

UNIVERZA V NOVI GORICI  
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

Marko KETE

**RAZVOJ PILOTNEGA SISTEMA ZA ČIŠČENJE VODE  
NA PRINCIPU TiO<sub>2</sub> FOTOKATALIZE**

DIPLOMSKO DELO

Mentorja:  
prof. dr. Urška Lavrenčič Štangar  
dr. Urh Černigoj

Nova Gorica, 2008



## **ZAHVALA**

Mentorjema dr. Urhu Černigoju in prof. dr. Urški Lavrenčič Štangar se zahvaljujem za ves trud in pomoč pri nastajanju tega diplomskega dela, za pomoč pri delu v laboratoriju in vse koristne nasvete. Prav tako se zahvaljujem tudi hišniku Robertu, ki je s svojim znanjem in izkušnjami pomagal pri sestavi pilotnega sistema.



## **POVZETEK**

Vse slabša kvaliteta vode (tudi pitne), ki je posledica prisotnosti raznih organskih onesnaževal (aromatskih spojin, pesticidov,...), v današnjem času zahteva uporabo različnih kemikalij in zapletenih procesov, s katerimi se odstranjujejo onesnaževala. TiO<sub>2</sub> fotokataliza zaradi svojih značilnosti (tvorba visokoreaktivnih radikalov) zato predstavlja alternativo vsem procesom predobdelave pitne vode. Z eksperimenti sem v laboratorijskem reaktorju tipa Carberry preučeval fotokatalitsko razgradnjo tiakloprida in fenola z uporabo treh oblik TiO<sub>2</sub> katalizatorja: a) suspenzije (Millennium PC-500), b) imobiliziranega na steklu (Degussa P25) in c) imobiliziranega na vlaknatem nosilcu (Ahlstrom, Br 1048: 75). Pri slednjem sem preizkušal fotokatalitsko učinkovitost različnih geometrijskih postavitvev. Opazil sem, da pri katalizatorju v suspenziji ter imobiliziranem katalizatorju na steklu prihaja pri višjih koncentracijah oz. površinskih masnih koncentracijah do senčenja in postopne ustalitve fotokatalitske učinkovitosti. Najboljše rezultate razgradnje sem dosegel z imobiliziranim katalizatorjem na steklu. Kljub temu sem za postavitev v pilotni sistem izbral imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu, saj je ta za postavitev in uporabo enostavnejši ter je njegova fotokatalitska učinkovitost primerljiva z učinkovitostjo enakega katalizatorja v obliki suspenzije z masno koncentracijo 1 g/L. Z eksperimenti v pilotnem sistemu, ki sem ga postavil iz sestavljenega paraboličnega kolektorja (SPK) in UVA sijalk, sem ugotovil, da na zmanjšano fotokatalitsko aktivnost v pilotnem sistemu vplivajo različni dejavniki (število vpadnih fotonov, koncentracija raztopljenega O<sub>2</sub>, razmerje med površino katalizatorja in prostornino reaktorja). Pri razgradnji fenola sem opazil, da se je raztopina rdečkasto obarvala – nastajali so težje razgradljivi oligomeri, ki so posledica tudi neposredne fotolize fenola. Le-ti so se adsorbirali na imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu in zmanjševali njegovo fotokatalitsko učinkovitost.

## **KLJUČNE BESEDE**

TiO<sub>2</sub> fotokataliza, SPK pilotni sistem, Carberry fotoreaktor, tiaklopid, fenol

## **ABSTRACT**

The increasingly lower quality of water (drinking, too) is nowadays due to the presence of different pollutants and therefore the use of different chemicals and complicated processes for water treatment is necessary. Because of its characteristics (formation of highly reactive radicals) TiO<sub>2</sub> photocatalysis represents an alternative for all types of water treatment. I studied the degradation of thiacloprid and phenol in the presence of three types of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in a Carberry photoreactor: a) slurry (Millennium PC-500), b) immobilized on glass (Degussa P25) and c) immobilized on non-woven paper (Ahlstrom, Br 1048: 75). Using the latter I studied the photocatalytic efficiency in its different geometric forms, while I performed experiments with different catalyst concentration using the first two. Here I noticed that the photocatalytic activity increased at first and then stabilized with rising concentration, which is a consequence of the shading effect. The highest photocatalytic efficiency was achieved with the catalyst immobilized on glass. The physical properties of the photocatalyst immobilized on non-woven paper, however, allow simpler installation and application in the pilot system. Moreover, its photocatalytic efficiency could be compared with the same type of TiO<sub>2</sub> in slurry ( $\gamma = 1 \text{ g/L}$ ). With experiments that I performed in pilot system, composed from a compound parabolic collector and UVA lamps, I noticed that there are many parameters (number of irradiated photons, concentration of dissolved O<sub>2</sub>, catalyst surface to reactor volume ratio) that contribute to lower photocatalytic activity in the pilot system. By the degradation of phenol the solution became slightly red – forming coloured persistent oligomers. Oligomers then adsorbed on non-woven catalyst and lowered its photocatalytic activity.

## **KEY WORDS**

TiO<sub>2</sub> photocatalysis, CPC pilot system, Carberry photoreactor, thiacloprid, phenol

## SEZNAM SLIK

- Slika 1:** Poenostavljena shema poteka fotoinicirane oksidacije
- Slika 2:** Odbojnost TiO<sub>2</sub> imobiliziranega na steklo (a) in absorpcijski spekter TiO<sub>2</sub> filma na jeklu (b)
- Slika 3:** Imobilizacija TiO<sub>2</sub> na vlaknat nosilec – Br 1048: 75
- Slika 4:** Absorpcija fotona a) v čistem ter b) dopiranem polprevodniku
- Slika 5:** Skica reaktorja tipa Carberry in njegova postavitev
- Slika 6:** Konveksna (a) in Fresnelova leča (b)
- Slika 7:** Parabolični kolektorji (a), kotanjasto zrcalo (b) in heliostatsko polje (c)
- Slika 8:** Odboj sončnega sevanja na SPK kolektorju
- Slika 9:** Geometrijski izračun oblike odsevne površine SPK-ja
- Slika 10:** UV absorpcijska spektra fenola in tiakloprida, oba pri koncentraciji  $\gamma = 4$  mg/L (HP 8453 UV-Vis spektrofotometer, 190 – 1100 nm)
- Slika 11:** Fotoreaktor tipa Carberry (A) in fotokatalitska celica z dovodno cevjo za plin (B)
- Slika 12:** Nosilec iz jekla (A), ki nam omogoča oblikovati želeno obliko imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu (B)
- Slika 13:** Štiri geometrijske postavitve in površina imobiliziranega katalizatorja (rdeče barve) na jeklenih nosilcih premera 40 mm: (a) »mali tulec« ( $1x \rightarrow S = 48,7$  cm<sup>2</sup>,  $2x \rightarrow S = 97,5$  cm<sup>2</sup>), (b) »veliki tulec« ( $1x \rightarrow S = 72,8$  cm<sup>2</sup>,  $2x \rightarrow S = 145,8$  cm<sup>2</sup>), (c) »odprta zvezda« ( $S = 166,4$  cm<sup>2</sup>) in (d) »velika zvezda« ( $S = 189,8$  cm<sup>2</sup>)
- Slika 14:** Skica pilotnega reaktorja s sijalkami ter pokrivnim aluminijem (A) in okvirja s sijalkami ter postavitev nosilca z imobiliziranim katalizatorjem (B)
- Slika 15:** Pilotni sistem, ki smo ga uporabljali za izvajanje poskusov fotokatalitske razgradnje
- Slika 16:** Položaji celice z aktinometrično raztopino pri meritvah (A) in izračun količine celotnega vpada fotonov (B)
- Slika 17:** Hitrost razgradnje tiakloprida z različnimi masnimi koncentracijami TiO<sub>2</sub> (PC-500) v raztopini. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH = 3,2), prepihanje z O<sub>2</sub>
- Slika 18:** Odvisnost razpolovnih časov ( $t_{1/2}$ ) za razpad tiakloprida v odvisnosti od masne koncentracije TiO<sub>2</sub> (PC-500) v raztopini. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH = 3,2), prepihanje z O<sub>2</sub>
- Slika 19:** Hitrost razgradnje tiakloprida s prevlekami različnih mas TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) na enoto površine stekelca [mg/cm<sup>2</sup>]. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH = 3,2), prepihanje z O<sub>2</sub>
- Slika 20:** Odvisnost razpolovnih časov ( $t_{1/2}$ ) za razpad tiakloprida v odvisnosti od mase TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) na enoto površine stekelca [mg/cm<sup>2</sup>]. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH = 3,2), prepihanje z O<sub>2</sub>
- Slika 21:** Hitrost razgradnje tiakloprida z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki malega tulca z eno ali dvema plastema. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH = 3,2), prepihanje z O<sub>2</sub>
- Slika 22:** Hitrost razgradnje tiakloprida z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki velikega tulca z eno ali dvema plastema. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH = 3,2), prepihanje z O<sub>2</sub>
- Slika 23:** Hitrost razgradnje tiakloprida z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki odprte in velike zvezde z eno plastjo. Pogoji:

raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), prepihovanje z  $\text{O}_2$ .

**Slika 24:** Hitrost razgradnje fenola z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki velike zvezde z eno plastjo v odvisnosti od števila prižganih UVA sijalk. Pogoji: raztopina fenola v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), prepihovanje z  $\text{O}_2$ .

**Slika 25:** Hitrost razgradnje fenola z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki velike zvezde z eno plastjo v odvisnosti od vrste vodnega medija. Pogoji: (i) raztopina fenola v deionizirani vodi:  $T = 33\text{ }^\circ\text{C}$ , nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), prepihovanje z  $\text{O}_2$  ( $\gamma(\text{O}_2) = 25,5\text{ mg/L}$ ); (ii) raztopina fenola v vodovodni vodi:  $T = 34\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,8$ , prepihovanje s kisikom ( $\gamma(\text{O}_2) = 26\text{ mg/L}$ )

**Slika 26:** Vpliv količine raztopljenega  $\text{O}_2$  na hitrost razgradnje fenola (raztopina v vodovodni vodi) z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki velike zvezde z eno plastjo. Pogoji: (i) prepihovanje z zrakom:  $T = 32\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8,1$ ,  $\gamma(\text{O}_2) = 6,7\text{ mg/L}$ ; (ii) prepihovanje z  $\text{O}_2$ :  $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8,0$ ,  $\gamma(\text{O}_2) = 25\text{ mg/L}$ .

**Slika 27:** Hitrost razgradnje fenola v pilotnem sistemu v odvisnosti od pretoka in adsorpcije oligomerov na imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu.

## SEZNAM TABEL

**Tabela 1:** Primerjava sistemov s suspenzijo in sistemov z imobiliziranim katalizatorjem.

**Tabela 2:** Za HPLC analizo uporabljeni analizni metodi.

**Tabela 3:** Rezultati primerjalnih meritev z obema raztopinama pri enakih uporabljenih prostorninah (96 mL) in obsevalnem času ( $t=25\text{ s} = 0,42\text{ min}$ ).

**Tabela 4:** Prikaz rezultatov meritev, izračun in povprečje količine vpadnih fotonov.

**Tabela 5:** Rezultati meritev na levem robu in na sredini, ter izračun količine vpadnih fotonov in povprečno število vpadnih fotonov na levi rob in sredino reaktorja.



## KAZALO VSEBINE

<b>1</b>	<b>UVOD .....</b>	<b>1</b>
1.1	Namen naloge .....	2
<b>2</b>	<b>TEORETIČNE OSNOVE .....</b>	<b>3</b>
2.1	Organska onesnaževala v pitni vodi.....	3
2.1.1	Organska onesnaževala v sledovih .....	3
2.2	Napredne oksidacijske metode – NOM .....	7
2.2.1	Najpomembnejše oblike NOM .....	8
2.2.2	TiO <sub>2</sub> fotokataliza.....	10
2.2.3	Prednosti in slabosti TiO <sub>2</sub> fotokatalize .....	13
2.2.4	Fotokatalitska razgradnja fenola in tiakloprida .....	13
2.3	Fotokatalitski reaktorji .....	16
2.3.1	Reaktorji za fotokatalitsko obdelavo vode.....	16
2.3.2	Fotoreaktor tipa Carberry.....	18
2.4	Solarni kolektorji .....	19
2.4.1	Tipi solarnih kolektorjev.....	19
2.4.2	Solarni kolektorji za fotokemične procese.....	21
2.4.3	Sestavljeni parabolični kolektor – SPK .....	23
2.4.4	Uporaba SPK kolektorja v fotokatalizi.....	25
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEL .....</b>	<b>26</b>
3.1	Uporabljeni materiali in metode .....	26
3.1.1	Standardi in topila.....	26
3.1.2	Priprava standardnih raztopin .....	26
3.1.3	Priprava vzorcev za HPLC analizo.....	26
3.1.4	Uporabljene analizne metode.....	26
3.1.5	Merjenje svetlobne intenzitete - aktinometrija .....	28
3.2	Postopek fotokatalitske razgradnje.....	29
3.2.1	Fotoreaktor tipa Carberry.....	29
3.2.2	Pilotni sistem.....	32
<b>4</b>	<b>REZULTATI IN RAZPRAVA.....</b>	<b>36</b>
4.1	Svetlobna intenziteta v reaktorjih .....	36
4.1.1	Rezultati .....	36
4.1.2	Primerjava in komentar rezultatov.....	38
4.2	Fotokatalitska razgradnja tiakloprida.....	39
4.2.1	Rezultati in komentar eksperimentov v reaktorju tipa Carberry.....	39
4.2.2	Komentar rezultatov .....	44
4.3	Fotokatalitska razgradnja fenola .....	45
4.3.1	Rezultati in komentar eksperimentov v reaktorju tipa Carberry.....	45
4.3.2	Rezultati in komentar eksperimentov v pilotnem sistemu.....	48
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČKI .....</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>VIRI .....</b>	<b>51</b>

<b>7</b>	<b>PRILOGE.....</b>	<b>55</b>
----------	---------------------	-----------

## 1 UVOD

Vse oblike življenja na Zemlji so tako ali drugače odvisne od vode, vse kopensko življenje pa od sladke vode. Večina, 97% vode, je zbrana v oceanih in morjih. Le-ta vsebuje visoko koncentracijo soli in je za kopenske organizme neuporabna. Tri četrtine sladke vode je shranjene v obliki ledu v gorskih ledenikih in ledenih pokrovih na obeh polih. Delež vode v rekah in jezerih, dveh najpomembnejših virov pitne vode, pa je komaj 0,01% vse vodne zaloge (Baird, 1999: 461).

Človek s svojim delovanjem skozi svojo celotno zgodovino bolj ali manj vpliva na okolje. Žal se to v večji meri kaže na negativen način. Zaradi svoje narave in razvoja, predvsem pa rasti lastnih potreb, se je človekov vpliv na okolje skozi zgodovino povečeval. Največje povečanje pa je zaznati zlasti v drugi polovici 20. stoletja. V tem času je imela največji vpliv na okolje industrija ter raba industrijskih izdelkov in izkoriščanje naravnih virov. Ta vpliv se zaradi razvoja novih tehnologij, industrializacije kmetijstva in proizvodnje novih kemikalij ter farmacevtskih pripravkov v današnjem času zaskrbljujoče povečuje.

En izmed številnih negativnih človekovih vplivov na okolje so med drugim tudi z različnimi organskimi in anorganskimi onesnaževali onesnažene površinske vode. Zato se v zadnjih desetletjih pojavlja vse večja potreba po čiščenju odpadnih in pitnih vod, pri čemer običajne metode čiščenja ne morejo odstraniti onesnaževal do te mere, da bi očiščena voda lahko ustrezala. Evropske direktive, še posebej vodna direktiva (Directive 2000/60/EC), direktiva o odpadnih vodah (Direktiva 91/271/EGS), direktiva o preprečevanju onesnaževanja in nadzoru (Council Directive 96/61/EC) ter direktiva o nevarnih snoveh (Direktiva 67/548/EGS) posebej poudarjajo pomen razvoja novih bolj učinkovitih in okolju bolj prijaznih tehnologij za čiščenje voda (Robertson s sod., 2005: 368).

Veliko število držav po svetu ima probleme s kvaliteto in zalogami pitne vode, na primer več kot 100 milijonov, po večini podeželskega prebivalstva v Panevropski regiji, še vedno nima dostopa do za zdravje varne pitne vode in potrebne sanitarne ureditve, kar je vzrok 18 000 prezgodnjih smrti na leto, predvsem otrok, in 736 000 prizadetih življenj. Ena tretjina prebivalstva Panevropske regije živi na območjih, kjer so vodni viri zaradi človeškega vpliva ogroženi (EEA, Copenhagen, 2007). Mnogo vodnih virov ni onesnaženih le z nevarnimi kemikalijami, temveč tudi s patogenimi mikroorganizmi, kar pomeni, da mora biti voda pred uporabo dezinficirana. Najpogosteje uporabljene metode dezinfekcije so kloriranje, segrevanje in ozonacija. Negativne posledice kloriranja so trihalometani (THM), ki nastanejo kot stranski produkt pri reakciji med klorom in organsko snovjo. Poleg tega ima voda tudi neprijeten okus (Tchobanoglous s sod., 2005; Britton, 2005). Če se jo uporablja za namakanje, je klor, ki ga le-ta vsebuje, pogosto toksičen za rastline (Jarvis, 1998). Ostale metode, kot na primer ozonacija, so relativno drage ali pa zahtevajo visoko porabo električne energije (Tchobanoglous s sod., 2005).

Fotokataliza, ki spada med t.i. napredne oksidacijske metode (NOM, Černigoj: Dissertation, 2007), je dobra alternativa prej naštetim načinom dezinfekcije in je obetajoča tehnologija za uporabo pri dezinfekciji in detoksifikaciji pitne in odpadne vode. Bistvo te metode je, da se na površini  $\text{TiO}_2$  pri obsevanju z UVA svetlobo ustvarijo radikali, ki zaradi svojega oksidacijskega potenciala razgrajujejo veliko večino organskih spojin, hkrati pa so zelo toksični tudi za mikroorganizme (Block in Goswami,

1997; Matsunaga s sod., 1985; Wei s sod., 1994; Matsunaga in Okochi, 1999; Rincón in Pulgarin, 2003).

TiO<sub>2</sub> se uporablja v dveh oblikah in sicer kot suspenzijo ali kot imobiliziran katalizator na nek nosilec, na primer vlaknat nosilec (papir). Uporaba TiO<sub>2</sub> v obliki suspenzije je učinkovitejša zaradi večje obsevane površine katalizatorja, kjer lahko potekajo razgradne reakcije. Ob koncu procesa fotokatalize je potrebno te delce v posebni fazi odstraniti s separacijo, kar pa procesu zviša ceno. Alternativno temu predstavlja uporaba imobiliziranega katalizatorja, kar odpravi potrebo po separaciji. Žal pa se pri tem načinu uporabe katalizatorju zmanjša površina, namenjena reakcijam z organskimi snovmi (Robert, 1999).

## **1.1 Namen naloge**

V okviru diplomskega dela smo želeli ovrednotiti delovanje imobiliziranega katalizatorja in ugotoviti, kakšne so možnosti za njegovo uporabo v pilotnem sistemu.

V ta namen smo si postavili naslednje cilje:

- Na laboratorijskem nivoju, s pomočjo že delujočega fotoreaktorja z umetnim virom UVA svetlobe, primerjati delovanje imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu (proizvajalca Ahlstrom) in imobiliziranega katalizatorja na steklu (proizvajalca Degussa).
- Raziskati možnosti prenosa tehnologije v pilotno napravo, pri čemer bomo uporabili t.i. sestavljene parabolične kolektorje – SPK (compound parabolic concentrator – CPC - proizvajalca Ao Sol).
- Postaviti pilotni sistem z umetnim virom UVA svetlobe ter
- preizkusiti in podati grobo oceno pilotnega sistema pri čiščenju s fenolom onesnažene vodovodne vode.

## 2 TEORETIČNE OSNOVE

### 2.1 Organska onesnaževala v pitni vodi

Zdravstveno ustreznost pitna voda je eden od osnovnih pogojev za zagotavljanje zdravja ljudi. Pitna voda je namreč osnovno živilo in surovina za celo vrsto predelovalnih dejavnosti.

Zdravstvena ustreznost pitne vode je predpisana oz. zahtevana z zakonodajo. Krovni zakon, ki pokriva to področje, je Zakon o zdravstveni ustreznosti živil in izdelkov ter snovi, ki prihajajo v stik z žvili (Ur.l. RS 52/00). V njem se pitna voda pojmuje kot živilo. Zahteve, ki jih mora izpolnjevati pitna voda z namenom varovanja zdravja ljudi pred škodljivimi učinki zaradi kakršnegakoli onesnaženja pitne vode kot tudi obseg preiskav, predpisuje Pravilnik o pitni vodi (Ur. l. RS 19/04 in 35/04).

