacijom komercijalnog katalizatora Evonik P25. [28]

Izrađuje se ispitivanje opterećenja  $\text{TiO}_2$  na površini betona. Ova studija pokazuje da se fotoaktivnost povećava s količinom  $\text{TiO}_2$  dok se ne postigne optimalna vrijednost tamo gdje se aktivnost stabilizira. [28] Doista, kada sloj  $\text{TiO}_2$  pokriva svu površinu, povećanje debljine ne dopušta povećanje aktivnosti jer dio  $\text{TiO}_2$  nije izložen svjetlosti i nije aktivan. [28]

$\text{TiO}_2$  P25 / E premaz pokazuje dobra svojstva za primjene na cesti. [28] No, potrebni su daljna istraživanja kako bi se povećala otpornost na abraziju za primjenu u stvarnim uvjetima.

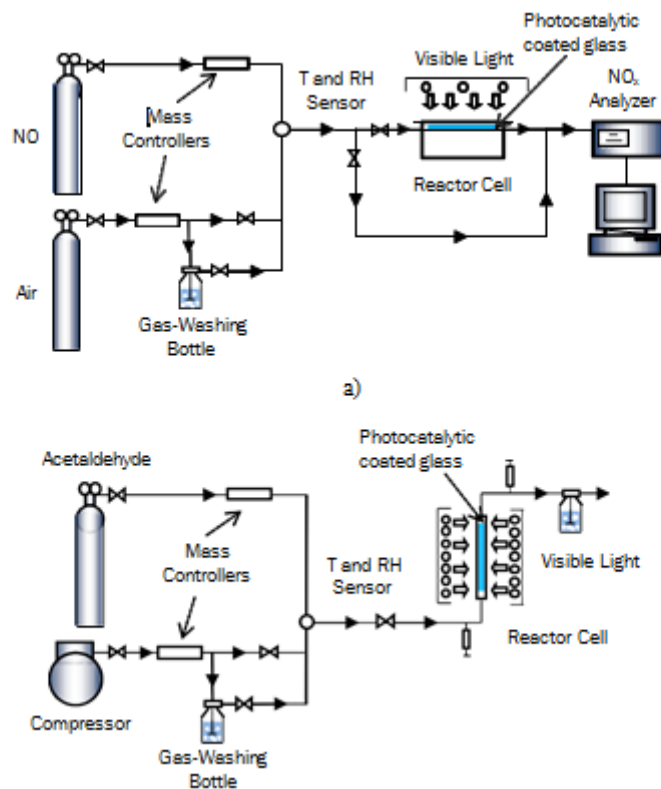


Slika 27. Kamen premazani titanijevim dioksidom [28]

#### **4.3.2. Procjena fotokatalizatora na vidljivom svjetlu pomoću $\text{TiO}_2$ za dekontaminaciju zraka**

Procjenjuju se različiti odgovori vidljive svjetlosti komercijalnih  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora za njihovu primjenu u dekontaminaciji zraka.  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatori su imobilizirani na borosilikatnim staklenim pločama u skladu sa postupkom oblaganja umakanjem. Fotokatalitička izvedba ovih ploča procijenjena je u kontinuiranom fotoreaktoru plinske ploče, ozračenom svjetiljkama vidljive svjetlosti pomoću dva reprezentativna zagađivača zraka: dušikov oksid i acetaldehid. Radeći pod vidljivim svjetlom,

modificirani TiO<sub>2</sub> katalizatori uspoređivani su pomoću parametara učinkovitosti: stvarne kvantne učinkovitosti, koja povezuje molove razgrađenog zagađivača s molovima apsorbiranih fotona, i prividnom fotonskom učinkovitošću, koja povezuje molove degradiranog zagađivača s molovima upadnih fotona. [29] Također, razgradnja fotokatalitičkih zagađivača pomoću imobiliziranog modificiranog TiO<sub>2</sub> mogla bi se povezati s njihovim optičkim svojstvima, što bi imalo jasnu korelaciju između njih. [29] Ovi rezultati su korisni za odlučivanje koji će TiO<sub>2</sub> biti učinkovitiji za proces dekontaminacije zraka u punom opsegu pod osvjetljenjem vidljive svjetlosti. [29]