S kvaliteto pitne vode in posledično tudi z njeno zdravstveno ustreznostjo so povezani številni dejavniki tveganja. Posebej pomembno vlogo imajo pri tem organski parametri, saj organske snovi v pitni vodi zmanjšajo ionsko-izmenjevalno kapaciteto, predstavljajo hrano za rast nezaželenih mikroorganizmov in reagirajo s prisotnimi dezinfekcijskimi sredstvi v toksične stranske produkte, poleg tega pa so številne organske spojine dokazano toksične. Spremljanje koncentracij omenjenih parametrov v pitni vodi je zato osnovna naloga nadzora nad kvaliteto pitne vode (Bregar, 2005).

#### 2.1.1 Organska onesnaževala v sledovih

Kot organske snovi so v vodi najpogosteje prisotne fulvinske in huminske kisline. Huminske kisline so biopolimeri, katerih sestava še vedno ni dokončno pojasnjena. Nastajajo kot produkti pri razpadanju tanina, terpenov, amino kislin, proteinov, spojin z dušikom in žveplom (Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, 1989). V njihovi strukturi je hidrofoben okvir, sestavljen iz aromatskih obročev ter povezan s fleksibilnimi ogljikovimi verigami, ki nosijo številne funkcionalne skupine, kot so: alkoholne, amidne, aminske, karbonilne, karboksilne, fenolne, kinonske... Fulvinske kisline so najmanjši predstavniki skupine huminskih snovi in so sestavni del topnih organskih snovi v vodi (Bregar, 2005).

Poleg teh so v pitnih vodah običajno prisotna tudi organska onesnaževala v sledovih, ki so v večini primerov antropogenega izvora. Te so lahko- in srednjehlapne organske spojine ter nekateri pesticidi (Bregar, 2005).

##### 2.1.1.1 Lahkohlapne organske spojine

Lahkohlapne organske spojine se v pitni vodi pojavljajo v glavnem kot posledica industrijskega onesnaženja. Delimo jih na halogenirane in nehalogenirane spojine. Obe skupini predstavljata širšo skupino industrijskih kemikalij. Nova zakonodaja s področja pitne vode omenja predvsem predstavnike prve skupine. Uporabljajo se v glavnem kot topila, poleg tega so pomembne sestavine pri proizvodnji polimerov, plastike in tudi kloriranih pesticidov (Guidelines for drinking water quality, 1996).

a.) 1,2-dikloroetan se uporablja pri proizvodnji vinil klorida, pri sintezi nekaterih topil, uporablja se tudi kot topilo. IARC (mednarodna agencija za raziskave raka) ga uvršča med možne kancerogene spojine v skupino 2B. Normativna vrednost v pitni vodi je 3 µg/L.

b.) 1,1-dikloroeten se uporablja kot monomer pri proizvodnji polivinilklorid kopolimerov in kot intermediat pri proizvodnji še nekaterih drugih organskih kemikalij, kot so: metilkloroform, 1,1,1-trikloroetan idr. Uvrščen je v skupino 3 (po IARC - kemikalije, za katere ni zadostnih dokazov za kancerogenost pri človeku, so pa dokazi za kancerogenost pri živalih).

c.) Tetrakloroeten (tetrakloroetilen) se največ uporablja v kemičnih čistilnicah, industriji kemikalij, kot odlično topilo za masti, olja (razmaščevanje) ipd. Po IARC je uvrščen v skupino 2B potencialno kancerogenih spojin. Normativna vrednost po Pravilniku o zdravstveni ustreznosti pitne vode je določena v vsoti skupaj s trikloretenom in znaša 10 µg/L.

d.) Trikloroeten ali tudi trikloroetilen se prav tako uporablja za kemično čiščenje oblačil, kot odlično topilo za voske, masti, gumo, barve, pa tudi kot anestetik in analgetik v medicini. Po IARC je uvrščen v skupino 3.

e.) Tetraklorometan se uporablja v proizvodnji klorofluoroogljikovodikov, kot topilo idr. IARC ga uvršča v 2B skupino potencialno kancerogenih kemikalij za človeka.

f.) Trihalometani (THM) so s halogenim elementom substituirane monoogljikove spojine, s splošno formulo  $CHX_3$ , kjer je X = fluor, klor, jod, brom ali kombinacija le-teh. Z vidika onesnaženja pitne vode so pomembni: tribromometan ( $CHBr_3$ ), dibromoklorometan ( $CHBr_2Cl$ ), bromodiklorometan ( $CHBrCl_2$ ) in triklorometan ( $CHCl_3$ ). Slednjega najdemo v vodi najpogosteje.

Poleg že omenjenega industrijskega onesnaženja pitne vode nastajajo THM kot stranski produkt dezinfekcije pitne vode, pri reakciji klora z naravno prisotnimi organskimi snovmi (npr.: huminske in fulvinske kisline). Bromirane spojine pri tem procesu nastanejo tako, da klorova(I) kislina oksidira bromidne ione v vodi, nastane bromova(I) kislina, ta pa reagira s prisotnimi organskimi snovmi v vodi. Spojine s klorom nastanejo pri reakciji klorove(I) kisline z organskimi snovmi. THM lahko obravnavamo tudi kot indikator za ostale stranske produkte kloriranja. V pitni vodi je prisoten predvsem kloroform (Bregar, 2005).

Koncentracija omenjenih spojin v vodooskrbnem sistemu je odvisna od koncentracije organskih snovi v vodi ter od zadrževalnega časa vode v vodooskrbnem sistemu. Značilno je, da je njihova koncentracija na vodnem zajetju majhna ali na meji določljivosti analizne metode, z razdaljo od vodnega zajetja pa se povečuje in na končnih mestih distribucijskega omrežja dosega visoke vrednosti. Značilno je tudi, da so najvišje koncentracije teh spojin v omrežju na začetku delovnega tedna, predvsem v objektih, kjer ob koncu tedna ni velike porabe pitne vode (Bregar, 2005).

IARC uvršča kloroform in bromodiklorometan v skupino 2B kot potencialno kancerogeni kemikaliji, bromoform in dibromoklorometan pa v skupino 3. Najpogosteje opazovani toksični učinek kloroforma pri ljudeh je poškodba jeter in ledvic. Pravilnik o pitni vodi predpisuje za vsoto trihalometanov normativno vrednost 100 µg/l.

Ostali možni produkti klora z organskimi spojinami so še: trikloroacetaldehid, halogenirani acetonitrili, kloroacetoni in trikloronitrometan (Bregar, 2005).

### 2.1.1.2 Srednjehlapne organske spojine

Med srednjehlapne organske spojine uvrščamo aromatske spojine (benzen, policiklični aromatski ogljikovodiki), policiklične bifenile ter nekatere pesticide.

- AROMATSKE SPOJINE

Aromatske spojine so kemične spojine s konjugiranim planarnim obročnim sistemom z delokaliziranim oblakom  $\pi$  elektronov. Na ta obroč so lahko vezane številne funkcionalne skupine. Tako nastane veliko število različnih spojin, od najbolj enostavnih kot je toluen z vezano metilno skupino na benzenovem obroču, do policikličnih aromatskih ogljikovodikov kot so naftalen in njegovi derivati.

a.) Benzen je industrijska kemikalija, ki se uporablja pri proizvodnji stirena, fenola in cikloheksana. Kot aditiv ga dodajajo bencinu za zvišanje oktanskega števila. V pitni vodi je prisoten kot posledica industrijskega onesnaženja. Po podatkih WHO je povprečni dnevni vnos benzena s pitno vodo zanemarljiv. Dnevni vnos s hrano je za nekadilce npr. 200 - 450  $\mu\text{g}/\text{dan}$  (Fabiatti s sod., 2001). Normativna vrednost za koncentracijo benzena v pitni vodi je 1  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

IARC uvršča benzen v skupino 1, t.j. med dokazano kancerogene spojine za človeka. V to skupino uvrščajo kemikalije, tudi fenol, kjer obstajajo zadostni dokazi za kancerogenost pri človeku. Izjemoma v to skupino uvrščajo tudi kemikalije, za katere obstajajo trdni dokazi za kancerogenost pri živalih, dokazi za kancerogenost pri človeku pa niso popolni (Bregar, 2005).

b.) Policiklični organski ogljikovodiki (PAH), so velika skupina spojin, ki imajo v svoji kemijski strukturi enega ali več aromatskih obročev. Najpomembnejši predstavnik je benzo(a)piren. Nastajajo pri nepopolni razgradnji oz. sežigu organskega materiala. Naravni viri so gozdni požari ali vulkanski izbruhi, antropogeni viri so nepopolen sežig fosilnih goriv, ipd. Kot posledica vpliva atmosfere pridejo v prst in v površinske vode in od tod v podtalne vire pitne vode.

V površinskih plasteh prsti so, v prisotnosti kisika, biorazgradljivi. Hitrost razgradnje je odvisna od oksidacijsko redukcijskih pogojev, koncentracije nitratov, prisotnosti organskih spojin in kemikalij - toksičnih za mikroorganizme. Biorazgradnja poteka tudi v površinskih vodah. Pravilnik o pitni vodi določa normativno vrednost za benzo[a]piren 0,010  $\mu\text{g}/\text{l}$  in za vsoto PAH 0,10  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Po podatkih WHO predstavlja dnevni vnos PAH s pitno vodo komaj 1% siceršnjega dnevnega vnosa PAH.

IARC uvršča benzo[a]piren v skupino 2A, t.j. med verjetno kancerogene spojine za človeka (Bregar, 2005).

- POLIKLORIRANI BIFENILI (PCB)

PCB so se uporabljali v transformatorskih oljih kot medij za toplotno izmenjavo. Onesnaženja pitne vode so posledica izlitja olj v okolje. V Sloveniji je v osemdesetih letih prišlo do onesnaženja reke Krube. PCB so toksične, izredno stabilne spojine in se bioakumulirajo. Novejša evropska in slovenska zakonodaja jih sicer ne uvrščata več v seznam parametrov za nadzor kakovosti pitne vode, so pa bili v obsegu preiskav pitne vode do leta 2004 (Bregar, 2005).

- PESTICIDI

Pesticidi ali fitofarmacevtska sredstva oziroma sredstva za varstvo rastlin so spojine, ki se uporabljajo za zatiranje škodljivcev rastlin, mikroorganizmov, ki na njih povzročajo bolezni, in plevelov. Z njimi varujemo gojene rastline, v manjšem obsegu pa tudi gozdno drevje ali gozdne nasade.

Fitofarmacevtska sredstva so po kemični sestavi anorganske (žveplovei, bakrovi pripravki) ali organske spojine. V zadnjem obdobju se v glavnem uporabljajo umetno pridobljene organske spojine, bakrovi in žveplovei pripravki pa le še v vinogradništvu.

Kot pesticide obravnavamo: organske insekticide, organske herbicide, organske fungicide, organske nematocide, organske akaricide, organske algicide, organske rodenticide, organske slimacide in podobne snovi ter njihove relevantne metabolne, razgradne in reakcijske produkte (Maček in Kač, 1990).

Kemijsko jih glede na njihovo kemijsko strukturo delimo tudi na triazinske, organoklorne, klorofenoksi, sečninske idr. pesticide. V pitni vodi določamo tiste, ki so lahko prisotni v posameznem sistemu za oskrbo s pitno vodo. Normativna vrednost za posamezen pesticid je 0,1 µg/l ter za vsoto pesticidov 0,5 µg/l.

Zaradi velike porabe fitofarmacevtskih sredstev in pri nekaterih sredstvih zaradi dolgih razpolovnih dob se le-ta kopičijo v okolju. Tista z dolgimi razpolovnimi dobami označujemo tudi z izrazom persistentna sredstva. Njihova koncentracija se v okolju zmanjšuje počasi: delno z izhlapevanjem, v glavnem pa s postopno razgradnjo s pomočjo mikroorganizmov. Pri počasni razgradnji je možnost za spiranje v nižje plasti in v podtalnico velika (Bregar, 2005), zato je prisotnost pesticidov v pitni vodi velik problem povsod po svetu, saj lahko že v nizkih koncentracijah (pod 0,1 µg/l) povzročajo strupenost za vodne organizme (Fernandez – Alba s sod., 2002). Podatki v znanstvenih poročilih kažejo na povečano strupenost in pogosto spregledane škodljive vplive nekaterih vmesnih produktov, ki nastajajo pri razgradnji pesticidov, na deribonukleinsko kislino (DNK) (Beauregard in Ridal, 2000; Villarini s sod., 2000).

a.) Atrazin je triazinski neselektivni organski herbicid, ki so ga uporabljali za zatiranje večine širokolistnih plevelov in trav v kmetijstvu in nekmetijski dejavnosti. V Sloveniji je v celoti prepovedan od leta 2003. Razpolovna doba za atrazin v podtalni vodi je 105 do > 200 dni, lahko tudi več let do desetletje. Mednarodna agencija za raziskavo raka (IARC) uvršča atrazin v skupino 2B potencialno kancerogenih spojin. V Pravilniku o pitni vodi (Ur. l. RS št.: 19/04, 35/04, 26/06 in 92/06) je atrazin uvrščen v Prilogo I, del B, kjer je določena mejna vrednost v pitni vodi, 0,10 µg/l, ob upoštevanju previdnostnega principa. Svetovna zdravstvena organizacija je glede tveganja za zdravje določila sprejemljivo mejno vrednost za pitno vodo, 2 µg/l. Desetilatrazin in desizopropilatrazin sta relevantna metabolna in razgradna produkta atrazina. Zanju veljajo enaki toksikološki zaključki in enake zahteve kot za atrazin (Uršič, 27. 3. 2008).



b.) Druga večja skupina pesticidov, ki je pomembna s stališča onesnaženja pitne vode, so organoklorni pesticidi, ki se uporabljajo predvsem kot insekticidi, nekateri pa tudi kot akaricidi, nematocidi, fungicidi, rodenticidi in herbicidi.

V pitni vodi najpogosteje določimo metolaklor, katerega uporaba je precej razširjena v kmetijstvu. V okolju ga lahko najdemo v zemlji, vodi in v zraku. Ljudje, ki mu niso poklicno izpostavljeni, lahko pridejo z njim v stik preko zraka in ostankov herbicida v hrani in pitni vodi. V visokih odmerkih prizadene različne organske sisteme. Ni uvrščen na seznam dejavnikov, ki povzročajo raka pri človeku (IARC; Uršič, 27. 3. 2008).

Bolj poznani predstavniki iz omenjene skupine so še : DDT, aldrin, dieldrin, idr. Med ostalimi skupinami, ki so v obsegu preiskav pitne vode, so klorofenoksi pesticidi (fenoksialkanojske kisline, znani predstavniki so npr: 2,4-D, 2,4,5-T, MCPB, MCPA, idr.) ter sečninski pesticidi, ki se v zadnjem času uporabljajo kot nadomestna sredstva za triazinske pesticide.

Slednja skupina je zelo številčna, h glavni skupini pesticidov štejemo še podskupine: fenilurea, tiadiazolilurea ter sulfonilurea pesticidi. V pitni vodi določamo: buturon, diuron, izoproturon, klorobromuron, klortoluron, linuron, metobromuron, monolinuron idr (Bregar, 2005).

c.) Organofosfatni pesticidi (OP) so široka skupina organskih spojin, ki jih v intenzivnem kmetijstvu uporabljajo za kontrolo škodljivcev na rastlinah in živalih. OP uporabljajo najpogosteje za zatiranje žuželk (insekticidi), pršic (akaricidi) in ogorčic (nematocidi), lahko pa služijo tudi za zatiranje plevela (herbicidi) in povzročiteljev glivičnih bolezni (fungicidi). Toksičnost OP se kaže v inhibiciji encima acetilholinesteraze (AChE), encima, ki je odgovoren za prenos živčnih impulzov. Nekateri predstavniki OP pesticidov so fosfamidon, dikrotofos, matamidofos, klorpirifos, diazinon, malation (Lozar T. in Makarovič K., pridobljeno s spleta 22. 5. 2008).

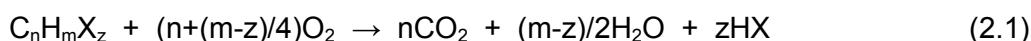
d.) Karbamati so derivati karbamidne kisline ( $\text{CH}_3\text{-NH-COOH}$ ) in so biorazgradljivi, vendar toksični za čebele in ptiče. Karbamati podobno kot organofosfati inhibirajo delovanje acetilholinesteraze, ki hidrolizira acetilholin na sinapsah (Toman, 1998).

e.) Neonikotinoidi so nova generacija pesticidov, ki izhaja iz nikotina, naravnega insekticida, izoliranega pri rastlinah. So sistematični insekticidi širokega spektra, z močnim insekticidnim delovanjem ob stiku ali zaužitju (Cox, 2001).

Med neonikotinoidnimi pesticidi je v komercialni uporabi najbolj razširjen imidakloprid – insekticid prve generacije neonikotinoidov (Meienfisch, 1999), medtem ko sodi tiakloprid v drugo generacijo neonikotinoidov, ki naj bi sčasoma nadomestila prvo. Oba pesticida se lahko uporablja za zaščito kmetijskih rastlin (Annex I of Council Directive 91/414/EEC). Obe spojini sta v naravnih vodah težko razgradljivi in predstavljata nevarnost za vodno živalstvo (Roberts, 1999; Krohn, 1998).

## 2.2 Napredne oksidacijske metode – NOM

Napredne oksidacijske metode (NOM) so bile razvite z namenom čiščenja vode, onesnažene s stabilnimi organskimi snovmi. Cilj teh metod je mineralizacija organskih onesnaževal do  $\text{CO}_2$ , vode in mineralnih kislin ter soli (2.1).



Ti oksidacijski procesi v osnovi posnemajo naravne oksidacijske procese na Zemlji. Večino NOM procesov poteka pri sobni temperaturi. Bistveno pri teh procesih je to, da v vmesni stopnji nastajajo visoko reaktivni intermediati z visokim oksidacijskim ali redukcijskim potencialom, ti nato reagirajo s tarčno molekulo in tako inicirajo njen razpad. V večini NOM procesov, predvsem tistih v vodnem mediju, se kot zelo učinkovit, neselektiven in močan oksidant pojavlja hidroksilni radikal. Obstajajo trije mehanizmi, kako hidroksilni radikal reagira z organsko molekulo (Legrini s sod., 1993):

- Odcep vodikovega atoma z organske molekule, pri čemer nastaneta kot produkta voda in reaktivni organski radikal (2.2).



- Prenos elektrona na hidroksilni radikal.



- Adicija hidroksilnega radikala na dvojno vez v aromatskih strukturah.

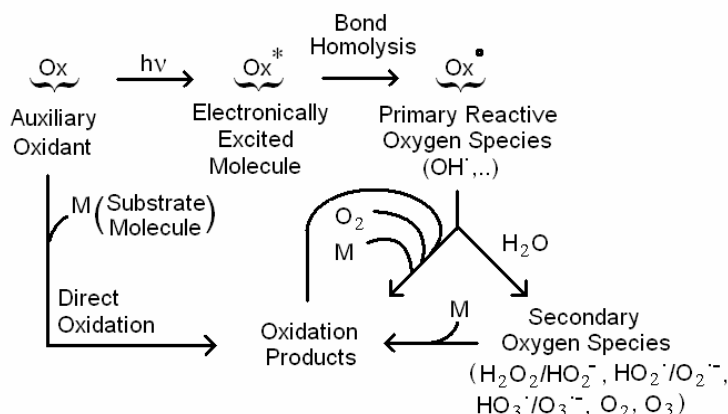


Ker je proizvodnja  $\text{OH}^\bullet$  radikalov relativno drag proces in ker ni povsod potrebe po popolnem uničenju onesnaževal, so NOM procesi uporabni predvsem v dveh primerih: (i) kot predobdelava onesnaževal v biorazgradljive snovi ali (ii) kot zaključna obdelava vode pred izpustom v okolje. Glavna ideja teh kombinacij je uporaba dražjih postopkov le na začetku ali na koncu obdelave vode, kar pomeni celokupno znižanje stroškov (Litter, 2005: 330).

## 2.2.1 Najpomembnejše oblike NOM

### 2.2.1.1 Fotoinicirane oksidacije

Pri tem procesu pomožni oksidant, ki vsebuje kisik ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), absorbira elektromagnetno valovanje, kar povzroči vzbujanje molekule. Posledično pride do cepitve molekule pomožnega oksidanta in nastanek primarnih reaktivnih kisikovih zvrsti, kar so v večini primerov hidroksilni radikali ( $\text{HO}^\bullet$ ) ali atomi kisika v osnovnem ali vzbujenem stanju (Slika 1, Oppenländer, 2003: 122).



**Slika 1:** Poenostavljena shema poteka fotoinicirane oksidacije (Oppenländer, 2003: 122).

Vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) je šibka kislina, močan oksidant in nestabilna spojina, ki pri določenih pogojih disproporcionira (2.5). Uporabljal se je za odstranjevanje nizkih koncentracij onesnaževal v odpadnih vodah (klora, nitritov, sulfidov, hipokloritov) in kot dezinfekcijsko sredstvo (Neyens and Baeyens, 2003). Zaradi počasnosti reakcije oksidacije je pri visokih koncentracijah kemijsko trdoživih onesnaževal neuporaben.