Slika 28. Eksperimentalna postava a) NO<sub>x</sub> degradacija b) acetaldehid degradacija [29]

Na slici 28. prikazane su glave karakteristike, dimenzije i radni uvjeti eksperimentalnog postava koji je korišten za provođenje eksperimenta fotokatalitičke razgradnje NO<sub>x</sub> i acetaldehida. [29] Procijenjena je učinkovitost različitih komercijalnih modificiranih TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora pod vidljivim svjetlom za primjenu za dekontaminaciju zraka.

Dva reprezentativna zagađivača zraka, dušikov oksid i acetaldehid, uspješno su razgrađena za dva od četiri ispitana katalizatora, TiO<sub>2</sub> prah ugljika i dušika. [29]

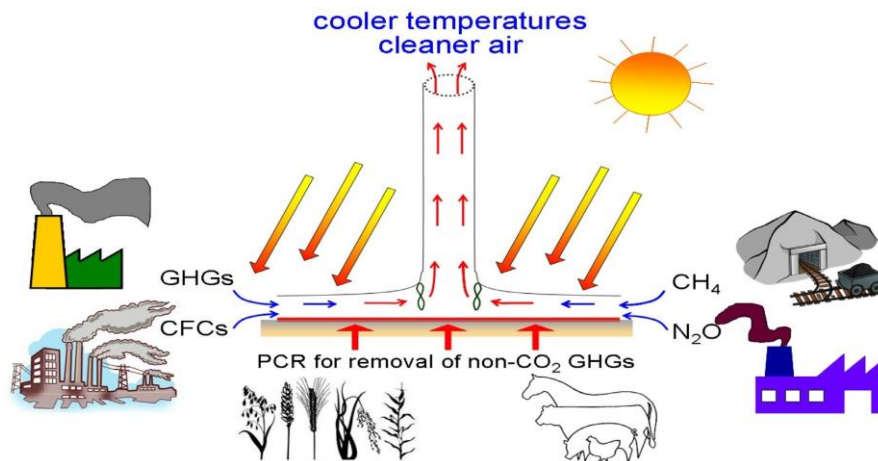
Procijenjena je učinkovitost dekontaminacije odabranih katalizatora za anorganske i organske reakcijske sustave izračunavanjem prividne fotonske i stvarne kvantne

učinkovitosti.[29] Nađena je i korelacija između razgradnje fotokatalitičkih zagađivača i imobiliziranih optičkih svojstava  $\text{TiO}_2$ . [29] Ovi rezultati su korisni za procjenu koji će  $\text{TiO}_2$  biti učinkovitiji za proces dekontaminacije zraka u punom opsegu u zatvorenim uvjetima. [29] Naročito, u ispitivanim radnim uvjetima korištenim u ovom radu, fotokatalizator s modificiranim ugljikom obećava bolje performanse za stvarnu primjenu. [29]

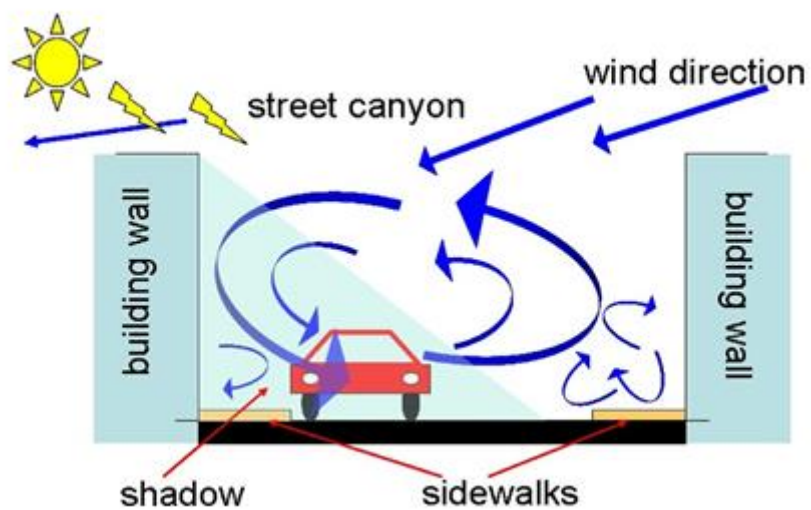
#### **4.3.3. Uklanjanje stakleničkih plinova koji nisu $\text{CO}_2$ , putem velike atmosferske solarne fotokatalize**

Uklanjanje atmosferskih plinova (GHG), uključujući metan, dušikov oksid i ozonski omotač, može smanjiti globalno zagrijavanje brže od atmosferskog uklanjanja  $\text{CO}_2$ . [30] Fotokataliza metana oksidira ga do  $\text{CO}_2$ , čime se učinkovito smanjuje potencijal globalnog zagrijavanja (GWP) za najmanje 90 %. [30] Fotokatalizom se dušikov oksid može reducirati u dušik i kisik; u međuvremenu se halokarbonati mogu mineralizirati pomoću fotokatalitičkih reakcija na kiselinske halide i  $\text{CO}_2$ . [30].

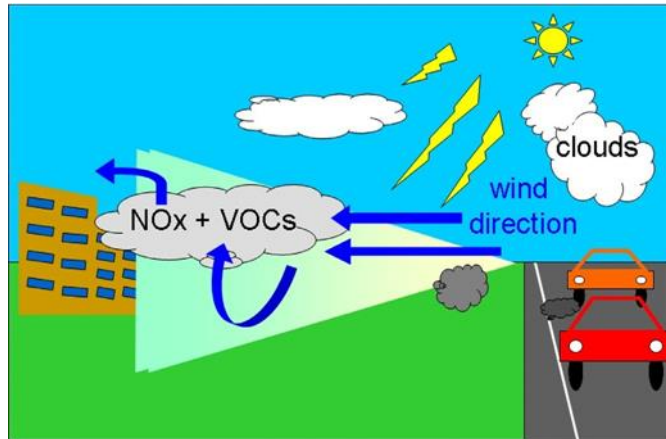
Prikazani je neobični hibridni uređaj koji kombinira fotokatalizu s električnom energijom koja ne sadrži ugljik. Ovi SCPP uređaji opremljeni fotokatalizatorom obrađivali bi 1 atmosferski volumen svakih 14-16 godina, smanjujući ili zaustavljajući brzinu atmosferskog rasta stakleničkih plinova koji nisu  $\text{CO}_2$  i postupno smanjujući koncentracije atmosfere. [30] Uklanjanje metana, u usporedbi s drugim stakleničkim plinovima, povećalo je učinkovitost u smanjenju zračenja, jer oslobađa više  $\bullet\text{OH}$  radikala kako bi ubrzalo čišćenje troposfere. [30] Sveukupno smanjenje koncentracije stakleničkih plinova bez  $\text{CO}_2$  pomoglo bi u ograničavanju globalnog porasta temperature. [30]



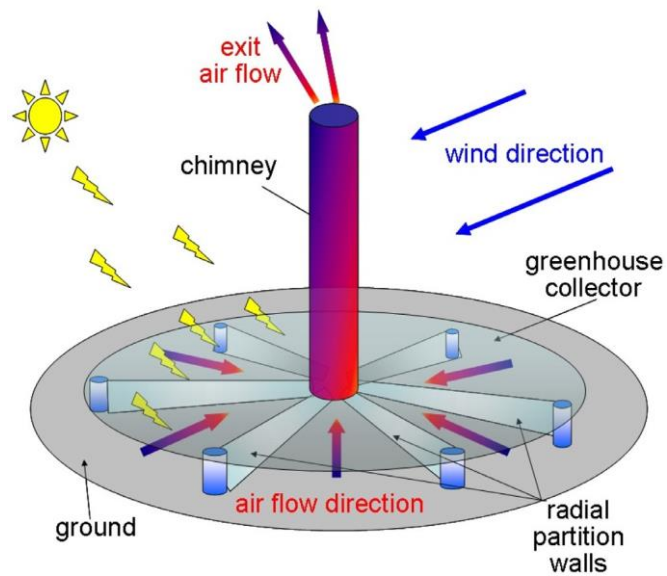
Slika 29. Hibridni SCPP-PCR za obnovljivu električnu generaciju i uklanjanje stakleničkih plinova [30]