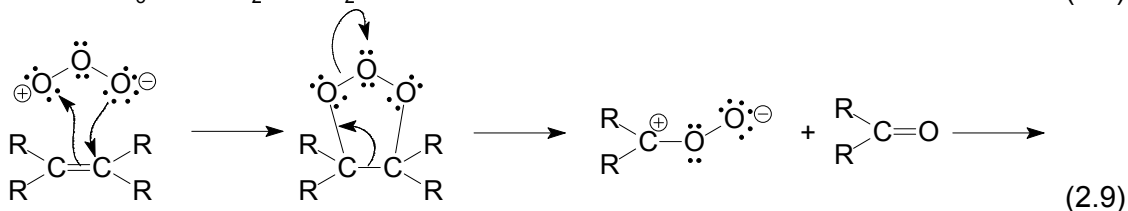
S cepitvijo vezi med kisikoma (O-O) se oksidacijski potencial  $\text{H}_2\text{O}_2$  zelo poveča, saj je posledica tega nastanek  $\text{HO}^\bullet$  radikalov. Do cepitve te vezi pride ob absorpciji fotona ( $\lambda \leq 280\text{nm}$ ), pri čemer nastaneta dva hidroksilna radikala (2.6).



Stopnja fotolize je v vodnem mediju odvisna od pH in se povečuje z bazičnostjo medija, kar je verjetno posledica večjega absorpcijskega koeficienta peroksidnega aniona v primerjavi z nevtralno molekulo  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Ozon je pri standardnih pogojih plin s tališčem pri  $-193^\circ\text{C}$ . Molekula ozona je v osnovnem stanju diradikal. Ozonacija je zelo razširjena in se uspešno uporablja za različne oblike oksidativne obdelave vode. Za uporabo pri obdelavi vode se ozon proizvaja z uporabo ozonatorja, ki mu dovajamo kisik ali suh zrak (Hoigne, 1998).

Ozon primarno reagira z reaktanti s svojim elektrofilnim terminalnim kisikovim atomom. Najpogostejše reakcije ozona v vodnem mediju so reakcije prenosa elektrona (2.7), prenosa kisikovega atoma (2.8) in reakcije, pri kateri pride do adicije ozona na dvojno vez v organski molekuli (2.9).



Tudi UV sevanje pospešuje razpad ozona, pri čemer pride do nastanka različnih kisikovih radikalov, vključno s  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{HO}^\bullet$  radikali. Ozon, raztopljen v vodnem mediju, ima visok absorpcijski koeficient ( $\epsilon = 3150 \text{ l/M}\cdot\text{cm}$ ) pri 258 nm in absorbira elektromagnetno valovanje vse do UVB območja (Hoigne, 1998), pri čemer pride do fotolize in posledično nastanka  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2.10, 2.11).



Pogosto se obsevanju z UV svetlobo izognemo z dodajanjem vodikovega peroksida, zato tak sistem imenujemo Perozon. Proces te vrste je drag, a še bolj učinkovit od same ozonacije. Dobra lastnost ozona je visoka absorpcija UV sevanja v primerjavi s

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, glavna slabost pa visoki stroški pri proizvodnji in drag vir energije (UV sijalke), poleg tega je ozon strupen plin z agresivnim vonjem, ki ga je potrebno uničiti pred izpustom v atmosfero (Černigoj: Dissertation, 2007).

#### 2.2.1.2 Homogena fotokataliza

Proces homogene fotokatalize v vodni fazi temelji na foto-Fentonovi reakciji (2.15, 2.16), pri kateri se za tvorbo hidroksilnih radikalov uporablja soli Fe<sup>2+</sup> in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v nakisani raztopini (pH med 2,5 in 5). Pri tem procesu se izkorišča fotoredukcijo nastalih Fe<sup>3+</sup> ionov in njegovih kompleksov (2.16), tako se Fe<sup>2+</sup> ioni med katalizo reakcije ne porabljajo. Dominantni [Fe(OH)]<sup>2+</sup> kompleks absorbira v UV/Vis območju, pod 400 nm, kar pomeni, da je mogoče učinkovito izrabljati UV del sončnega spektra. Koncentracije železa so lahko nižje kot pri običajni Fentonovi reakciji. Železova sol mora biti po končanem postopku z nevtralizacijo in obarjanjem Fe(OH)<sub>3</sub> odstranjena kot pri klasični Fentonovi reakciji. Kvantni izkoristek fotoprodukcije Fe<sup>2+</sup> je sorazmerno nizek, vendar ga je mogoče s fotolizo občutljivega feroksilatnega kompleksa ([Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>) povečati (Oppenlander, 2003: 124).



Osrednje slabosti foto-Fentonove reakcije so: uporaba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nizek pH tekom reakcije, odstranjevanje železovih soli in ostanek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> po končanem procesu.

#### 2.2.1.3 Heterogena fotokataliza

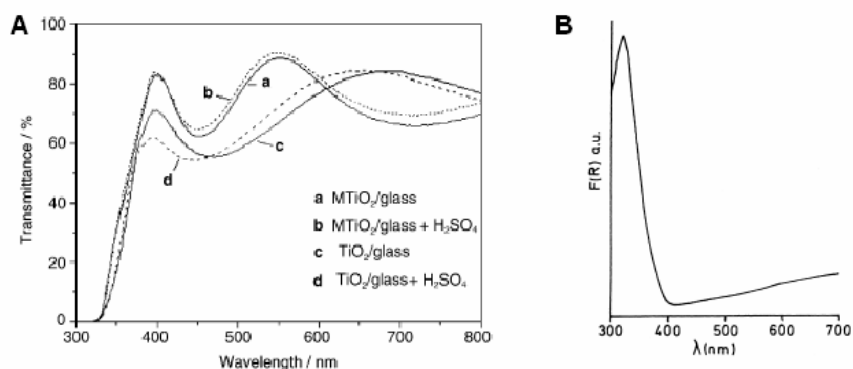
Za razliko od homogene fotokatalize sta pri heterogeni katalizi prisotni dve fazi. Ponavadi trdno fazo predstavlja polprevodniški katalizator (TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS itd.), ki v vodi ni topen. Ugotovljeno je, da pride po absorpciji fotona do nastanka para vrzel/elektron, kar v vodi oz. zraku vodi do nastanka primarnih oksidantov, superoksidnega aniona in hidroksilnega radikala. Med procese heterogene fotokatalize spada tudi TiO<sub>2</sub> fotokataliza.

### 2.2.2 TiO<sub>2</sub> fotokataliza

#### 2.2.2.1 Fizikalno kemijske lastnosti TiO<sub>2</sub>

Kemijska formula titanovega dioksida je TiO<sub>2</sub>. Molska masa spojine je 79,87 g/mol, sama gostota pa 4,24 g/cm<sup>3</sup> (rutil). Prah titanovega dioksida je bele barve ter je negorljiv. TiO<sub>2</sub> se tali pri 1850 °C, vrelišče pa ima pri 2500 °C.

Optične lastnosti: lomni količnik titanovega dioksida je  $n = 2,4$ , večji lomni količnik ima le diamant. Zaradi te lastnosti se uporablja kot bel pigment v raznih barvah, izdelkih iz plastike, papirju, kozmetičnih izdelkih, zobnih pastah,... Zaradi njegove visoke dielektrične konstante in prepustnosti vidnega dela svetlobnega spektra (Slika 2a) je uporaben na področju dielektričnih materialov ter za antirefektivne premaze in optične prevleke, plinske senzorje,... ter zaradi svojih absorpcijskih lastnosti (Slika 2b) se uporablja tudi kot fotokatalizator in hkrati svetlobna blokada UV žarkom, saj v tem spektralnem območju tudi najbolj absorbira.



**Slika 2:** Prepustnost  $\text{TiO}_2$ , imobiliziranega na steklo (a; Jimmy C. Yu s sod., 2002), in absorpcijski spekter  $\text{TiO}_2$  filma na jeklu (b; Jean-Marie Herrmann s sod., 1999).

Znane so tri polimorfne modifikacije titanovega(IV) oksida: anatas, rutil in brookit (pod visokim tlakom tudi kolumbit). Od teh anatas in rutil kristalizirata v tetragonalnem kristalnem sistemu, medtem ko brookit v ortorombskem, manj pomembni kolumbit pa v monoklinski modifikaciji. Najvišja fotokatalitska aktivnost izmed vseh kristalnih struktur  $\text{TiO}_2$  je bila ugotovljena pri kristalni obliki anatasa. Vse tri modifikacije najdemo v naravi, lahko pa jih tudi sintetiziramo.

Termodinamični izračuni, ki temeljijo na kalorimetričnih podatkih, kažejo, da je rutil najstabilnejša oblika pri vseh temperaturah in tlakih vse do 60 kBar (Carp s sod., 2004). Majhna razlika v Gibbsovi prosti energiji ( $4 - 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) med tremi fazami pa kaže na to, da sta ostala polimera skoraj tako stabilna kot rutil pri vseh temperaturah in tlakih.

#### 2.2.2.2 Imobilizacija $\text{TiO}_2$

Titanov dioksid se lahko poleg suspenzije uporablja tudi v imobilizirani obliki, in sicer se ga nanese na nek nosilec, v našem primeru na steklo in papir. Vendar pa to zahteva različne tehnološke postopke in uporabno različnih anorganskih veziv.

- Imobilizacija na steklo:

$\text{TiO}_2$  je na steklo mogoče imobilizirati z različnimi metodami, nekatere izmed teh so:

I.) Sol – gel metoda: ta zajema nanos koloidne raztopine (nosilec potopimo in izvlečemo), ki jo lahko pripravimo iz različnih prekurzorjev, ter aktivacijo  $\text{TiO}_2$  (kristalizacijo), ki jo lahko dosežemo na različne načine (termična, hidrotermalna obdelava) (Kaneko M., Okura I., 2002).

II.) Metoda z naparevanjem: tanko plast se izdelava z naparevanjem, pri katerem moramo skrbno nadzorovati temperaturo in tlak, zato je ta metoda v povprečju precej dražja od sol – gel načina. Omejena pa je tudi z velikostjo nosilca, na katerega nanašamo polprevodnik (Kaneko M., Okura I., 2002).

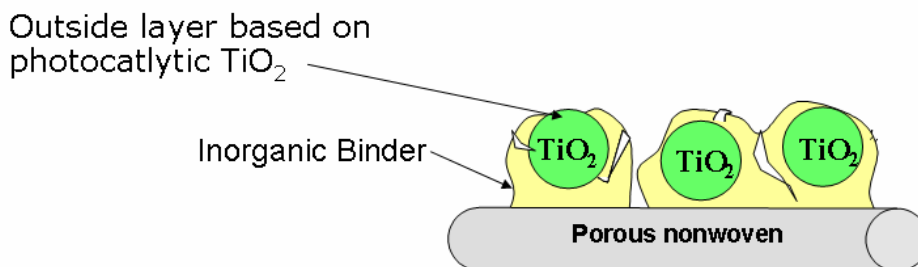
III.) Metoda z naprševanjem: s titanovim alkoksidom in vodo poškopimo na želeno temperaturo segret nosilec, kjer poteče kristalizacija (Kaneko M., Okura I., 2002).

IV.) Metoda z adsorpcijo: pri tej metodi se z uporabo praškastega  $\text{TiO}_2$  (P 25, PC500,...) in tekočine (etanol, destilirana voda, aceton) najprej pripravi suspenzija z želeno koncentracijo, nato se vanjo nosilec, na katerega se  $\text{TiO}_2$  adsorbira, večkrat

pomaka ali pa se nosilec položi v suspenzijo in počaka, da se delci  $\text{TiO}_2$  nanj suspendirajo. V obeh primerih se nato nosilec z adsorbiranim katalizatorjem določen čas segreva ( $T = 200 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (Krýsa s sod., 2006).

- Imobilizacija na papir:

Titanov dioksid je mogoče imobilizirati tudi na papir, npr. z uporabo anorganskih veziv, ki vežejo v svojo strukturo delce  $\text{TiO}_2$ . Ena taka metoda je patentirana (EP1069950B1 Evropski patent) s strani proizvajalca (Ahlstrom). Bistvo te metode je, da z uporabo anorganskega veziva na osnovi suspenzije koloidnega  $\text{SiO}_2$  pritrđimo praškaste delce  $\text{TiO}_2$  (P 25, PC500,...) na površino papirja (Slika 3; Pizarro s sod., 2005).

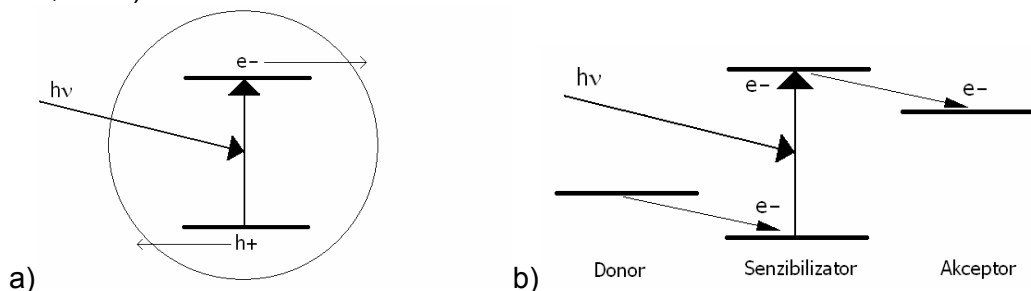


**Slika 3:** Imobilizacija  $\text{TiO}_2$  na vlaknat nosilec – Br 1048: 75 (Priloga 1: Ahlstrom technical data sheet).

#### 2.2.2.3 $\text{TiO}_2$ fotokataliza

Kot vemo, katalizator zniža aktivacijsko energijo reakcije, pri tem pa se sam načeloma ne porablja oz. spremeni. Aktivacijsko energijo (čeprav je v prisotnosti katalizatorja manjša) pa moramo vseeno dovesti (segrevanje, električni tok), pri fotokatalizi to dosežemo z elektromagnetnim valovanjem. Pomemben pa je še en dejavnik, katalizator mora sevanje absorbirati in dovedeno energijo čim bolj učinkovito prenesti na okoliške spojine. V zadnjih desetletjih se kot najprimernejši katalizatorji preučujejo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,...

Prvi proces pri fotokatalizi je torej vzbujanje elektrona v (Slika 4) a.) čistem polprevodniku ali b.) dopiranem polprevodniku z uporabo fotonov določene energije ( $h\nu$ ) in posledično inducirani pojav vrzeli ( $h^+$ ) in prostih elektronov ( $e^-$ ), (Kaneke in Okura, 2002).

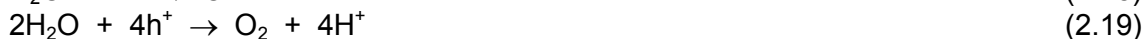


**Slika 4:** Absorpcija fotona a) v čistem ter b) dopiranem polprevodniku (Kaneke in Okura, 2002).

Ločitev električnega naboja je torej ključna, saj nastale vrzeli in prosti elektroni vplivajo na spojine v okolici polprevodnika (2.17). Vrzeli organske spojine oksidirajo, elektroni pa reducirajo. Posledica teh reakcij je nastanek novih radikalov in nadaljnja razgradnja organskih snovi.



V primeru TiO<sub>2</sub> je energija, ki je potrebna, da elektron preide iz valenčnega v vzbujen pas, 3,2 eV. Ta energija ustreza fotonu z valovno dolžino  $\lambda = 390$  nm in manj. Ko kristal TiO<sub>2</sub> absorbira foton energije vsaj 3,2 eV, pride do nastanka e<sup>-</sup> in h<sup>+</sup>. Vrzeli inducirajo nastanek OH<sup>\*</sup> radikalov (2.18). Proste elektrone pa sprejme kisik, ki se reducira do superoksidnega aniona (2.21), seveda pa je lahko rezultat reakcije med kisikom, protoni (vodikovimi ioni) in prostimi elektroni tudi voda (2.22, Kaneko & Okura, 2002).



### 2.2.3 Prednosti in slabosti TiO<sub>2</sub> fotokatalize

Uporaba TiO<sub>2</sub> fotokatalize ima veliko dobrih in nekaj slabih lastnosti, ki jih je mogoče z nadaljnjim razvojem te oblike NOM rešiti (Černigoj: Dissertation, 2007). Lastnosti, ki prispevajo k privlačnosti TiO<sub>2</sub> fotokatalize za raznovrstno uporabo pri obdelavi pitne in odpadne vode, so:

- nizka cena in visoka kemijska stabilnost TiO<sub>2</sub>,
- za fotokatalitsko delovanje potrebuje le O<sub>2</sub> in UVA svetlobo (umeten vir ali sonce),
- uporabnost za razgradnjo nizkih koncentracij zelo toksičnih kemikalij (pitna voda),
- ioni, prisotni v vodi, ne vplivajo bistveno na delovanje TiO<sub>2</sub>,
- doseči je mogoče popolno mineralizacijo mnogih organskih snovi,
- mogoče so kombinacije z drugimi metodami za obdelavo vod,
- ni potrebe po dodatni toplotni energiji.

Po drugi strani pa se ob uporabi TiO<sub>2</sub> kot fotokatalizatorja srečujemo z različnimi problemi:

- počasna popolna mineralizacija organskih snovi, kar bi lahko pospešili s kombinacijo z drugimi dekontaminacijskimi metodami,
- potreba po prosojnosti obdelane vode v UVA spektru in majhen delež UVA svetlobe v sončnem sevanju. Obojemu bi se lahko izognili s pravo fizikalno-kemijsko modifikacijo TiO<sub>2</sub>, saj bi s tem lahko omogočili uporabo daljših valovnih dolžin,
- uporaba suspenzij TiO<sub>2</sub> in posledično potreba po filtraciji. Rešitev je imobilizacija katalizatorja na nek nosilec.

### 2.2.4 Fotokatalitska razgradnja fenola in tiakloprida

Na področju laboratorijskih raziskav fotokatalitske razgradnje fenola z uporabo TiO<sub>2</sub> je bilo do sedaj narejenega že veliko eksperimentalnega dela, kar pa ne moremo trditi za razgradnjo tiakloprida.

#### 2.2.4.1 Fotokatalitska razgradnja fenola z uporabo TiO<sub>2</sub>

V zvezi s fotokatalitsko razgradnjo fenola so znanstveniki preučevali raznorazne vplive, kot so: vpliv pH, oksični/anoksični pogoji, vpliv večkomponentnega sistema na razgradnjo fenola. Fenol so uporabili tudi kot modelno spojino pri (i) preizkušanju različnih oblik TiO<sub>2</sub> (suspenzija, imobiliziran, dopiran), (ii) pri preučevanju kombinacij TiO<sub>2</sub> fotokatalize z drugimi NOM-i.

- Vpliv pH in nasičenosti s kisikom:

O' Shea in Cardona (1995) sta raziskovala vpliv pH na fotokatalitsko razgradnjo fenola v TiO<sub>2</sub> suspenziji v prisotnosti in odsotnosti kisika. Ugotovila sta, da je hitrost razgradnje najvišja v pH območju med 5 in 9 ter da prisotnost kisika bistveno prispeva k razgradnji fenola. Rezultat njunih raziskav je tudi ugotovitev, da se raztopina fenola v prisotnosti in odsotnosti TiO<sub>2</sub> rdečkasto obarva, kar je posledica neposredne fotolize fenola in nastanka oligomerov.

- Razgradnja z imobiliziranim TiO<sub>2</sub>:

Hosseini in sod. (2007) so preizkušali učinkovitost razgradnje fenola z uporabo imobiliziranega TiO<sub>2</sub> (Degussa P25). Tega so imobilizirali na perlitne granule, stekleno ploščo in vlakna iz jekla. Poleg tega so opazovali tudi vpliv moči izvora UVA svetlobe na hitrost razgradnje in nastanek stranskih produktov. Z eksperimenti so ugotovili, da izmed teh treh imobiliziranih katalizatorjev na steklo najbolje učinkuje na razgradnjo fenola ter da močnejši izvor UVA svetlobe bistveno pospeši hitrost razgradnje.

- Razgradnja z uporabo z žveplom dopiranega TiO<sub>2</sub>:

Liu in Chen (2008) sta z S dopirala TiO<sub>2</sub> in s tem dosegla znižanje aktivacijske energije za vzbujanje elektrona v katalizatorju. To sta dosegla s pravim masnim razmerjem med TiO<sub>2</sub> in S ter pravo temperaturo, pri kateri je potekala kristalizacija. Tako lahko fotoni z valovno dolžino manjšo od 550 nm že povzročijo nastanek prostih e<sup>-</sup> in h<sup>+</sup>. Suspenzijo dopiranega katalizatorja sta primerjala s standardnim katalizatorjem (Degussa P25) ter pri tem uporabila fenol. Hitrost razgradnje le-tega je z novim, dopiranim katalizatorjem, precej višja.