Slika 30. Pogled sprijeda na kanjonsku ulicu: samo fotokatalizator na pločnicima i na zidovima zgrade koji primaju sunčevu svjetlost može biti učinkovit u mineralizaciji zagađenja [30]



Slika 31. Ulica sa više prometnih traka: sunčeva svjetlost i zagađenje ( $\text{NO}_x$ , VOC) jedva dopiru do fotokatalitičkog zida. [30]



Slika 32. Solarni dimnjak sa staklenim krovom, dopušta sunčevoj svjetlosti da ulazi preko prozirne fotokatalitičke prevlake i dopire do tla kako bi aktivirala druge vrste fotokatalizatora [30]



Slika 33. Uređaj za hvatanje zraka predložen od strane Carbon Engineering-a za direktno hvatanje ugljikovog dioksida iz zraka [30]

Ovaj pregled pokazuje da je moguća velika metoda uklanjanja GHG-a osim CO<sub>2</sub>, budući da se ovi staklenički plinovi mogu mineralizirati putem fotokatalize, koristeći jednostavne metalne okside kao što su MgO ili ZnO, jeftine derivate TiO<sub>2</sub> i zeolite. [30]

Napredak u znanosti i tehnologiji fotokatalize, kao i u industrijskim primjenama, ukazuje na perspektivni potencijal fotokatalize za smanjenje razina stakleničkih plinova u atmosferi, s pozitivnim utjecajem na učinke klimatskih promjena. [30]

Iako skupi, SCPP-ovi također mogu pružiti društveno-ekonomske koristi u zemljama u razvoju, uglavnom korištenjem lokalnih sirovina: pustinjski pijesak za staklene nadstrešnice, cement i željezo za dimnjak. [30] One bi mogle pomoći u stvaranju radnih mjesta i ekonomskih ulaganja u sunčanim zemljama koje imaju rastuću populaciju i krhke ekonomije. [30]

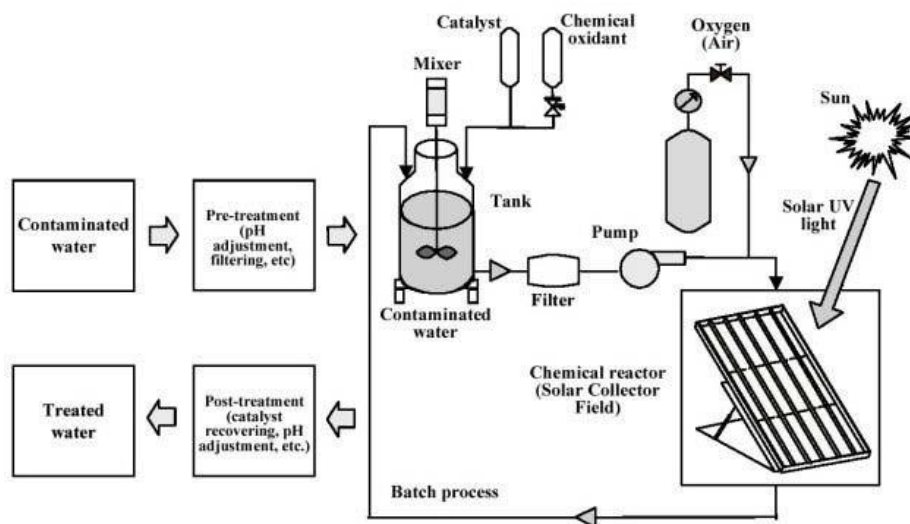
Uklanjanje stakleničkih plinova bez CO<sub>2</sub> s pomoću SCPP-PCR-ova ne zahtijeva hvatanje plina, pročišćavanje, kompresiju i transport izbjegavajući rizike povezane s tim procesima i izbjegavajući troškove povezane s odlaganjem CO<sub>2</sub>: nije potrebno odlaganje GHGR bez CO<sub>2</sub>. [30]