- Vpliv TiO<sub>2</sub> in O<sub>2</sub> na hitrost elektrokemične oksidacije fenola:

Wang in sod. (2007) so preučevali vpliv suspendiranega TiO<sub>2</sub> in prepihovanja s kisikom na hitrost razgradnje fenola v reaktorju za elektrokemično oksidacijo s prisotnostjo aktivnega oglja. Ugotovili so, da se z dodatkom TiO<sub>2</sub> in prepihovanjem s kisikom dosega hitrejšo oksidacijo s fenolom močno obremenjenih vod, ob tem pa se zelo podaljša življenjska doba aktivnemu ogljiku.

- Razgradnja z uporabo TiO<sub>2</sub> in dodatnih oksidantov:

Dhanalakshmia in sod. (2008) so raziskovali vpliv pomožnih oksidantov (perokso monosulfata in perokso disulfata) na hitrost razgradnje z uporabo TiO<sub>2</sub> ter jo primerjali s principom, pri katerem se dodaja vodikov peroksid. Ugotovili so, da se ob dodatku perokso monosulfata hitrost razgradnje fenola drastično poveča in je primerljiva s hitrostjo reakcije ob dodajanju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. V nasprotju s tem pa se ob dodajanju perokso disulfata hitrost reakcije ne poveča bistveno.

- Razgradnja v dvokomponentnem sistemu:

Razgradnjo fenola in m-nitrofenola v eno in dvokomponentnem sistemu s suspenzijo TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) so spremljali Chiou in sod. (2007). Z eksperimenti so prišli do sklepa, da se v primerjavi z enokomponentnim sistemom v dvokomponentnih sistemih



hitrost reakcije za posamezno komponento precej zniža. Ugotovili so tudi, da faza temne adsorpcije fenola na katalizator nekoliko poveča hitrost razgradnje.

#### 2.2.4.2 Fotokatalitska razgradnja tiakloprida

Na področju fotokatalitske razgradnje tiakloprida je bilo do sedaj narejeno manj eksperimentalnega dela. Preučevalo se je predvsem vpliv različnih kombinacij med  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $TiO_2$  in UV na hitrost razgradnje tiakloprida.

- Razgradnja tiakloprida z  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/TiO_2/UV$  in  $O_2/TiO_2/UV$ :

Černigoj in sod. (2007a) so raziskovali fotokatalitsko razgradnjo tiakloprida z različnimi NOM-i v odvisnosti od pH. Ugotovili so, da prisotnost ozona pri vseh pH vrednostih bistveno prispeva k povečanju hitrosti razgradnje, pri eksperimentih v nevtralnem in kislem pa so opazili sinergističen vpliv  $O_3$  in  $TiO_2$  fotokatalize na razgradnjo tiakloprida.

## 2.3 Fotokatalitski reaktorji

Za raziskovanje fotokatalitske aktivnosti  $\text{TiO}_2$  in raziskovalnih potreb so znanstveniki razvili številne priprave in komore, katerih glavni sestavni deli so: izvor UV sevanja in reaktorska celica, v kateri se z razgradnjo organskega onesnaževala preizkuša fotokatalitsko učinkovitost različnih oblik  $\text{TiO}_2$  (suspenzija, imobiliziran).

Splošno je znano, da je postavitve učinkovitega fotokatalitskega reaktorja za komercialno in industrijsko rabo glavna ovira razvoja fotokatalitskih reaktorjev. Za to, da se doseže uspešno komercialno implementacijo, je potrebna optimizacija številnih parametrov, kot so: geometrija fotoreaktorja, oblika fotokatalizatorja in izkoristek izsevane energije (UV fotonov). Glavni problem, ki se pri tem pojavlja, je prenos svetlobnega sevanja v suspenzijo, sestavljeno iz vode in delcev  $\text{TiO}_2$  (deLasa s sod., 2005: 17).

Ocena količine svetlobnega sevanja in njegove razporeditve v reaktorju je ključnega pomena za ekstrapolacijo iz laboratorijske na višjo raven delovanja in primerjavo učinkovitosti različnih instalacij in postavitvev. Uspešen razvoj in povečevanje reaktorjev vključuje zviševanje števila vpadnih fotonov v časovni enoti na površino katalizatorja in enoto prostornine, ter učinkoviti izrabi vrzeli, ki nastanejo ob absorpciji svetlobnega sevanja (deLasa s sod., 2005: 17).

### 2.3.1 Reaktorji za fotokatalitsko obdelavo vode

Reaktorje za fotokatalitsko obdelavo vode delimo na podlagi lastnosti izvedbe reaktorja:

- Oblika fotokatalizatorja: katalizator je lahko v obliki suspenzije (reaktorji s suspendiranim  $\text{TiO}_2$ ) ali imobiliziran na nek nosilec (reaktorji z imobiliziranim  $\text{TiO}_2$ ),
- Izvor svetlobnega sevanja: ta predstavlja izhodišče za načrtovanje reaktorja. Uporablja se lahko UV polikromatske sijalke ali sončno sevanje.
- Postavitev vira svetlobnega sevanja: ta predstavlja bistveno značilnost in določa različne konfiguracije reaktorjev: reaktorji s potopljenim virom, reaktorji z zunanjim virom in reaktorji z razpršenim virom svetlobnega sevanja (deLasa s sod., 2005: 19).

#### 2.3.1.1 Reaktorji s suspenzijo $\text{TiO}_2$

Trenutno se za namene obdelave vode največ uporabljajo reaktorji s suspenzijo  $\text{TiO}_2$ , ki kažejo višjo fotokatalitsko učinkovitost v primerjavi z reaktorji z imobiliziranim  $\text{TiO}_2$ . Wyness in sod. (1994) so raziskovali učinkovitost solarnih fotokatalitskih reaktorjev in ugotovili, da so bile razgradne konstante za reaktor s suspenzijo od 2 do 5x višje od reaktorja z imobiliziranim katalizatorjem. Kljub temu pa je pri tej primerjavi potrebno paziti, saj so lahko parametri, kot naprimer količina absorbiranega svetlobnega sevanja, v reaktorjih različni. Po končanem postopku fotokatalize je potrebno delce  $\text{TiO}_2$  (0,1 mikrona) iz suspenzije ločiti. Proces separacije tako zaplete in podraži proces fotokatalitske razgradnje. Za postopek separacije je možna uporaba različnih tehnik in pripravkov: drago ultra-centrifugiranje, usedanje delcev čez noč, ultrafiltracija in koagulacija z uporabo železovega sulfata ali bazičnega aluminijevega klorida (deLasa s sod., 2005: 20).

Ločimo več vrst reaktorjev z umetnim virom UV sevanja, v katerih se uporablja katalizator v suspenziji: Krožni suspenzijski reaktor – *Slurry annular reactor (SAR)*, Reaktor z odprtim tokom – *Open upflow reactor (OUR)*, Pretočni reaktor z membrano s filtracijskim sistemom – *Integrated flow reactor membrane with filtration system*, Reaktor z vrtničnim tokom – *Swirl flow reactor*, Taylorjev vrtnični reaktor – *Taylor vortex reactor*, Turbulentni suspenzijski reaktor – *Turbulent slurry reactor*, Foto-CREC-vodni-II reaktor - *Photo-CREC-water-II reactor in Foto-CREC-vodni-III reaktor - Photo-CREC-Water-III reactor*. Od naštetih je le zadnji, *Photo-CREC-Water-III* reaktor, razvit z namenom simulacije reaktorja, obsevanega s sončno svetlobo. Njegove glavne značilnosti so: (i) zunanji izvor UV sevanja (8 x 15 W sijalk), (ii) večja sevalna površina, (iii) senzor za merjenje svetlobnega toka, nameščen v notranji reaktorski cevi in (iiii) možnost postavitve še notranjega izvora UV sevanja za bolj enakomerno obsevanje reaktorja (deLasa s sod., 2005: 39).

### 2.3.1.2 Reaktorji z imobiliziranim TiO<sub>2</sub>

Reaktorji z imobiliziranim katalizatorjem za fotokatalitsko obdelavo vode ali zraka so si po konfiguraciji precej podobni. Bistvo teh reaktorjev je, da je TiO<sub>2</sub> imobiliziran na nosilec s fizikalnimi silami ali kemijskimi vezmi. Nosilci za katalizator so lahko: aktivno oglje, optična vlakna, steklena vlakna, steklo, steklene kroglice, steklena volna, membrane, kvarčni pesek, zeoliti, nerjaveče jeklo, teflon, papir,... (deLasa s sod., 2005: 20).

V tipičnem reaktorju z imobiliziranim TiO<sub>2</sub> se lahko slednjega prevleče oz. pritrdi na stene reaktorja okrog izvora svetlobnega sevanja ali imobilizira na trdni nosilec. Ker vodna faza ne vsebuje TiO<sub>2</sub> delcev, imajo ti reaktorji pomembno prednost, saj ni potrebe po obnavljanju katalizatorja. Relavantna primera teh reaktorjev sta reaktor s prevlečenimi optičnimi vlakni in večcevni reaktor. Reaktorji z imobiliziranim TiO<sub>2</sub> dovoljujejo kontinuirno uporabo katalizatorja in odpravljajo potrebo po filtraciji in ponovnem uvajanju katalizatorja v sistem (deLasa s sod., 2005: 21).

Razvitih je bilo več vrst reaktorjev z imobiliziranim TiO<sub>2</sub>, v katerih se uporablja umeten vir UV sevanja: Reaktor s padajočim filmom – *Falling film reactor (FFR)*, Reaktor z optičnimi vlakni – *Fibre optic cable reactor (FOCR)*, Večcevni reaktor – *Multiple tube reactor (MTR)*, Reaktor s polnilom – *Packed bed reactor (PBR)*, Reaktor z vrtečim diskom in periodičnim osvetljevanjem – *Rotating disk reactor with controlled periodic illumination*, Spiralni reaktor *Spiral glass tube reactor*, Reaktor s cevni izvorom svetlobe – *Tube light reactor in Foto-CREC vodni I reaktor - Photo-CREC water I reactor*. Od teh nobeden ne simulira reaktorja s sončnim sevanjem (deLasa s sod., 2005: 24).

### 2.3.1.3 Primerjava reaktorjev s suspenzijo TiO<sub>2</sub> in reaktorjev z imobiliziranim TiO<sub>2</sub>

V tabeli so zbrane pomembnejše prednosti in slabosti reaktorjev s suspenzijo ali imobiliziranim fotokatalizatorjem (deLasa s sod., 2005: 21).

**Tabela 1: Primerjava sistemov s suspenzijo in sistemov z imobiliziranim katalizatorjem.**

Reaktorji s TiO <sub>2</sub> suspenzijo	Reaktorji z imobiliziranim TiO <sub>2</sub>
<p><i>Prednosti:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Dobra disperzija katalizatorja</li> <li>• Velika površina katalizatorja glede na prostornino reaktorja</li> <li>• Omejen masni prenos</li> </ul>	<p><i>Prednosti:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kontinuirno delovanje</li> <li>• Ob uporabi nosilca z adsorpcijskimi lastnostmi izboljšano odstranjevanje</li> </ul>

- Minimalna izguba katalizatorja tekom odstranjevanja ter nadomestitev z novim
- Dobro mešanje
- Nizek tlačni padec preko celotnega reaktorja

*Slabosti:*

- Po končanem procesu potrebna filtracija
- Efekt senčenja in absorpcija svetlobnega sevanja v delcih onesnaževal

organskega materiala iz vodne faze

- Ni potrebe po separaciji

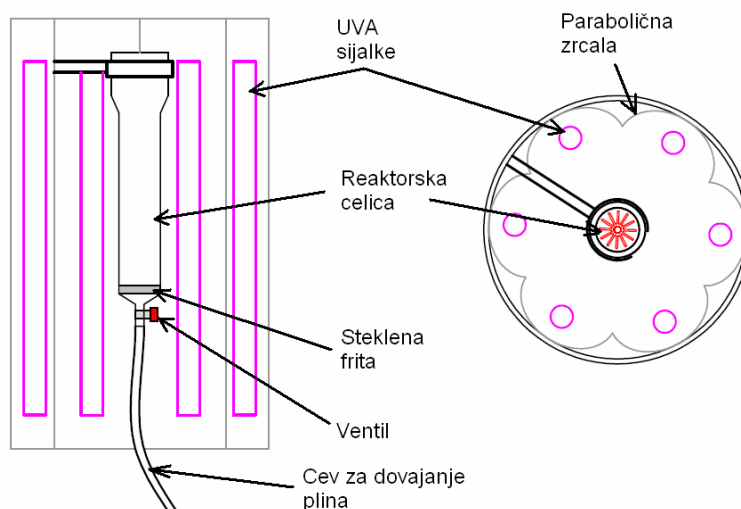
*Slabosti:*

- Nižji izkoristek svetlobnega sevanja zaradi efekta senčenja
- Omejena procesna kapaciteta zaradi možnih omejitev pri masnem prenosu
- Možna deaktivacija in spiranje katalizatorja

## 2.3.2 Fotoreaktor tipa Carberry

### 2.3.2.1 Sestava reaktorja

Reaktor tipa Carberry je sestavljen iz reaktorske celice in vstavljenega imobiliziranega katalizatorja in je postavljen v center oboda s sijalkami s parabolično odsevno površino iz poliranega aluminija (Slika 5). Reaktorsko celico sestavlja steklena celica iz borosilikatnega stekla z efektivno prostornino 250 mL (240 mm, z notranjim premerom 40 mm), ki jo na spodnjem koncu zapira steklena frita in ventil za prepihanje s plinom. Obod s šestimi sijalkami (6 x 20 W) in šestimi paraboličnimi odsevnimi površinami usmerja UV sevanje v središče reaktorja, kjer je vzporedno s sijalkami pritrjena reaktorska celica z eksperimentalno raztopino onesnaževala in katalizatorjem. Na vrhu reaktorja je pritrjen tudi poseben motorček, ki omogoča vrtenje posebej izdelanega teflonskega ali kovinskega nosilca (košare) z vpetim imobiliziranim katalizatorjem z 0 do 300 1/min (Černigoj s sod., 2007b).



**Slika 5:** Skica reaktorja tipa Carberry in njegova postavitev.

### 2.3.2.2 Možnosti uporabe reaktorja

Reaktor je razvit za simulacijo reaktorja, obsevanega s sončno svetlobo, in je v osnovi namenjen izvajanju eksperimentov razgradnje onesnaževal z uporabo imobiliziranega  $\text{TiO}_2$ . Zaradi svoje oblike reaktorska celica omogoča uporabo različnih vrst podlag za imobilizacijo katalizatorja (steklo, papir,...). Poleg tega načina uporabe lahko v reaktorski celici izvajamo tudi eksperimente s suspenzijo  $\text{TiO}_2$ , v tem primeru sicer to ni več reaktor tipa Carberry, temveč navaden cevni reaktor. Možnost prepihanja s plinom ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2$ , zrak,...) in vrtenja košare z imobiliziranim katalizatorjem omogočata dobro mešanje raztopine z onesnaževalom ter hkrati prepihanje s kisikom predstavlja vir raztopljenega kisika, potrebnega pri fotokatalizi. Prepihanje s plinom pa v primeru, ko delamo s suspenzijo, omogoča mešanje le te in preprečuje usedanje katalizatorja. Reaktor tipa Carberry se lahko zaradi svojih značilnosti in možnosti, ki jih ponuja, uporablja na različne načine, kar potrjuje njegovo uporabnost pri izvajanju eksperimentov z različnimi oblikami katalizatorja.

## 2.4 Solarni kolektorji

Poleg lesne biomase, geotermalne energije in hidroenergije je sonce najpomembnejši obnovljivi vir energije, saj s približno  $1000 \text{ W/m}^2$  Zemljine površine prispeva vso energijo, ki jo življenje na zemlji potrebuje in je v primerjavi z ostalimi viri energije tako rekoč brezčasen vir. Predvsem zaradi slednjega je vlaganje v razvoj tehnologij za izkoriščanje sončne energije bistvenega pomena za zmanjševanje izpustov toplogrednih plinov in zmanjševanje škodljivih vplivov na okolje.

Energijo sonca se izkorišča na mnogo načinov, pasivno s pasivnimi solarnimi zgradbami in aktivno s sončnimi kolektorji za segrevanje sanitarne vode, s toplotnimi črpalkami in s pretvorbo sončnega sevanja v električno energijo.

Poleg teh načinov izkoriščanja sončne energije pa poznamo še en ne tako množičen način, to je izkoriščanje v solarnih fotokemičnih sistemih. Solarno fotokemično tehnologijo lahko opredelimo kot tehnologijo, ki učinkovito zbira sončno svetlobo – fotone, s pomočjo katerih lahko potekajo različne fotokemične reakcije.

### 2.4.1 Tipi solarnih kolektorjev

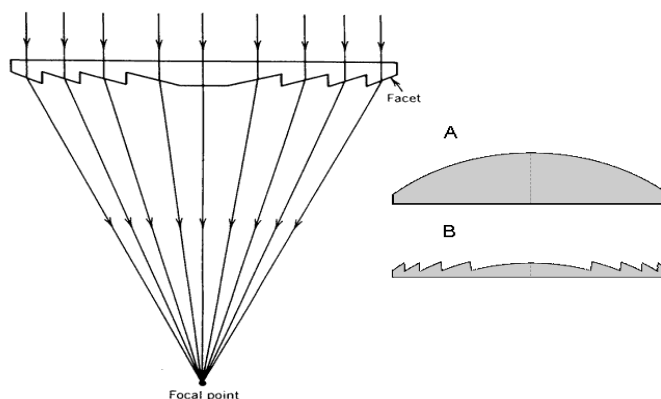
Poznamo različne vrste kolektorjev. Ločimo jih na osnovi koncentriranja sončne energije, ki ga z njimi dosežemo in s tem povezano temperaturo sistema. Poznamo tri tipe:

- nekoncentrirajoče ali nizko-temperaturne, do  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- sredjekoncentrirajoče ali srednje-temperaturne, od  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ter
- visokokoncentrirajoče ali visokotemperaturne, nad  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nekoncentrirajoči kolektorji so statični in ponavadi v obliki plošč, postavljenih pod določenim kotom, odvisnim od geografske lokacije. Njihovi glavni prednosti sta preprostost in nizka cena. Kot primer teh tipov kolektorjev sta ploščat in cevni vakuumski kolektor za segrevanje sanitarne vode (Malato, 2004).

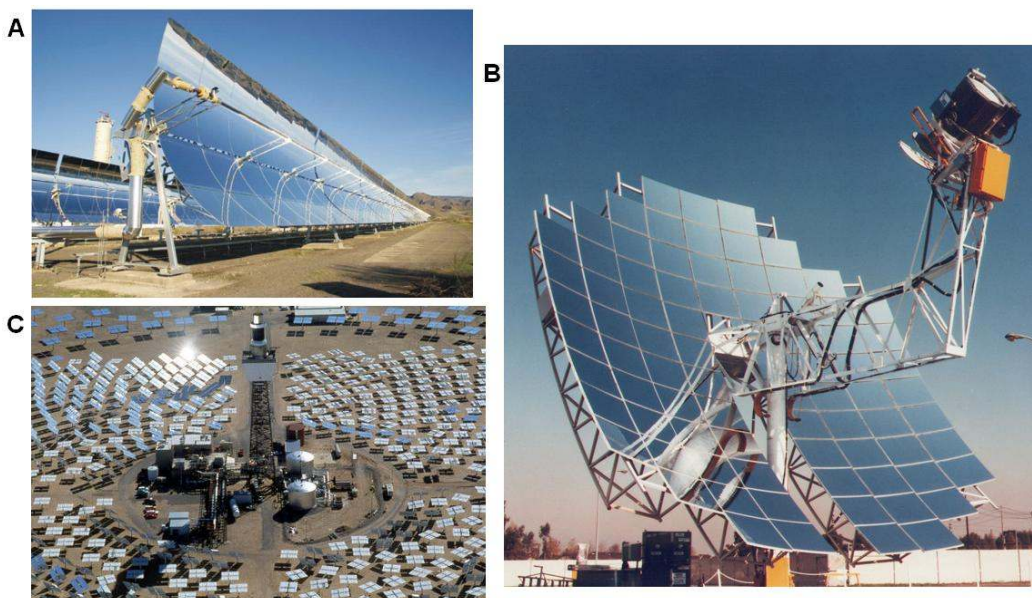
Sredjekoncentrirajoči kolektorji koncentrirajo planarno svetlobo v premico. S tem tipom kolektorjev se dosega koncentracijska razmerja med 5x in 50x, kar zahteva, da odsevna površina sledi položaju sonca (Slika 7a). Poznamo dva načina sledenja: enoosno (sledenje v smeri po azimutu ali altitudi) ter dvoosno (sledenje po azimutu in altitudi). Sem uvrščamo parabolične kolektorje (*Parabolic Trough Collectors* – PTC) in

holografske kolektorje (Fresnelove leče). Prve sestavljajo parabolične odsevne površine, ki koncentrirajo sončno sevanje na cevni absorber, nameščen v žarišče parabole. Holografske kolektorje pa sestavlja površina v obliki Fresnelove leče (podobno kot pri konveksnih lečah; Slika: 6), ki usmerja sončno sevanje v linearno žarišče (Malato, 2004).



**Slika 6:** Konveksna (a) in Fresnelova leča (b) (Malato, 2004).

Za razliko od srednjekonzentrirajočih kolektorjev visokokonzentrirajoči kolektorji usmerjajo sončno sevanje v žariščno točko in ne v linearno žarišče. Osnovani so na principu paraboloida in natančno sledijo položaju sonca v smeri dveh osi (azimutu in altitudi), tako da so vedno v optimalnem položaju. Tipična koncentracijska razmerja so med 100x in 10000x, kar se doseže le z zelo preciznimi optičnimi elementi (zrcali). Sem spadajo parabolična kotanjasta zrcala in heliostatska polja (Slika 7b,c).



**Slika 7:** Parabolični kolektorji (a; <http://spie.org/x8476.xml>), kotanjasto zrcalo (b; <http://thefraserdomain.typepad.com/energy/solarthermal/page/2/>) in heliostatsko polje (c; [http://www.halfbakery.com/idea/Mountainside\\_20Solar\\_20Chimneys](http://www.halfbakery.com/idea/Mountainside_20Solar_20Chimneys)).

Koncentracijsko razmerje  $C$  kolektorja je definirano kot razmerje med zbiralno površino ( $S_c$ ), ki predstavlja ravnino, omejeno z robovi kolektorja in površino absorberja ( $S_a$ ) ali reaktorja:

$$CR = \frac{S_c}{S_a}. \quad (2.23)$$

Gostota svetlobnega toka na absorberju, torej zbrana gostota  $j_k$ , pa je enaka gostoti svetlobnega toka sonca  $j$ , ki doseže zemeljsko površino, pomnoženo s koncentracijskim razmerjem:

$$j_k = CR \times j. \quad (2.24)$$

Ker v fotokemičnih procesih temperatura ne igra posebne vloge, se za te namene uporablja predvsem tehnologija, osnovana na nekoncentrirajočih in sredjekoncentrirajočih kolektorjih. Najpomembnejša razlika med tema dvema kategorijama je, da nekoncentrirajoči izkoristijo poleg neposredne tudi difuzno svetlobo, srednje-koncentrirajoči pa le neposredno sončno sevanje. Za razliko od termičnih in termo-kemičnih procesov, kjer se za segrevanje uporabi fotone vseh valovnih dolžin, se v fotokemičnih procesih porabljajo predvsem visoko-energijski fotoni (UV) z valovnimi dolžinami od 300 do 400 nm, maksimalno do 580 nm pri Foto-Fentonovi heterogeni fotokatalizi (Malato, 2004).

Tehnologija, ki jo pri fotokemičnih aplikacijah potrebujemo, je precej podobna tehnologiji srednje-koncentrirajočih kolektorjev za segrevanje. Do bistvenih razlik med obema je prišlo zaradi zahtev, ki se pojavijo pri uporabi v fotokemične namene:

- tekočina, v kateri poteka fotokemični proces, mora biti izpostavljena svetlobi, kar pomeni, da mora biti absorber prosojen za fotone in
- toplotna izolacija ni potrebna, ker temperatura nima posebne vloge.

#### 2.4.2 Solarni kolektorji za fotokemične procese

Poznamo tri tipe kolektorjev za fotokemične procese:

- parabolične kolektorje – PK,
- nekoncentrirajoče kolektorje in
- sestavljene parabolične kolektorje – SPK.

##### 2.4.2.1 Parabolični kolektorji

Fotoreaktorji za fotokemijske aplikacije so bili prvotno razviti na principu paraboličnih kolektorjev z linearnim žariščem, kar je posledica zgodovinskega poudarka na paraboličnih kolektorjih za uporabo v termalnih aplikacijah. Ta tehnologija je bila relativno dobro razvita in obstoječo infrastrukturo je bilo mogoče sorazmerno lahko prilagoditi potrebam fotokemičnega procesa. Razvita sta bila dva tipa paraboličnih kolektorjev:

- enoosni parabolični kolektor in
- dvoosni parabolični kolektor.

Dvoosni PK je sestavljen iz stebra, na katerem je pritrjena platforma, ki podpira nekaj vzporedno postavljenih PK-jev. Platforma ima dva motorja, s katerima jo računalniški sistem za sledenje obrača glede na lego sonca (po azimutu in altitudi). Tako je sistem kolektorjev vedno postavljen pravokotno glede na sončne žarke, ki se odbijejo v

reaktorsko cev, po kateri kroži kontaminirana voda. Enoosni PK ima le en motor in sledilni sistem, ki omogoča enoosno sledenje. Smer postavitve kolektorjev je ponavadi sever-jug, smer sledilnega sistema pa vzhod-zahod.

Enačba parabole paraboličnega kolektorja je:

$$y = \frac{x^2}{4f} \quad (2.25)$$

kjer je  $f$  žariščna razdalja. Če je  $D$  razdalja med roboma parabole PK-ja in  $d$  premer absorpcijske cevi, je geometrijsko koncentracijsko razmerje  $CR$ :

$$CR = \frac{D}{\pi d} \quad (2.26)$$

Osnovne komponente kolektorja so odsevna površina, absorpcijska cev, sledilni sistem in struktura kolektorja. Zaradi napak, ki se pri le teh pojavijo, prihaja do izgub. Tipično je optična učinkovitost teh kolektorjev med 50 in 75%, tako je efektivno koncentracijsko razmerje med 5 in 20x (Malato, 2004).

#### 2.4.2.2 Nekoncentrirajoči kolektorji

Nekoncentrirajoči kolektorji so v principu enostavnejši in zato cenejši od paraboličnih kolektorjev. Njihova cena je nižja zaradi enostavnejših sestavnih delov in nezahtevnega vzdrževanja. Poleg tega je postavitve sistema nekoncentrirajočih kolektorjev enostavnejša in zavzame manjšo površino, saj enota kolektorja zaradi statičnosti ne zasenči ostalih v okolici. Zaradi prej naštetih razlogov je bil razvoj te vrste kolektorjev zelo živahen. Za fotokemične aplikacije in specialne fotokatalitične procese je bilo tako razvitih pet tipov kolektorjev:

- Ploščat kolektor: katalizator je običajno pritrjen na ploskev kolektorja, po katerem z vrha navzdol z majhnim pretokom teče tekočina, ki jo fotokemično obdelujemo.
- Ploščat kolektor s padajočim filmom: ta je podoben prvemu, le da se preko filma, na katerem je nanešen katalizator, pretaka tekočina z večjim pretokom.
- Ploščat kolektor pod pritiskom je sestavljen iz dveh plošč. Ker je prostor med njima večkrat ločen, tekočina po njem kroži.
- Cevni ploščati kolektor je sestavljen iz mnogih tankih cevi, povezanih vzporedno, tako omogočajo višje pretoke kot običajni ploščati kolektorji.
- Ploščat kotanjast kolektor: to je v bistvu plitek bazen, ki hkrati predstavlja tudi fotoreaktor.

Kljub mnogim prednostim te vrste kolektorjev pa načrtovanje in postavitve takega kolektorja nista enostavna zaradi potrebe po vodoodpornem, kemično inertnem in za UV sevanje prosojnem reaktorju. V primerjavi s koncentrirajočimi kolektorji zahtevajo ti kolektorji bistveno večjo reaktorsko površino in so za to potrebni ogromni sistemi, ki morajo obenem zdržati tudi visoke tlake. Cevni kolektorji imajo tako odločilno prednost, ker zdržijo večje tlake. Kljub temu pa mora biti konstrukcija le teh enostavna in z ekonomskega stališča sprejemljiva (Malato, 2004).



### 2.4.2.3 Sestavljeni parabolični kolektorji – SPK

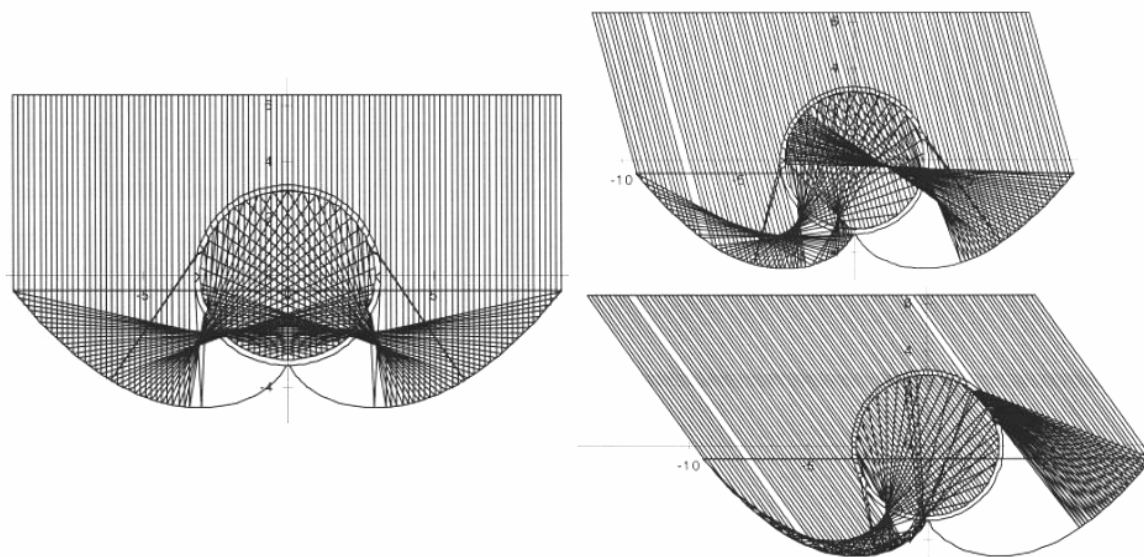
Sestavljeni parabolični kolektorji (SPK), ki se jih v večini uporablja v kombinaciji z vakuumskimi cevnimi kolektorji, so zanimiva kombinacija paraboličnih in nekonzentrirajočih kolektorjev ter so dobra izbira za uporabo v fotokemične namene. SPK so statični kolektorji z reaktorsko cevjo v centru in odsevno površino posebne oblike, ki zagotavlja najboljše optične pogoje za nizkokoncentracijske sisteme. Lahko so načrtovani s koncentracijskim faktorjem  $C=1$  in imajo prednosti obojih, paraboličnih in ploščatih ne-konzentrirajočih kolektorjev (Malato, 2004).

### 2.4.3 Sestavljeni parabolični kolektor – SPK

SPK kolektor je sestavljen iz dveh osnovnih sestavnih delov, cevne absorberja, ki igra tudi vlogo fotoreaktorja, ter odsevne površine, ki sončno sevanje usmerja v reaktor.

#### 2.4.3.1 Odsevna površina

Zaradi posebne oblike odsevne površine skoraj vse UV sevanje (ne le neposredno, ampak tudi difuzno) pade na reaktorsko cev in posledično v tekočino, ki se v njej pretaka in v kateri potekajo fotokatalitski procesi. Svetloba, ki se odbije na odsevni površini, pade na zadnjo površino reaktorske cevi (Slika 8). Glede na razmerje med površino ravnine odsevne površine in premerom reaktorske cevi je količina vpadne svetlobe na reaktor primerljiva s cevnim ploščatim kolektorjem. Podobno kot pri paraboličnih kolektorjih je postavitvev cevne napeljave enostavna, za razliko od večine nekonzentrirajočih tipov kolektorjev. Vse prej našteje prednosti SPK kolektorjev zelo pripomorejo k učinkovitosti pri fotokemičnih in fotokatalitičnih aplikacijah (Malato, 2004).



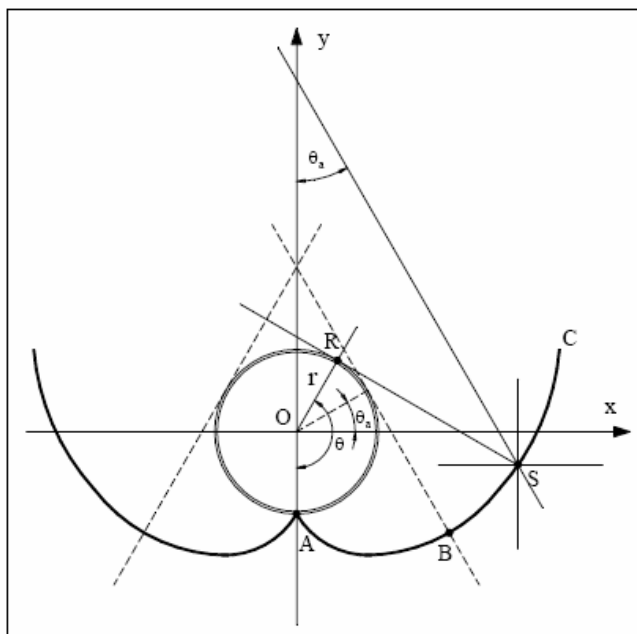
**Slika 8:** Odboj sončnega sevanja na SPK kolektorju (Malato, 2004).

Eksplicitno obliko enačbe za odsevno površino SPK-ja lahko izpeljemo s pomočjo slike (Slika 9). Točko, v kateri se svetloba odbije ( $S$ ), lahko opišemo z dvema parametroma, kotom  $\theta$  med daljicama  $\overline{OA}$  in  $\overline{OR}$ , ter razdaljo  $\rho$  med točkama  $R$  in  $S$ :

$$\theta = \overline{OA} \triangleleft \overline{OR} \quad (2.27)$$

$$\rho = \overline{RS} \quad (2.28)$$

$RS$  je tangenta na reaktorsko cev v točki  $R$ . Eden izmed najpomembnejših parametrov je sprejemni kot  $2\theta_a$ , ki predstavlja kotni izsek, skozi katerega vsi oziroma skoraj vsi žarki padejo na odsevno površino in se nato absorbirajo v reaktorski cevi, ne da bi premaknili kolektor.



**Slika 9:** Geometrijski izračun oblike odsevne površine SPK-ja (Malato, 2004).

Rešitev je sestavljena iz dveh delov, krivulje involute med točkama  $A$  in  $B$  in dela med točkama  $B$  in  $C$ :

$$\rho = r\theta \quad \text{za} \quad |\theta| \leq \theta_a + \pi/2 \quad \text{med } A \text{ in } B \quad (2.29)$$

$$\rho = r \frac{\theta + \theta_a + \pi/2 - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \quad \text{za} \quad \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad \text{med } B \text{ in } C \quad (2.30)$$

Koncentracijsko razmerje  $CR$  je podano kot:

$$CR = \frac{1}{\sin \theta_a} \quad (2.31)$$

V posebnem primeru, ko je  $\theta_a = 90^\circ$ , torej  $CR = 1$ , je vsaka SPK krivulja navadna involuta. Optimalni polovični kotni izsek ( $\theta_a$ ) odsevne površine za uporabo v fotokatalitskih aplikacijah je med  $60$  in  $90^\circ$  na obe strani normale. Ta širok kotni izsek vpadnih kotov svetlobe na odsevni površini omogoča izkoriščanje tako difuzne kot neposredne sončne svetlobe. Hkrati dovoljuje optične napake, ki se pojavijo pri postavitvi reaktorske cevi in obliki krivulje odsevne površine, kar je bistvenega pomena za znižanje stroškov postavitve mreže SPK-jev.

Odsevne površine SPK kolektorjev so ponavadi izdelane iz poliranega aluminija, struktura kolektorja je s tem in priključenimi cevmi zato precej enostavna. Ker je poliran

aluminij precej cenejši v primerjavi s steklenimi cevmi, je uporaba SPK kolektorja cenovno in po učinkovitosti ugodnejša (Malato,2004).

#### 2.4.3.2 Cevni absorber

Lastnosti fotokemičnega reaktorja morajo biti take, da dobro prepušča UV fotone in da se preko celotnega sistema vzpostavi čim manjša tlačna razlika. Omogočati mora dober stik med raztopino in površino katalizatorja ter enakomeren tok, s katerim se omogoča enakomerno dolg retenzijski čas in s tem višjo učinkovitost reaktorja. Izbira materialov, ki so za UV fotone propustni in nanjo inertni, je omejena. Temperature v fotoreaktorju lahko dosežejo vrednosti med 40 in 50 °C, poleti celo 70 do 80 °C, poleg tega pa morajo biti materiali kemijsko inertni in odporni na visok in nizek pH.

Kvarčno steklo ( $\text{SiO}_2$ ) zelo dobro prepušča UV fotone in je popolnoma kemijsko inertno, vendar je s svojo visoko ceno z ekonomskega stališča zelo vprašljiva izbira. Alternativa temu so fluoropolimeri, saj dobro prepuščajo UV fotone in so kemijsko inertni. Njihova glavna slabost je potreba po naraščajoči debelini stene reaktorja z naraščanjem minimalnega tlaka, ki je potreben za kroženje tekočine, kar znižuje prosojnost za UV sevanje. Tako je za izdelavo reaktorskih cevi najbolj primerno borosilikatno steklo z nizko vsebnostjo železa, ki prepušča UV sevanje vse do 285 nm. Pri uporabi stekla se pojavljata dva nezaželena efekta:

- absorpcija stekla v UV spektru med 300 in 400 nm, ter
- upad prosojnosti za UV sevanje tekom uporabe zaradi škodljivega vpliva UV sevanja na steklo.

Oba efekta sta posledica valenčnih sprememb kovinskih kationov v sami strukturi stekla. Še posebej škodljiv je vpliv  $\text{Fe}^{2+}$  ionov v steklu, ki se z absorpcijo fotonov  $\lambda \leq 400$  nm oksidirajo do  $\text{Fe}^{3+}$ , ki prav tako absorbirajo svetlobo UV spektra. Visoko propustnost za UV fotone je zato mogoče doseči le z zmanjšano vsebnostjo železa v steklu, do 50 mg/kg (Malato s sod., 2002).

#### 2.4.4 Uporaba SPK kolektorja v fotokatalizi

Poznamo dva načina uporabe  $\text{TiO}_2$  v SPK pilotnih sistemih. Največkrat v takih sistemih uporabljajo suspendiran  $\text{TiO}_2$ , v določenih raziskavah pa se posvečajo tudi razgradnji s  $\text{TiO}_2$ , imobiliziranim na razne nosilce, npr.:  $\text{SiO}_2$  (Fernandez, 1995), papir (Matsubara et al, 1995), Pyrex steklo (Fernandez, 1995) ali steklena vlakna (Shifu et al., 1998; Kim et al., 1999).

Uporaba  $\text{TiO}_2$  v obliki suspenzije je učinkovitejša zaradi večje površine katalizatorja, kjer lahko potekajo razgradne reakcije. Ob koncu procesa fotokatalize je potrebno te delce v posebni fazi usedanja ali filtracije odstraniti, kar pa bi v komercialnih aplikacijah procesu zvišalo ceno. Alternativno temu predstavlja uporaba imobiliziranega katalizatorja, kar bi odpravilo potrebo po odstranjevanju in filtraciji. Po drugi strani pa se s tem načinom uporabe katalizatorju zmanjša površina, namenjena reakcijam z organskimi snovmi (Robert, 1999).

Dobra lastnost absorpcijske cevi in tako SPK je v tem, da s svojimi dimenzijami dovoljuje veliko možnosti načina postavitve imobiliziranega katalizatorja in uporabo različnih materialov, ki lahko predstavljajo nosilni element katalizatorja. S kombinacijo teh dveh bi bilo mogoče doseči višjo učinkovitost imobiliziranega fotokatalizatorja.

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Uporabljeni materiali in metode

##### 3.1.1 Standardi in topila

Za izvajanje eksperimentov sem potreboval: tiaklopid, fenol ( $C_6H_6O$ ), amonijev acetat ( $NH_4OOCCH_3$ ), acetonitril, deionizirana voda, klorova(VII) kislina (71 %), etanol, kisik:  $O_2$  (Merck Slovenia), sintetični zrak: 79,5 %  $N_2$ , 20,5 %  $O_2$  (Messer), železov(III) sulfat ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), kalijev oksalat ( $K_2C_2O_4$ ), amonijev oksalat ( $(NH_4)_2C_2O_4$ ), EDTA1,10-fenantrolin in pufer v obliki vodne raztopine  $NaOAc \cdot 3H_2O$  in  $H_2SO_4$ .

##### 3.1.2 Priprava standardnih raztopin

Pri izvajanju eksperimentov sem potreboval naslednje raztopine:

###### Raztopina I.:

Tiaklopid (50,0 mg) sem raztopil v deionizirani vodi (1,00 L) in jo po potrebi nakisal z 71 % klorovo(VII) kislino ( $HClO_4$ , 53  $\mu L/L$ ) do  $pH=3,2$ . Raztopino sem ustrezno redčil z deionizirano vodo in pripravil sledeče koncentracije raztopin: 30, 10, 5 in 1 mg/L, ki sem jih potreboval za pripravo umeritvene krivulje. Osnovno raztopino ( $\gamma = 50$  mg/L) sem uporabil za obsevanje v fotoreaktorju tipa Carberry (Černigoj s sod., 2007a)

###### Raztopina II.:

Fenol (50,0 mg) sem raztopil v deionizirani vodi (1,00 L) in jo po potrebi nakisal z 71 % klorovo(VII) kislino ( $HClO_4$ ; 53  $\mu L$ ) do  $pH=3,2$ . Nato sem raztopino ustrezno redčil z deionizirano vodo in pripravil raztopine s koncentracijami: 30, 10, 5 in 1 mg/L, ki sem jih potreboval za pripravo umeritvene krivulje. Osnovno raztopino ( $\gamma = 50,0$  mg/L) sem uporabil za obsevanje v fotoreaktorju tipa Carberry.