Emisije moraju pasti na nulu kako bi stabilizirale globalnu klimu i postigle „neto nulu“ ili „klimatsku neutralnost“ do druge polovice stoljeća. [30] Senzori instalirani na ulazima i izlazima SCPP-a pružili bi informacije o brzini uklanjanja u stvarnom vremenu, koje su bitne za verifikaciju i ekonomsku opravdanost takvih mjera u budućim provedbenim shemama za smanjenje GHG-a. [30] I na kraju, ali ne i najmanje važno, u

slučaju destabilizacije metan hidrata,SCPP-PCR-i mogu uništiti CH<sub>4</sub> i tako biti osiguranje u budućnosti kako bi se spriječila potencijalna kritična točka klime. [30]

#### 4.4. Primjer rada pilot postrojenja

Postrojenja za solarnu fotokatalitičku obradu obično su dizajnirana za rad u skupnom načinu rada. Kontaminiranu vodu prvo treba prethodno obraditi za rješavanje procesa organskog uništenja u najboljim mogućim uvjetima. Nakon toga se doda katalizator i smjesa se pumpa u šaržnom procesu kroz kemijski reaktor (polje solarnog kolektora) dok se zagađivači razgrađuju. Ovisno o prirodi kontaminanata koje treba obraditi, mogu se dodati neki potencijalno korisni kemijski oksidanti kako bi se poboljšala učinkovitost postupka. Nakon završetka procesa, postupci naknadne obrade moraju prilagoditi kemiju vode uvjetima prikladnim za ispuštanje. U slučaju industrijskih otpadnih voda s posteriornom biološkom obradom, naknadna obrada može se svesti samo na podešavanje pH i na regeneraciju katalizatora.



Slika 34. Shema pilot postrojenja za fotokatalitičke procese [31]

Eksperimentalno solarno fotokatalitičko postrojenje za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda s prethodno naznačenim idejnim rješenjem prikazano je na slici 34. U ovom postrojenju, voda koja se tretira se u početku se skladišti u spremniku.



TiO<sub>2</sub> katalizator i kemijski aditivi pripremaju se odvojeno u malim naslagama i unose se u krug obrade tijekom ekvivalenta dva ciklusa recirkulacije, kako bi se osigurala potpuna homogenizacija. [31] Oko 75 % ukupnog volumena kruga tretmana kontinuirano je izloženo sunčevom zračenju u solarnim reaktorima. [31] Kada se postigne željeno razaranje, voda se prenosi u spremnik za separaciju katalizatora, a krug obrade se ponovo napuni s novom otpadnom vodom koja se tretira istim postupkom.

Postrojenje je konstruirano s potpuno automatskim sustavima kontrole i minimalnim zahtjevima za rad i održavanje. [31] Postignuta razina pročišćavanja vode se neizravno mjeri mjerenjem dostupnosti sunčeve svjetlosti. Na taj način, solarni UV-A senzor je ugrađen u elektroničke upravljačke uređaje, s funkcijom integracije sunčevih zraka od početka postupka obrade. Posebno razvijeni softver kontrolira sve normalne postupke rada i sekvence, tako da je potrebno vrlo malo izravne ljudske intervencije. Narudžbe se uvode kroz tipkovnicu, a pisac prikazuje alarme i glavne događaje u sustavu.





Slika 35. Pogled na postav industrije solarnog fotokatalitičkog tretmana (Madrid, Španjolska, 1999.) [31]