###### Raztopina III.:

Fenol (500,0 mg) sem raztopil v vodovodni vodi (10,0 L), raztopino nato ustrezno redčil z vodovodno vodo in pripravil raztopine s koncentracijami: 30, 10 in 5 mg/L, ki sem jih potreboval za pripravo umeritvene krivulje. Osnovno raztopino ( $\gamma = 50,0$  mg/L) sem uporabil za obsevanje v reaktorju tipa Carberry ali pilotnem sistemu.

##### 3.1.3 Priprava vzorcev za HPLC analizo

Predpriprava vzorcev je bila potrebna le v primeru, ko sem eksperimentalno določal hitrost razgradnje organskih molekul v suspenziji s  $TiO_2$  PC-500. Vzorce je bilo potrebno centrifugirati 25 min pri 13000 1/min (CENTRIFUGE 5415R, Eppendorf). S centrifugiranjem sem odstranil delce  $TiO_2$  in za analizo s tekočinskim kromatografom uporabil le supernatant.

##### 3.1.4 Uporabljene analizne metode

###### 3.1.4.1 Določanje koncentracije spojin s pomočjo HPLC-DAD

Za določanje koncentracije tiakloprida in fenola sem uporabljal tekočinski kromatograf visoke ločljivosti v kombinaciji z detektorjem z diodno matriko (HPLC-DAD).

## Kromatografski pogoji za HPLC-DAD

Pri določanju koncentracij tiakloprida in fenola v vzorcih sem uporabljal dve metodi:

**Tabela 2: Za HPLC analizo uporabljeni analizni metodi.**

### Metoda 1

- kromatograf: Hewlett Packard 1100 Series
- kolona A: Zorbax C8 (250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m) s predkolono Alltech (10 x 4 mm) ali
- kolona B: Luna C18 (150 x 2 mm, 3  $\mu$ m) s predkolono
- detektor: Diode array detector ( $\lambda_{\max}$ =242 nm za tiaklopid in 214 nm za fenol)
- volumen iniciranja: 10  $\mu$ L
- pretok: 1 mL/min
- mobilna faza: 10 mM amonijev acetat in acetonitril HPLC grade

t [min]	10 mM amon. acet.	acetonitril
0,00	85%	15%
4,00	85%	15%
16,00	30%	70%

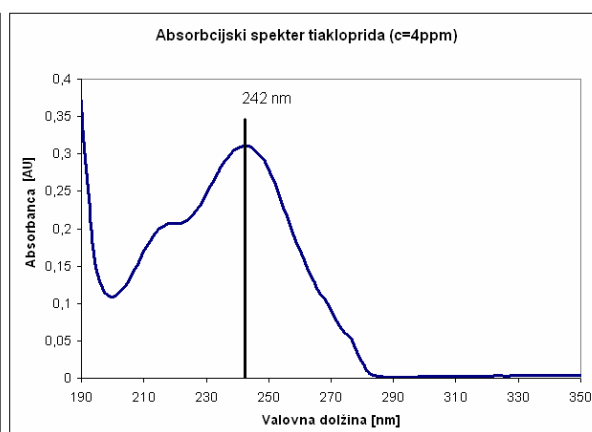
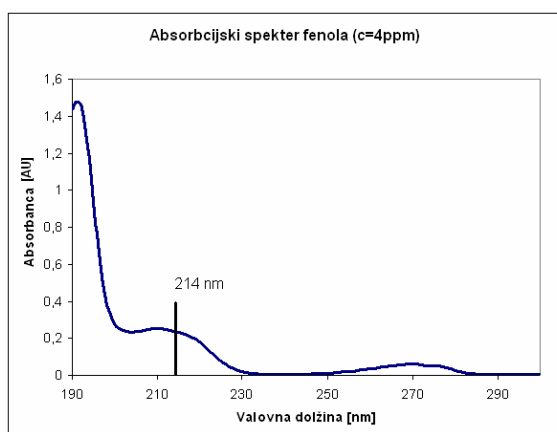
- elucija: gradientna
- temperatura kolone: 25 °C

### Metoda 2

- kromatograf: Hewlett Packard 1100 Series
- kolona A: Zorbax C8 (250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m) s predkolono Alltech (10 x 4 mm) ali
- kolona B: Luna C18 (150 x 2 mm, 3  $\mu$ m) s predkolono
- detektor: Diode array detector ( $\lambda_{\max}$ =242 nm za tiaklopid in 214 nm za fenol)
- volumen iniciranja: 10  $\mu$ L
- pretok: 0,8 mL/min
- mobilna faza: 10 mM amonijev acetat in acetonitril HPLC grade

t [min]	10 mM amon. acet.	acetonitril
0,00	85%	15%
4,00	85%	15%
16,00	30%	70%

- elucija: gradientna
- temperatura kolone: 25 °C



**Slika 10:** UV absorpcijska spektra fenola in tiakloprida, oba pri koncentraciji  $\gamma = 4$  mg/L (HP 8453 UV-Vis spektrofotometer, 190 – 1100 nm).

Na Sliki 10 sta prikazana absorpcijska spektra fenola in tiakloprida in za analizo uporabljena absorpcijska maksimuma pri 214 (fenol) oziroma 242 (tiaklopid) nm.

Koncentracije tiakloprida in fenola sem določal iz prej pripravljenih umeritvenih krivulj (Priloga C).

### 3.1.5 Merjenje svetlobne intenzitete - aktinometrija

Za izvajanje meritev svetlobne intenzitete v fotoreaktorju smo pripravili dve osnovni raztopini po standardiziranem postopku (Murov s sod., 1993), ki smo ga modificirali. Za pripravo aktinometrične raztopine smo najprej pripravili tri osnovne raztopine: raztopino železovega(III) sulfata in kalijevega oksalata ter amonijevega oksalata, ki smo ga uporabili v naši modifikaciji postopka aktinometričnih meritev. Pripravili smo tudi puferno raztopino, ki smo jo potrebovali pri pripravi vzorca za meritev s spektrofotometrom.

Priprava raztopine železovega(III) sulfata: v 0,05 M vodni raztopini  $H_2SO_4$  smo raztopili  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ , tako da je končna koncentracija raztopljenega  $Fe(SO_4)_3$  znašala 0,20 mol/L.

Raztopina kalijevega oz. amonijevega oksalata: pripravili smo vodni raztopini  $K_2C_2O_4$  (1,2 mol/L) oz.  $(NH_4)_2C_2O_4$  (0,3 mol/L). Nižja koncentracija slednjega je posledica njegove slabše topnosti v vodi.

Priprava puferne raztopine: V vodi (100 mL) smo raztopili  $NaOAc \cdot 3H_2O$  (8,2 g) in raztopino nakisali s koncentrirano  $H_2SO_4$  (1,0 mL).

Pred izvajanjem meritev smo v temi iz prej pripravljenih osnovnih raztopin pripravili potrebno količino aktinometrične raztopine. Raztopino po standardnem postopku smo pripravili v literski bučki z uporabo osnovnih raztopin železovega(III) sulfata (50 mL) in kalijevega oksalata (50 mL) ter jo dopolnili do oznake z deionizirano vodo. V primeru modificirane metode pa smo namesto kalijevega oksalata (50 mL) za pripravo raztopine uporabili raztopino amonijevega oksalata (200 mL), medtem ko je količina raztopine železovega(III) sulfata ostala enaka. Zaradi večje prostornine raztopine amonijevega oksalata je koncentracija oksalatov v obeh aktinometričnih raztopinah enaka.

Za izvajanje meritev smo v reaktorju tipa Carberry uporabili 100 mL, v pilotnem sistemu pa 530 mL aktinometrične raztopine. V našem primeru smo pri večini meritev uporabljali aktinometrično raztopino, pri pripravi katere smo uporabili raztopino amonijevega oksalata. Raztopino smo nato zlili v reaktorsko celico (Carberry) ali del reaktorske cevi (pilotni sistem) in obsevali v fotoreaktorju 25 – 60 s. V obeh primerih smo raztopino mešali, v Carberry reaktorju z vrtenjem štirih čistih stekelc in prepihanjem s kisikom, v pilotnem sistemu pa s pomočjo magnetnih mešal. Z mešanjem smo preprečili senčenje raztopine v osrednjem delu reaktorja, ki bi lahko nastopilo zaradi v reakciji porabljenega železa(III) v plasti tik za reaktorskim steklom. Med vsako meritvijo smo 1 mL aktinometrične raztopine postavili izven fotoreaktorja, tako nam je le-ta služila kot slepi vzorec. Pazili smo, da so bile meritve izvajane le v prisotnosti UV sevanja iz reaktorskih luči.

Po končanem obsevanju smo pri rdeči svetlobi 1 mL raztopine odpipetirali v 10 mL bučko, dodali 2,0 mL 0,2 % vodne raztopine 1,10-fenantrolina, 0,5 mL puferne raztopine in z deionizirano vodo dopolnili do oznake. Mešanico smo dobro premešali in spektrofotometrično izmerili absorbanco ( $\lambda = 510$  nm). Enako smo storili tudi s slepim

vzorcem. Iz absorbanc smo s pomočjo aktinometrične enačbe (3.1) izračunali svetlobno intenziteto na 1,0 mL raztopine (Murov s sod., 1993).

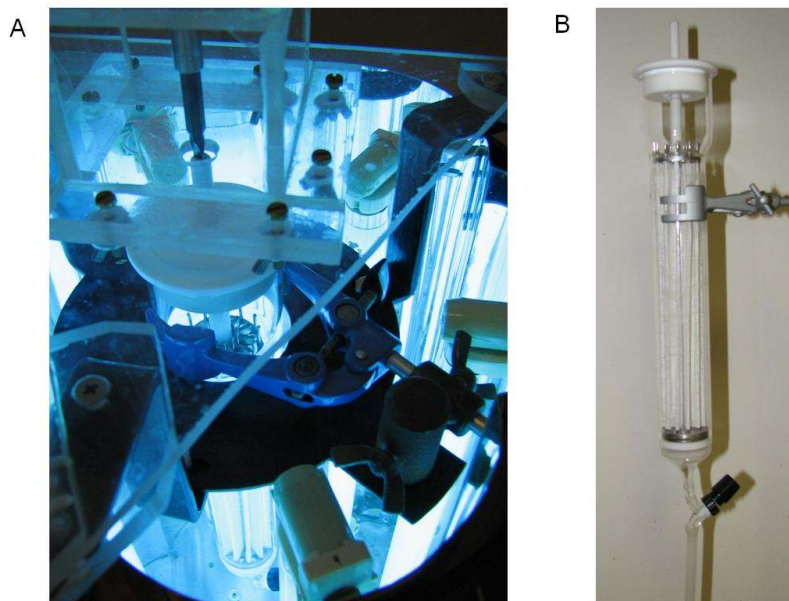
$$I(\text{einsteins} / \text{min}) = I(\text{mol}(\text{photons}) / \text{min}) = \frac{AV_2V_3}{\varepsilon d\Phi_\lambda tV_1} \quad (3.1)$$

- A* Absorbanca (pri  $\lambda=510$  nm) aktinometrične raztopine po obsevanju z odštetim slepim vzorcem,  
*d* dolžina optične poti v kiveti, ki smo jo uporabili pri merjenju A (1 cm)  
 *$\varepsilon$*  ekstinkcijski koeficient železovega 1,10-fenantrolin kompleksa pri 510 nm ( $\sim 1,11 \cdot 10^4$  L/molcm)  
 *$\Phi_\lambda$*  Kvantni izkoristek nastajanja železa(III) pri uporabljeni valovni dolžini obsevanja (v našem primeru je vrednost kvantnega izkoristka 1,18)  
*V<sub>1</sub>* prostornina (v mL) aktinometrične raztopine, uporabljene za analizo (1 mL),  
*V<sub>2</sub>* celotna prostornina (v L) aktinometrične raztopine, ki smo jo obsevali,  
*V<sub>3</sub>* prostornina bučke (v mL), v kateri smo pripravili razredčitev za merjenje A (10 mL),  
*t* čas obsevanja (v min).

### 3.2 Postopek fotokatalitske razgradnje

#### 3.2.1 Fotoreaktor tipa Carberry

Za laboratorijsko izvedbo poskusov fotokatalitske razgradnje tiakloprida in fenola smo uporabili fotoreaktor tipa Carberry, sestavljen iz koncentrično postavljenih šestih UV svetilk (CLEO 20W, 438 mm x 26 mm, Philips; z emisijskim maksimumom pri 355 nm), šestih paraboličnih zrcal iz poliranega aluminija, ki so fotone usmerjala v center reaktorja, ter fotokatalitske celice iz borosilikatnega stekla, postavljene v centru reaktorja, ki omogoča tudi prepihanje s plinom (Slika 11). Prostornina celice znaša 250 mL, prostornina obsevanega vzorca, uporabljenega pri eksperimentu, pa je bil vedno 100 mL. (Černigoj s sod., 2007b).



**Slika 11:** Fotoreaktor tipa Carberry (A) in fotokatalitska celica z dovodno cevjo za plin (B).

Z eksperimenti smo določali učinkovitosti fotokatalizatorjev v treh oblikah:

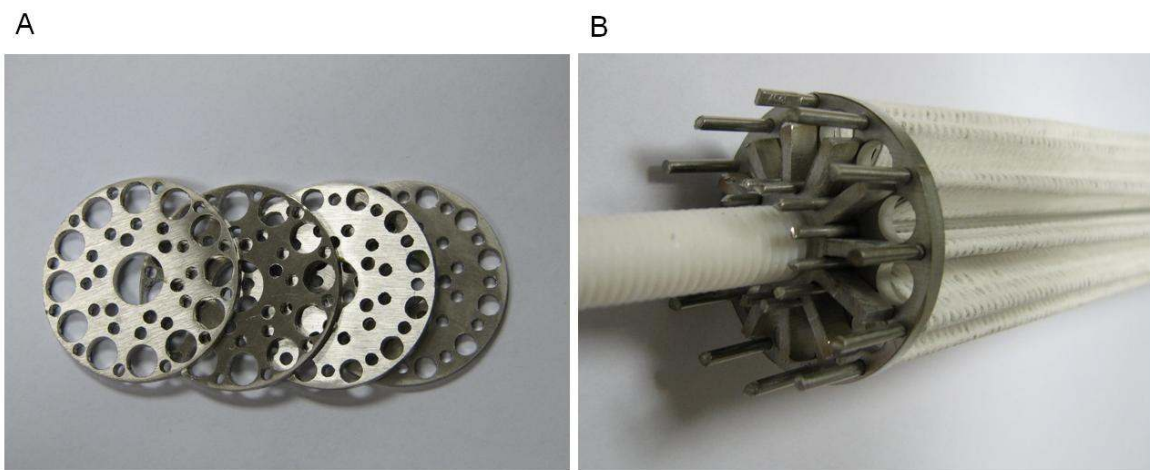
- Suspenzija, ki smo jo dobili s suspendiranjem prahu PC-500 (proizvajalca Millennium) v vodi (kristalna oblika: 100% anatas; velikost delcev:  $15\pm 5$  nm),
- imobiliziran katalizator na steklu, za izdelavo katerega smo uporabili  $\text{TiO}_2$  v obliki prahu – P25, proizvajalec Degussa (kristalna oblika: 80% anatas in 20% rutil; velikost delcev: anatas  $24\pm 2$  in rutil  $37\pm 3$  nm) (Gumy, 2006) in
- imobiliziran katalizator (tip  $\text{TiO}_2$ : PC-500) na vlaknatem nosilcu (Br 1048: 75, Priloga A), proizvajalec Ahlstrom.

### 3.2.1.1 Priprava katalizatorjev

Katalizator v obliki suspenzije smo pripravili tako, da smo zatehtali želeno maso katalizatorja (PC-500) in ga nato s pomočjo ultrazvočne kopeli dobro suspendirali v raztopini z opazovano spojino.

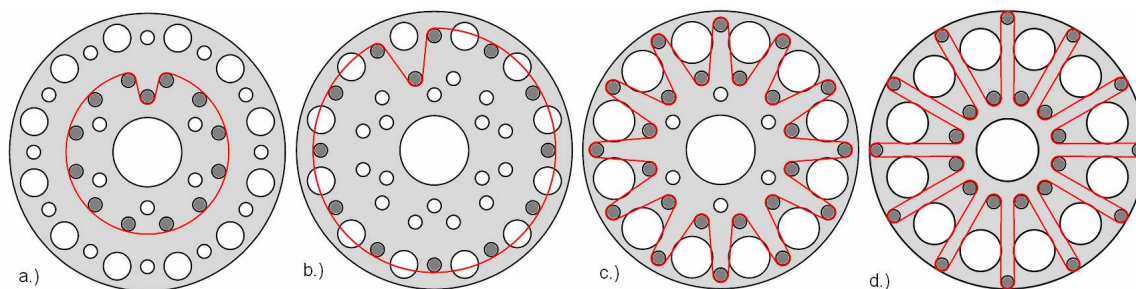
Imobiliziran katalizator na steklu smo pripravili tako, da smo najprej pripravili suspenzijo katalizatorja (P25) v etanolu (5 g/L), nato pa stekelca (175 mm x 12,5 mm x 2 mm), prevlečena z  $\text{SiO}_2$ , pomakali v suspenzijo, izvlekli iz suspenzije in segrevali ( $T = 500$  °C). Ta postopek smo ponavljali toliko časa, dokler nismo prišli do želenega razmerja med maso katalizatorja in površino. Pri eksperimentu smo uporabili enajst stekelc, eno stekelce pa nam je služilo za rezervo.

Imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu smo kupili pri proizvajalcu Ahlstrom. Z zvijanjem in napenjanjem na poseben jeklen nosilec smo oblikovali želeno geometrijo imobiliziranega katalizatorja (Slika 12). Pred napenjanjem katalizatorja na nosilec smo katalizator dobro navlažili, zato, da je bil po končanem postopku dobro napet. Pred vsakim eksperimentom smo z njega dobro sprali slabo vezane delce  $\text{TiO}_2$ . Preizkušali smo učinkovitost štirih geometrijskih postavitve te oblike imobiliziranega katalizatorja (Slika 13). Na obeh geometrijskih postavitvah v obliki tulca pa smo dodatno preizkušali učinkovitost z eno ali dvema plastema katalizatorja na vlaknatem nosilcu.



**Slika 12:** Nosilec iz jekla (A), ki nam omogoča oblikovati želeno obliko imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu (B).





**Slika 13:** Štiri geometrijske postavitve in površina immobiliziranega katalizatorja (rdeče barve) na jeklenih nosilcih premera 40 mm: (a) »mali tulec« (1x →  $S = 48,7 \text{ cm}^2$ , 2x →  $S = 97,5 \text{ cm}^2$ ), (b) »veliki tulec« (1x →  $S = 72,8 \text{ cm}^2$ , 2x →  $S = 145,8 \text{ cm}^2$ ), (c) »odprta zvezda« ( $S = 166,4 \text{ cm}^2$ ) in (d) »velika zvezda« ( $S = 189,8 \text{ cm}^2$ ).

### 3.2.1.2 Potek eksperimentov

Po potrebi nakisani vodni raztopini tiakloprida oz. fenola s koncentracijo 50 mg/L smo pripravili en dan pred fotokatalitsko razgradnjo v reaktorju zato, da sta bili spojini popolnoma raztopljeni. Raztopini smo shranili v temnem prostoru.

Raztopino tiakloprida oz. fenola (100 mL) smo prelili v fotokatalitsko celico, dodali na posebnem nosilcu pritrjen fotokatalizator in odvzeli alikvot vzorca (cca. 1 mL). V primeru, ko smo delali s suspenzijo fotokatalizatorja, smo najprej zatehtali potrebno maso  $\text{TiO}_2$  in ga s pomočjo ultrazvočnega mešala dobro suspendirali v raztopini onesnaževala, kar smo prelili v celico. Pri slepem eksperimentu smo obsevali enako raztopino z onesnaževalom, vendar brez prisotnega katalizatorja.

Prepihovanje s kisikom oz. sintetičnim zrakom smo omogočili tako, da smo pritrdili dovodno cev plina na spodnji del fotokatalitske celice, kjer je plin skozi frito prehajal v raztopino. Pretoka nismo določali, saj je nasičena količina raztopljenega plina v raztopini odvisna le od temperature raztopine. Celico smo nato postavili v reaktor in jo pritrdili s pomočjo držala. Pazili smo, da je bila celica postavljena navpično v center reaktorja. Nato smo po potrebi na os teflonskega držala pritrdili motorček, ki je vrtil nosilec z immobiliziranim katalizatorjem in tako poleg plina še dodatno mešal raztopino.