## 5. ZAKLJUČAK

Prema izvještajima Svjetske meteorološke organizacije, povećanje prosječne temperature glavni je krivac za porast broja suša i poplava. Globalno zatopljenje već znatno utječe na klimu i vremenske prilike na Zemlji. Svjetska potražnja za energijom ubrzano raste zbog porasta stanovništva i tehnološkog napretka stoga je važno tražiti rješenja u području obnovljivih izvora energije. U ovom radu pokazano je da solarna fotokatalitička tehnologija može biti ekološki prihvatljiva alternativa postojećim konvencionalnim postupcima. Solarna energija je obećavajući slobodan i dostupan izvor energije za upravljanje dugoročnim pitanjima energetske krize. Stalno se razvija te je najbolja opcija u smislu dostupnosti, isplativosti i učinkovitosti u usporedbi s drugim obnovljivim izvorima energije. U New York-u, 1912. godine na Međunarodnom kongresu primijenjene kemije, talijanski fotokemičar Giacomo Luigi Ciamician predstavio je viziju "Fotokemije budućnosti". Istaknuo je kako bi fotokemija mogla biti bitna komponenta industrije u budućnosti : „Na sušnim će se zemljama pojaviti industrijske kolonije bez dima i bez dimnjaka; šume staklenih cijevi prostirat će se preko ravnica, a staklene zgrade će se dići posvuda; unutar njih će se odvijati fotokemijski procesi koji su do sada bili čuvana tajna biljaka, ali to će ovladati ljudska industrija koja će znati kako ih učiniti još bogatijim plodom od prirode, jer priroda nije u žurbi i čovječanstvo je.“ [2] Njegov san još nije ostvaren no solarna fotokataliza proizvela je značajan napredak u istraživanju iako je još uvijek premlada za komercijalizaciju. Primjena heterogene solarne fotokatalize s titanijevim dioksidom trebala bi u budućnosti imati koristan utjecaj na okoliš, ljudsko zdravlje i zelenije gospodarstvo, a time i na kvalitetu života.

## 6. LITERATURA

[1] *Climate Change – Why South Africa Needs Renewables*

Dostupno na: <https://ubersolar.co.za/climate-change-why-south-africa-needs-renewables/>

Datum pristupa: 22.5.2019.

[2] Spasiano D, Marotta R, Malato S, Fernandez-Ibañez P, Di Somma I. *Solar photocatalysis - Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach*

[3] *200 milijuna kuna za obnovljive izvore energije*

Dostupno na: <https://sjeverni.info/200-milijuna-kuna-za-obnovljive-izvore-energije/>

Datum pristupa: 22.5.2019.

[4] *Earth's Energy Budget*

Dostupno na: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/EnergyBalance/page4.php>

Datum pristupa: 30.6.2019.

[5] Travis Hoium. *This 1 Factor Is a Bigger Deal to Solar Energy Than Rising Tariffs*

Dostupno na: <https://www.fool.com/investing/2018/03/21/this-1-factor-is-a-bigger-deal-to-solar-energy-tha.aspx>

Datum pristupa: 22.5.2019.

[6] *Compare the following (i) Wavelengths of the incident solar radiation absor*

Dostupno na: <https://clay6.com/qa/129129/compare-the-following-i-wavelengths-of-the-incident-solar-radiation-absor>

Datum pristupa: 30.6.2019.

[7] *Solar Photocatalysis*

Dostupno na: [https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/solar\\_photocatalysis.pdf](https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/solar_photocatalysis.pdf)

Datum pristupa: 25.5.2019.

- [8] Abdel-Latif IA. *Perovskite Strontium Doped Rare Earth Manganites Nanocomposites and Their Photocatalytic Performances*.
- [9] Aleksić M, Kušić H, Koprivanac N, Leszczynska D, Lončarić Božić. *Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs*. *Desalination* 257 (2010), 22-29
- [10] *Illustrated Glossary of Organic Chemistry*  
Dostupno na: [http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/H/hydroxyl\\_radical.html](http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/H/hydroxyl_radical.html)  
Datum pristupa: 22.5.2019.
- [11] *AirVaccine015+*  
Dostupno na: <http://aom.sg/products/air/airdisinfect/airvaccine015/>  
Datum pristupa: 22.5.2019.
- [12] Wu CH, Chang CL (2006). *Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems*. *Journal of hazardous materials*. 128 (2–3): 265–72.
- [13] Peternel IT, Koprivanac N, Božić AM, Kusić HM (2007). *Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution*. *Journal of hazardous materials*. 148 (1–2): 477–84.
- [14] *Photocatalytic Detoxification*  
Dostupno na: <https://ieee.nitk.ac.in/blog/photocatalytic-decomposition/>  
Datum pristupa: 22.5.2019.
- [15] Linsebigler AL, Lu G, Yates JT (1995). *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. *Chemical Reviews*. 95 (3): 735–758.