V primeru katalizatorja na vlaknatem nosilcu in v primeru suspenzije smo pred začetkom osvetljevanja pred eksperimentom opravili tudi temno fazo eksperimenta, pri kateri smo opazovali adsorpcijo spojine na katalizator. Med temno fazo smo vzorčili v izbranih časovnih intervalih. Po končani temni fazi (15 – 30 min), smo pričeli z osvetljevanjem in prav tako v izbranih časovnih intervalih odvezemali alikvote obsevanega vzorca in jih kasneje analizirali s tekočinsko kromatografijo po metodi, opisani v poglavju 3.1.5. V primeru eksperimenta s suspenzijo je bilo potrebno odvzete alikvote pred analizo centrifugirati. Vzorec smo skupno obsevali od 30 do 120 min.

Med eksperimenti smo v primeru, ko smo izvajali razgradnjo fenola z uporabo katalizatorja na vlaknatem nosilcu, katalizator obsevali 40 min v deionizirani vodi.

Po končanem eksperimentu smo za primerjavo v nekaterih primerih izmerili pH, T in koncentracijo kisika v raztopini (Multi 340i/SET, WTW – Wissenschaftlich-Technische Werkstätten).

### 3.2.2 Pilotni sistem

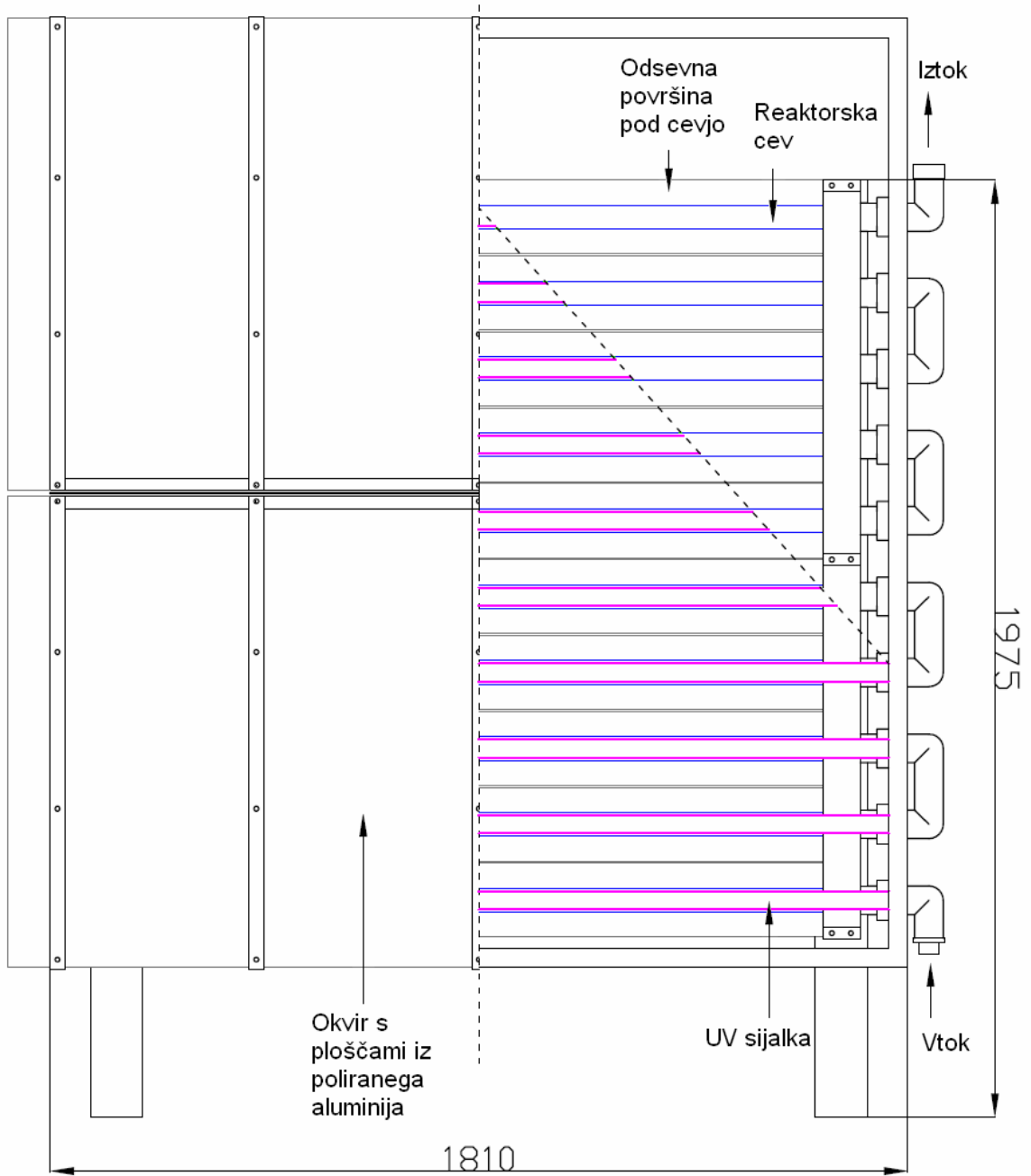
Za preizkus učinkovitosti tehnologije s katalizatorjem na vlaknatem nosilcu, ki smo jo razvili za fotoreaktor tipa Carberry, smo uporabili pilotni sistem. Tega smo sestavili iz SPK-ja, vira UVA sevanja, povezovalnih teflonskih cevi in črpalke.

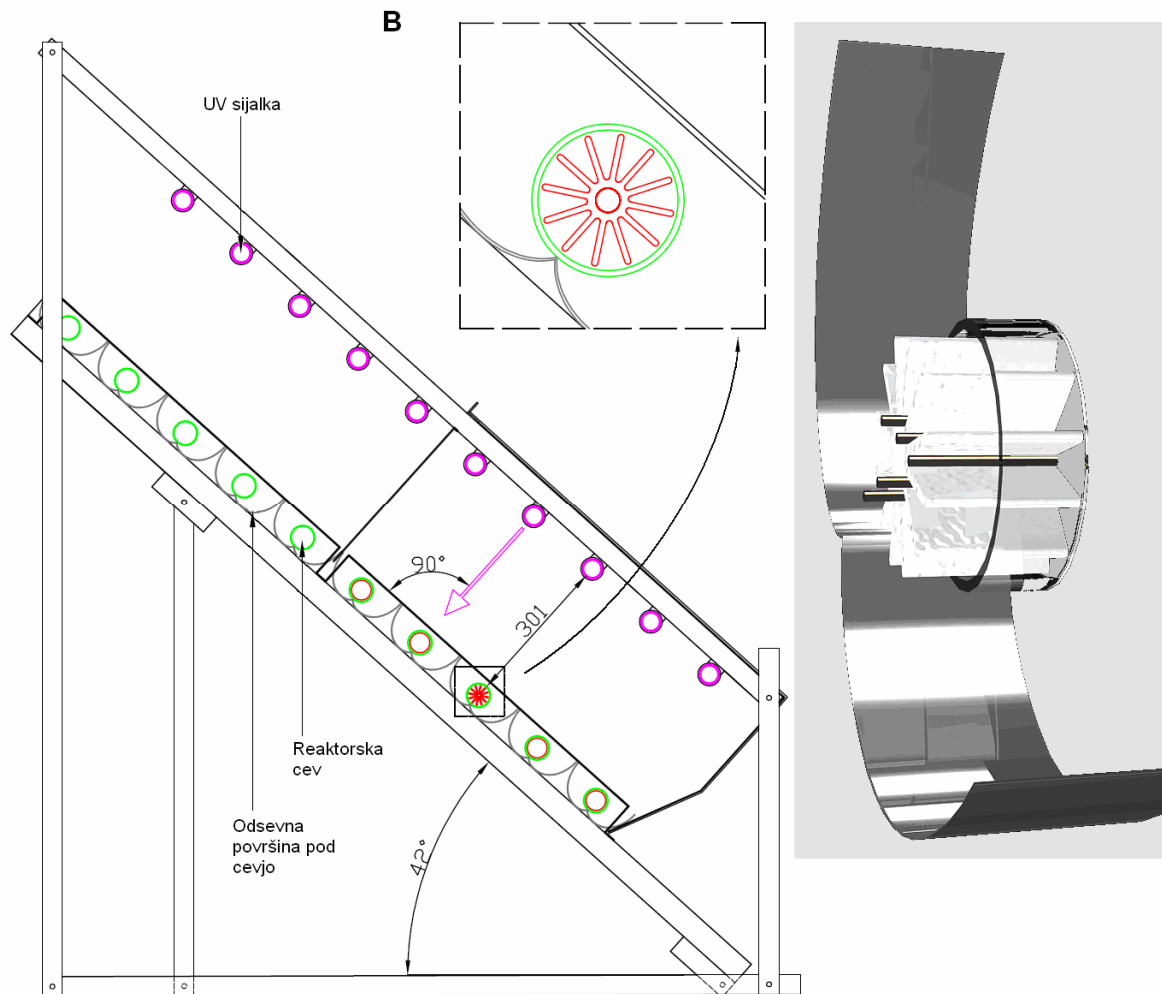
#### 3.2.2.1 Sestava pilotnega sistema

Sestavljeni parabolični kolektor – SPK (proizvajalca Ao Sol) z dimenzijami 196 x 198 cm smo najprej postavili pod kotom 42°. Na oddaljenosti 30 cm in prav tako pod kotom 42° (Slika 14b) smo nato postavili pravokotni nosilni okvir za sijalke (EVERSUN 100W/79, 1760 x 38 mm, Osram), ki so bile postavljene vzporedno s cevmi in glede na kot postavitve pravokotno nad cevmi SPK-ja (Slika 14b). Prav tako smo na ta okvir pritrdili polirane aluminijaste plošče, ki so usmerile večino svetlobe v SPK ter hkrati preprečevale izhajanje UVA sevanja iz reaktorja (Slika 14a).

Za sestavo pilotnega sistema smo uporabili spodnji del sestavljenega paraboličnega kolektorja, to je pet cevi iz borosilikatnega stekla, od katerih smo za eksperimentalno delo uporabljali le centralno cev (tretjo cev od spodaj navzgor). V ostale štiri cevi smo po celotni dolžini postavili tulce Ahlstrom papirja. S tem smo vzpostavili realne pogoje osvetljevanja, saj bi v nasprotnem primeru prišlo do prehajanja UV sevanja skozi neuporabljene reaktorske cevi in povečanega števila vpadnih fotonov v centralno reaktorsko cev, ki smo jo uporabljali pri eksperimentih. Dolžine cevi v kolektorju so 150 cm, njihov zunanji oz. notranji premer pa 50 oz. 46 mm. Prav tako smo za osvetljevanje uporabili spodnjih pet sijalk. Konca cevi smo s pomočjo posebnih priključkov in teflonskih cevi povezali s centrifugalno brezležajno črpalko (RXL-50 INOX, 0.25 kW, Lastra Tech), ki omogoča pretoke med 0 in 50 L/min. Črpalka je hkrati omogočala kroženje, mešanje in prezračevanje raztopine. Prostornina celotnega pilotnega sistema, torej ene steklene cevi, teflonskih cevi in zalogovnika za črpanje, je 5 L. (Slika 15).

**A**





**Slika 14:** Skica pilotnega reaktorja s sijalkami ter pokrivnim aluminijem (A) in okvirja s sijalkami ter postavitev nosilca z imobiliziranim katalizatorjem (B); dimenzije so v mm.



**Slika 15:** Pilotni sistem, ki smo ga uporabljali za izvajanje poskusov fotokatalitske razgradnje.

Imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu smo napeli in pritrdili na nekoliko povečan zvarjen jeklen nosilec, ki je bil po obliki enak nosilcu, ki se je pri preizkušanju v fotoreaktorju tipa Carberry izkazal za najboljšo izbiro. Za celotno dolžino cevi smo

izdelali štiri take nosilce z dolžino posameznega po 37 cm, skupna dolžina je bila tako 148 cm, celotna površina obsevanega papirja s katalizatorjem pa 0,623 m<sup>2</sup>.

### 3.2.2.2 Razgradnja fenola v pilotnem sistemu

Raztopino fenola v vodovodni vodi (50 mg/L), smo pripravili en dan pred eksperimentom zato, da se je spojina dobro raztopila. Raztopino smo hranili v plastični posodi pri sobni temperaturi.

Raztopino (5,0 L) smo ob prižgani črpalki počasi dolivali v sistem, tako da se je ta napolnil in je začela raztopina po njem krožiti. Pred osvetljevanjem smo opravili temno fazo eksperimenta, ki je trajala 15 min, nato smo odvzeli alikvot vzorca (cca. 1 mL) in začeli z osvetljevanjem. Med fazo osvetljevanja smo v izbranih časovnih intervalih odvezemali alikvote vzorca in jih analizirali s pomočjo HPLC. Vzorce smo obsevali od 3 do 6 h. Pred in po končanem eksperimentu smo za primerjavo s pogoji v reaktorju tipa Carberry izmerili pH, T in koncentracijo kisika v raztopini.

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 4.1 Svetlobna intenziteta v reaktorjih

#### 4.1.1 Rezultati

##### 4.1.1.1 Fotoreaktor tipa Carberry

Pri aktinometričnih merjenjih smo v določenih primerih uporabljali raztopino  $K_2C_2O_4$ , kot je opisano v literaturi (Murov s sod., 1993). V nadaljevanju smo  $K_2C_2O_4$  zamenjali z  $(NH_4)_2C_2O_4$ . S tem smo lahko primerjali obe, klasično in modificirano metodo. Ker ob ogledu absorpcijskega spektra in primerjavi absorbanc aktinometričnih raztopin praktično ni bilo razlik (Tabela 3), smo nadaljevali z uporabo  $(NH_4)_2C_2O_4$ .

**Tabela 3:** Rezultati primerjalnih meritev z obema raztopinama pri enakih uporabljenih prostorninah (96 mL) in obsevalnem času ( $t=25\text{ s}=0,42\text{ min}$ ).

$K_2C_2O_4$	paralela		A [AU]	t [min]	A - Slepi vzorec	I [mol/min]* $10^{-4}$
	Slepi vzorec	a	0,042	0,42		
	Meritev	a	1,136	0,42	1,094	1,92
		b	1,143	0,42	1,101	1,94
$(NH_4)_2C_2O_4$	paralela		A [AU]	t [min]	A - Slepi vzorec	I [mol/min]* $10^{-4}$
	Slepi vzorec	a	0,038	0,42		
	Meritev	a	1,139	0,42	1,097	1,93
		b	1,145	0,42	1,103	1,94

Merjenje svetlobne intenzitete v reaktorju tipa Carberry smo izvajali ob prižganih šestih UVA sijalkah, mešanju z vrtenjem, preprihovanjem s kisikom in postavljenim teflonskim nosilcem. Prostornina aktinometrične raztopine je bila 100 mL, čas obsevanja pa 25 s ali 0,42 min. Iz dobljenih rezultatov smo s pomočjo aktinometrične enačbe (3.1) izračunali število vpadnih fotonov na minuto (Tabela 4), iz tega pa število vpadnih fotonov na mL raztopin fenola/tiakloprida, ki smo jih uporabljali v eksperimentih fotokatalize (4.1).

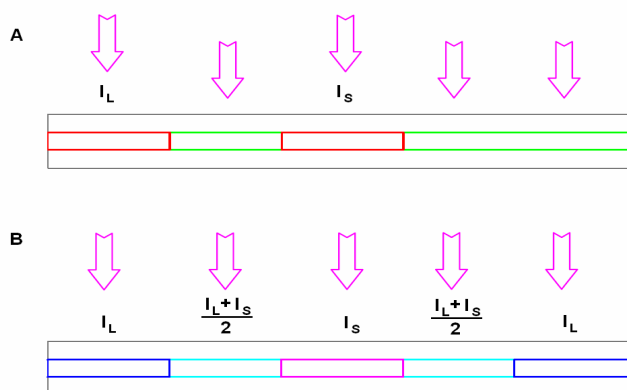
**Tabela 4:** Prikaz rezultatov meritev, izračun in povprečje količine vpadnih fotonov.

paralela		A [AU]	t [min]	A - Slepi vzorec	I [mol/min]* $10^{-4}$	$I_{pov}$ [mol/min]* $10^{-4}$
Slepi vzorec	a	0,051	0,42			2,58
	b	0,038	0,42			
Meritev 1	a	1,446	0,42	1,402	2,57	
	b	1,448	0,42	1,404	2,57	
Meritev 2	a	1,463	0,42	1,419	2,60	
	b	1,459	0,42	1,415	2,59	

$$I_V = \frac{2,58 * 10^{-4} \text{ mol} / \text{min}}{100 \text{ mL}} = 2,58 * 10^{-6} \text{ mol} / \text{mL min} \quad (4.1)$$

#### 4.1.1.2 Pilotni sistem

V pilotnem sistemu smo merili svetlobno intenziteto z uporabo dela steklene cevi iz enakega stekla in enakega premera, kot je bila reaktorska cev pilotnega sistema. Njena prostornina je bila 530 mL. Meritvi smo izvedli na levem robu in na sredini pilotnega sistema (Slika 16a). Med meritvami smo tako kot pri eksperimentih uporabljali spodnjih pet UVA sijalk. Za oceno svetlobne intenzitete preko cele reaktorske cevi smo predpostavili, da je na desnem robu pilotnega sistema količina vpadnih fotonov enaka kot na levi strani ( $I_L = I_D$ ), na delih med sredino in robovoma pa povprečna vrednost vpada fotonov med vpadom na sredini in levem robu (Slika 16b). Rezultati meritev in izračuni svetlobne intenzitete so v tabeli 5.



**Slika 16:** Položaji celice z aktinometrično raztopino pri meritvah (A) in izračun količine celotnega vpada fotonov (B) – enačba 4.2.

**Tabela 5:** Rezultati meritev na levem robu in na sredini, ter izračun količine vpadnih fotonov in povprečno število vpadnih fotonov na levi rob in sredino reaktorja.

	paralela		A [AU]	t [min]	A - Slep vzorec	I [mol/min]*10 <sup>-4</sup>	I <sub> pov</sub> [mol/min]*10 <sup>-4</sup>
	Levi rob	Slep vzorec	a	0,017	1		
Meritev 1		a	1,054	1	1,037	4,20	
		b	1,058	1	1,041	4,21	
Meritev 2		a	1,037	1	1,02	4,13	
		b	1,042	1	1,025	4,15	
Sredina	Slep vzorec	a	0,019	1			4,71
		b	0,021	1			
	Meritev 1	a	1,19	1	1,17	4,73	
		b	1,19	1	1,17	4,73	
	Meritev 2	a	1,177	1	1,157	4,68	
		b	1,183	1	1,163	4,71	

Izračun celotne količine vpada fotonov na cevni absorber v pilotnem sistemu:

$$I_C = 3 * I_L + 2 * I_S \quad (4.2)$$

$$I_C = 3 * 4,17 * 10^{-4} \text{ mol / min} + 2 * 4,71 * 10^{-4} \text{ mol / min} = 2,19 * 10^{-3} \text{ mol / min} \quad (4.3)$$

Pri eksperimentih razgradnje fenola v pilotnem sistemu je bil volumen raztopine 5L, tako je količina vpadnih fotonov na 1 mL enaka:

$$I_V = \frac{2,19 * 10^{-3} \text{ mol / min}}{5000 \text{ mL}} = 4,38 * 10^{-7} \text{ mol / mL min} \quad (4.4)$$

#### 4.1.2 Primerjava in komentar rezultatov

Če primerjamo število vpadnih fotonov na časovno enoto v obeh reaktorjih, ugotovimo, da je število le teh na prostornino eksperimentalne raztopine v reaktorju tipa Carberry približno 6x večja od števila fotonov v pilotnem sistemu. To je zagotovo posledica večje prostornine, saj je dejanska količina vpadnih fotonov na reaktorsko cev pilotnega sistema okrog 10x večja od tiste v reaktorju tipa Carberry.

Primerjava obeh reaktorjev, pri kateri primerjamo število vpadnih fotonov na površino katalizatorja, nam pokaže, da je to število v reaktorju tipa Carberry (4.5) približno 4x večje od tistega v pilotnem sistemu (4.6), kar je poleg večje prostornine še en pomenben dejavnik, ki vpliva na hitrost razgradnje onesnaževala v pilotnem sistemu.

$$\frac{I}{S} = \frac{2,58 * 10^{-4} \text{ mol / min}}{189,8 \text{ cm}^2} = 1,36 * 10^{-6} \text{ mol / min cm}^2 \quad (4.5)$$

$$\frac{I}{S} = \frac{2,19 * 10^{-3} \text{ mol / min}}{6230 \text{ cm}^2} = 3,51 * 10^{-7} \text{ mol / min cm}^2 \quad (4.6)$$

Po našem mnenju sta večja prostornina reaktorske cevi pilotnega sistema in manjše število fotonov na enoto površine katalizatorja dva odločilna dejavnika, ki lahko bistveno vplivata na zmanjšano hitrost razgradnje eksperimentalnih spojin tiakloprida in fenola.