[16] Karvinen S, Hirva P, Pakkanen TA (2003). *Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub>*. Journal of molecular structure THEOCHEM. 626: 271–277

[17] *Photocatalytic oxidation*

Dostupno na: <http://freshaire.com.my/technology/photocatalytic-oxidation/>

Datum pristupa: 22.5.2019.

[18] *Titanium Dioxide*

Dostupno na: <https://www.gracefruit.com/item/27/Gracefruit/Titanium-Dioxide.html>

Datum pristupa: 22.5.2019.

[19] Ibhaddon AO, Fitzpatrick P. *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*

Dostupno na: <https://www.mdpi.com/2073-4344/3/1/189xml>

Datum pristupa: 22.5.2019.

[20] *Making hydrogen with sunlight*

Dostupno na: <https://www.delta.tudelft.nl/article/making-hydrogen-sunlight>

Datum pristupa: 22.5.2019.

[21] *Zagađenje naših voda*

Dostupno na: <http://convivo.rs/odrzivi-razvoj/zagadenje-nasih-voda/>

Datum pristupa: 22.5.2019.

[22] *Possible E.Coli Contamination Prompts Boil Water Notice for Some Spring Residents*

Dostupno na: <https://www.springhappenings.com/possible-e-coli-contamination-prompts-boil-water-notice-for-some-spring-residents/>

Datum pristupa: 22.5.2019.

- [23] Helali S, Polo-López MI, Fernández-Ibáñez P, Ohtani B, Amano F, Malato S, Guillard C. *Solar photocatalysis: A green technology for E. coli contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst.*
- [24] Fenoll J, Garridom I, Flores P, / Hellín P, NuriaVela N, Navarro G, García-García J, Navarro S. *Implementation of a new modular facility to detoxify agro-wastewater polluted with neonicotinoid insecticides in farms by solar photocatalysis.*
- [25] *Long-term Chronic Impacts of Urban Wastewater and Stormwater on Freshwater Systems.* Canadian Water Network .  
Dostupno na: <http://cwn-rce.ca/project/long-term-chronic-impacts-of-urban-wastewater-and-stormwater-on-freshwater-systems/>  
Datum pristupa: 22.5.2019.
- [26] Polo-López MI, Castro-Alfárez M, I.Oller I, Fernández-Ibáñez P. *Assessment of solar photo-Fenton, photocatalysis, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for removal of phytopathogen fungi spores in synthetic and real effluents of urban wastewater.*
- [27] *Pushing for Cities to Take Lead on Climate Change*  
Dostupno na: <http://www.globalissues.org/news/2014/09/17/20038>  
Datum pristupa: 22.5.2019.
- [28] Mahy JG, Paez CA, Jonas Hollevoet J, Courard L, Boonen E, Lamberta SD. *Durable photocatalytic thin coatings for road applications.*
- [29] Ballari MM, Carballada J, Minen RI, Salvadores F, Brouwers HJH, Alfano OM, Cassano AE. *Visible Light TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Assessment for Air Decontamination.*
- [30] de\_Richter R, Ming T, Philip Daviesc P, Liud W, Caillola S. *Removal of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases by large-scale atmospheric solar photocatalysis*
- [31] Galvez JB, Rodriguez SM. *Solar Photochemistry Applications.* Plataforma Solar de Almeria, CIEMAT, Spain.

## POPIS SLIKA

- Slika 1. Posljedice globalnog zatopljenja [1]
- Slika 2. Obnovljivi izvori energije [3]
- Slika 3. Dolazno sunčevo zračenje [4]
- Slika 4. Iskorištavanje solarne energije pomoću solarnih kolektora [5]
- Slika 5. Spektar solarnog zračenja [6]
- Slika 6. Neke od komercijalnih upotreba fotokatalize [7]
- Slika 7. Primjer klorofila kao prirodnog katalizatora [8]
- Slika 8. Tipovi naprednih oksidacijskih procesa prema načinu nastajanja hidroksilnih iona [9]
- Slika 9. Hidroksilni radikal [10]
- Slika 10. Djelovanje hidroksilnog radikala [11]
- Slika 11. Shema homogene fotokatalize [2]
- Slika 12. Mehanizam fotokatalize [14]
- Slika 13. Prikaz osnovnog mehanizma heterogenog solarnog fotokatalitičkog procesa [2]
- Slika 14. Primjer fotokatalitičke reakcije na površini prekrivenoj titanijevim dioksidom [17]
- Slika 15. Titanijev dioksid – prah [18]
- Slika 16. Primjer heterogene solarne fotokatalize [19]
- Slika 17. Solarna fotokataliza [20]
- Slika 18. Onečišćenje vode [21]
- Slika 19. E. Coli [22]
- Slika 20. Fotokatalitička postava za inaktivaciju E. coli.[23]
- Slika 21. Shema eksperimenta [24]
- Slika 22. Otpadne vode [25]
- Slika 23. Korišteni CPC foto- reaktor [26]
- Slika 24. Smog u Cairu, Egipat [27]
- Slika 25. Pokus za fotokatalitički premaz na cesti [28]
- Slika 26. Shema instalacije [28]
- Slika 27. Kamen premazani titanijevim dioksidom [28]
- Slika 28. Eksperimentalna postava a)NO<sub>x</sub> degradacija b)acetildehyd degradacija [29]

Slika 29. Hibridni SCPP-PCR za obnovljivu električnu generaciju i uklanjanje stakleničkih plinova [30]

Slika 30. Pogled sprijeda na kanjonsku ulicu: samo fotokatalizator na pločnicima i na zidovima zgrade koji primaju sunčevu svjetlost može biti učinkovit u mineralizaciji zagađenja [30]

Slika 31. Ulica sa više prometnih traka: sunčeva svjetlost i zagađenje (NO<sub>x</sub>, VOC) jedva dopiru do fotokatalitičkog zida. [30]

Slika 32. Solarni dimnjak sa staklenim krovom, dopušta sunčevoj svjetlosti da ulazi preko prozirne fotokatalitičke prevlake i dopire do tla kako bi aktivirala druge vrste fotokatalizatora [30]

Slika 33. Uređaj za hvatanje zraka predložen od strane Carbon Engineering-a za direktno hvatanje ugljikovog dioksida iz zraka [30]

Slika 34. Shema pilot postrojenja za fotokatalitičke procese [31]

Slika 35. Pogled na postav industrije solarnog fotokatalitičkog tretmana (Madrid, Španjolska, 1999.) [31]



## **POPIS I OBJEŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU**

AOP (eng. Advanced oxidation process), Napredni oksidacijski procesi

UV (eng. Ultraviolet Light), Ultraljubičasto zračenje

VOC (eng. Volatile organic compound), Hlapivi organski spojevi

PC500 tip fotokatalizatora

RUANA tip fotokatalizatora

IR (eng. Infrared radiation), Infracrveno zračenje

SMWWE (eng. simulated municipal wastewater effluent), Simulirani efluent komunalnih otpadnih voda

RMWWE (eng. real municipal wastewater effluents), Stvarne otpadne vode iz komunalnih otpadnih voda

CPC (eng. Compound Parabolic Collector), Složeni parabolični kolektor

GHG (eng. Greenhouse gases), Staklenički plinovi

GHGR (eng. greenhouse gas removal), Uklanjanje stakleničkih plinova

GWP (eng. Global warming potential), Potencijal globalnog zatopljenja

SCPP (eng. Simple-Cycle Power Plant), Elektrana s jednostavnim ciklusom

SCPP – PCR (eng. Simple-Cycle Power Plant - Photocatalytic reactor ) hibrid uređaj, Elektrana s jednostavnim ciklusom – Fotokatalitički reaktor

P – 25 tip fotokatalizatora, proizvođač AEROXIDE