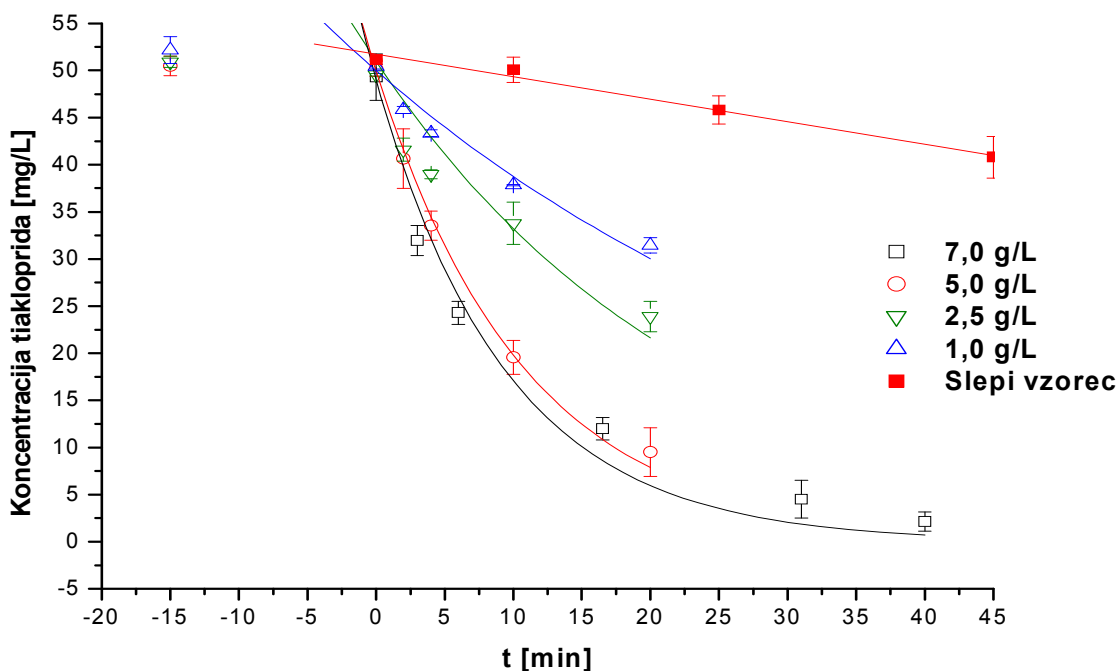
## 4.2 Fotokatalitska razgradnja tiakloprida

Učinkovitost razgradnje tiakloprida smo spremljali le v reaktorju tipa Carberry, saj je bilo mogoče zaradi stabilnih pogojev v njem preizkusiti različne tipe  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatorja in med sabo primerjati učinkovitost pri razgradnji. Tako smo primerjali razgradnjo v suspenziji s  $\text{TiO}_2$  (PC-500), z uporabo imobiliziranega katalizatorja na steklu (Degussa P25) in z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu (Priloga 1) v različnih geometrijskih oblikah. Pri uporabi suspenzije in imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu smo primerjali tudi temno adsorpcijo tiakloprida na površino katalizatorja.

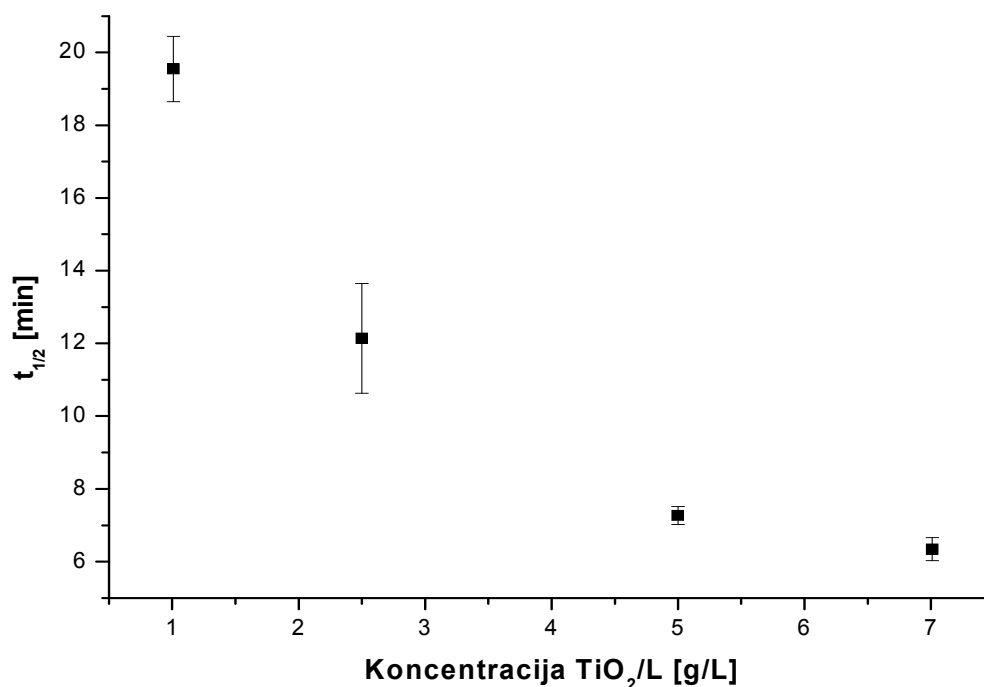
### 4.2.1 Rezultati in komentar eksperimentov v reaktorju tipa Carberry

#### 4.2.1.1 Eksperimenti s suspenzijo $\text{TiO}_2$ (PC-500)

S pomočjo teh eksperimentov smo lahko določili maksimalno hitrost razgradnje tiakloprida, ki jo lahko dosežemo s  $\text{TiO}_2$  – PC-500 v suspenziji.



**Slika 17:** Hitrost razgradnje tiakloprida z različnimi masnimi koncentracijami  $\text{TiO}_2$  (PC-500) v raztopini. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), preprihovanje z  $\text{O}_2$ .

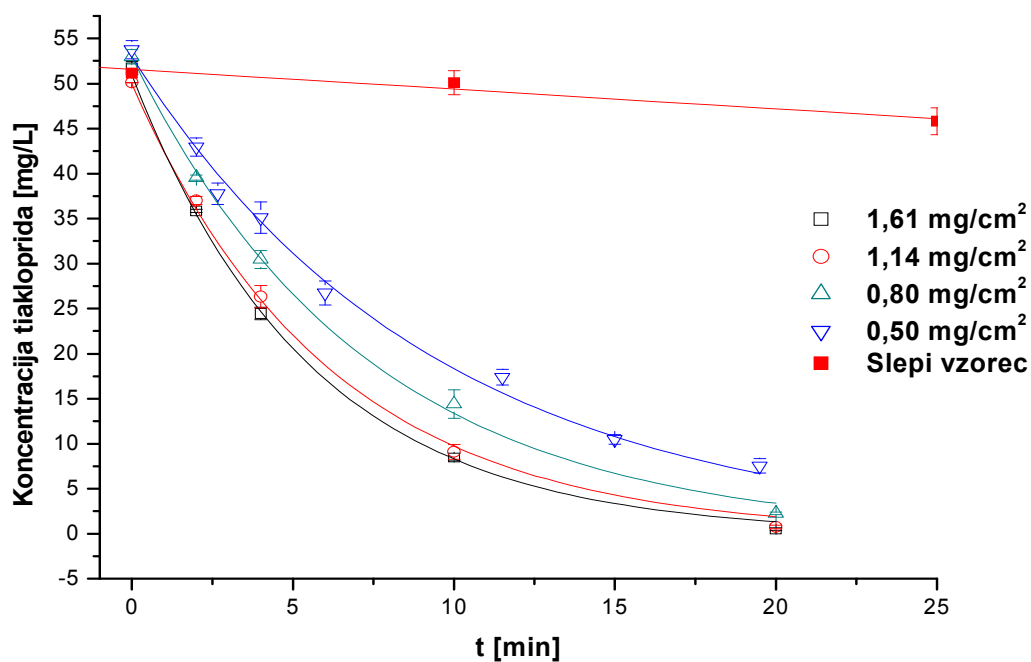


**Slika 18:** Odvisnost razpolovnih časov ( $t_{1/2}$ ) za razpad tiakloprida v odvisnosti od masne koncentracije  $\text{TiO}_2$  (PC-500) v raztopini. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), prepihanje z  $\text{O}_2$ .

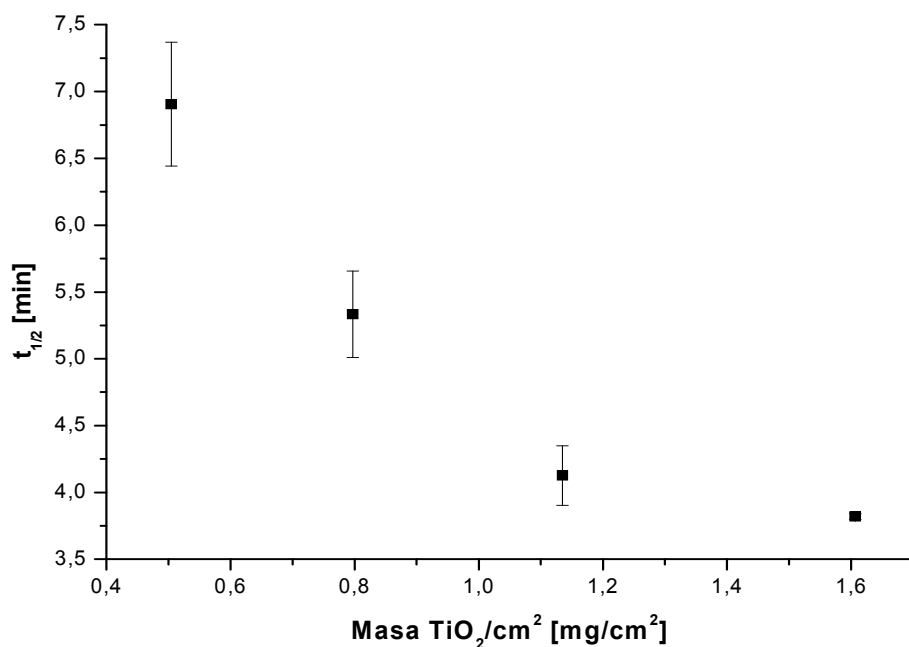
Iz rezultatov je razvidno, da se s povečevanjem koncentracije katalizatorja razpolovni čas za razgradnjo tiakloprida zmanjšuje, kar pomeni višjo hitrost razgradnje, vendar je pri višjih koncentracijah mogoče opaziti trend, ki kaže na ustalitev hitrosti razgradnje – ustalitev razpolovnega časa med 6,5 in 7 min (Slika 17). To ustalitev hitrosti razgradnje so opazili tudi Pizarro in sod. (2005) in to pripisali efektu senčenja, za katerega je značilno, da zaradi visoke koncentracije katalizatorja fotoni UVA sevanja ne prodrejo v osrednji del reaktorja, kar zmanjšuje fotokatalitsko učinkovitost. Iz krivulje slepega vzorca lahko opazimo, da je razgradnja brez prisotnega katalizatorja mnogo počasnejša, saj se v 45 min razgradi le okrog 20% onesnaževala.

#### 4.2.1.2 Eksperimenti z imobiliziranim katalizatorjem na steklu

S temi eksperimenti smo hoteli ugotoviti maksimalno hitrost razgradnje tiakloprida, ki jo je mogoče doseči z imobiliziranim  $\text{TiO}_2$  – Degussa P25 na steklo (Priloga B).



**Slika 19:** Hitrost razgradnje tiacloprida s prevlekami različnih mas  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) na enoto površine stekelca [mg/cm<sup>2</sup>]. Pogoji: raztopina tiacloprida v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  (pH = 3,2), prepihanje z  $\text{O}_2$ .



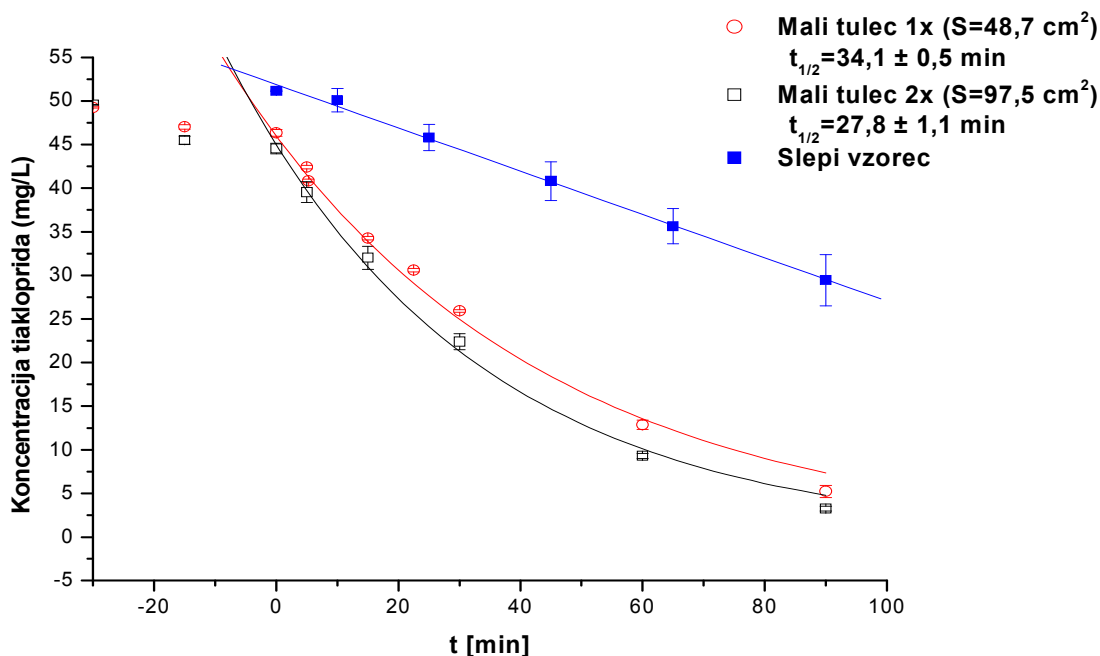
**Slika 20:** Odvisnost razpolovnih časov ( $t_{1/2}$ ) za razpad tiacloprida v odvisnosti od mase  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) na enoto površine stekelca [mg/cm<sup>2</sup>]. Pogoji: raztopina tiacloprida v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  (pH = 3,2), prepihanje z  $\text{O}_2$ .

Iz rezultatov eksperimentov z Degussa P25 prevlekami je podobno kot pri suspenziji s PC-500 vidno skrajševanje razpolovnih časov z zviševanjem površinske masne koncentracije katalizatorja za razgradnjo tiakloprida, vendar tudi pri teh opazimo, da se hitrost razgradnje ustali in to pri razpolovnem času okrog 3,8 min. Slednje je posledica povečevanja debeline sloja  $\text{TiO}_2$ , kar preprečuje prodor UVA fotonov globlje v plast, hkrati pa je s tem otežkočeno ločeno prehajanje vrzeli ( $\text{h}^+$ ) in elektronov ( $\text{e}^-$ ) na površje prevleke, saj prihaja že znotraj prevleke do njihove rekombinacije. S povečevanjem debeline sloja se prav tako prepreči stik raztopine z notranjim delom plasti katalizatorja. Vse tri posledice povečane debeline prevleke: zmanjšano prehajanje UVA fotonov, povečano število rekombiniranih  $\text{e}^-$  in  $\text{h}^+$  ter slabši stik notranjosti filma z raztopino, zmanjšuje njegovo fotokatalitsko učinkovitost. Če primerjamo hitrost razgradnje s suspenzijo in imobiliziranim katalizatorjem lahko vidimo, da je hitrost razgradnje višja z imobiliziranim katalizatorjem P25, kar je posledica manjšega efekta senčenja kot pri suspendiranem katalizatorju (Černigoj s sod., 2007a), predvsem pa nižje fotokatalitske učinkovitosti katalizatorja v obliki PC-500 v primerjavi s katalizatorjem P25.

#### 4.2.1.3 Imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu

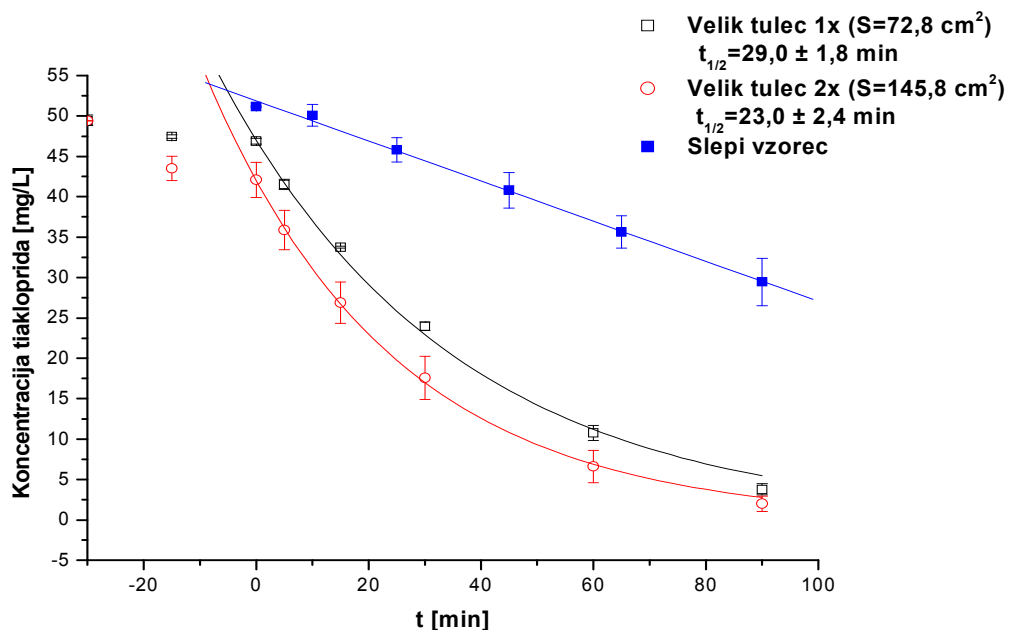
Primerjali smo učinkovitost razgradnje šestih geometrijskih postavitev imobiliziranega katalizatorja: mali tulec z enim in dvema ovojema imobiliziranega katalizatorja, večji tulec z enim in dvema ovojema, odprta zvezda in velika zvezda (Slika 13). Postavitve nam omogočajo več različnih primerjav, tako lahko ugotavljamo, ali je smiselno uporabiti katalizator v dveh plasteh, kako vpliva površina katalizatorja na temno adsorpcijo in hitrost razgradnje ter kako vpliva orientacija ploskev v geometrijski postavitvi zvezda na hitrost razgradnje tiakloprida.

- Mali tulec:



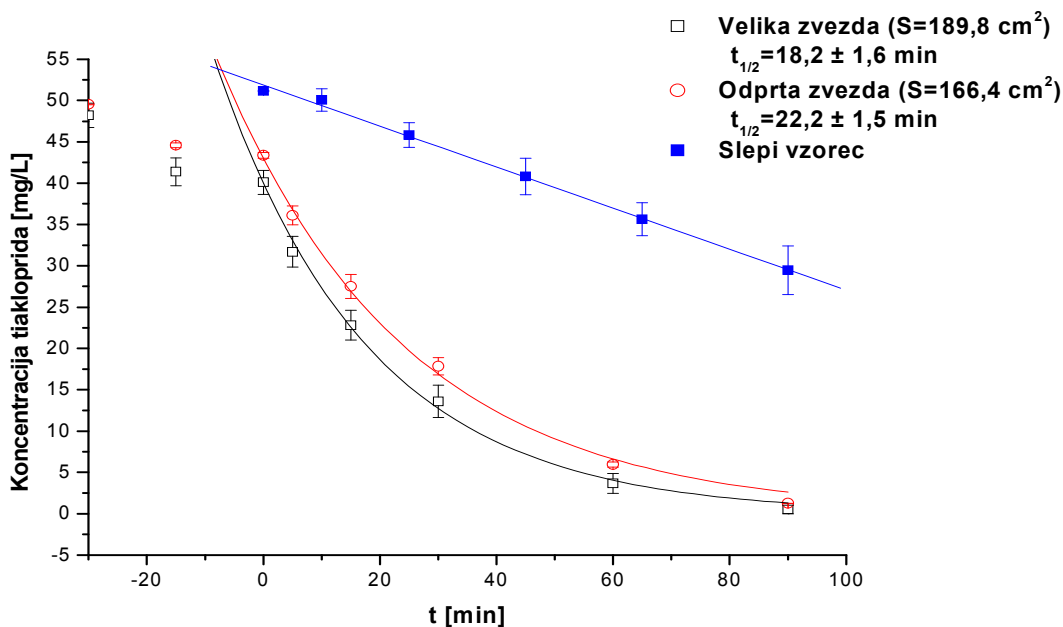
**Slika 21:** Hitrost razgradnje tiakloprida z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki malega tulca z eno ali dvema plastema. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), prepihovanje z  $\text{O}_2$ .

- Velik tulec:



**Slika 22:** Hitrost razgradnje tiakloprida z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki velikega tulca z eno ali dvema plastema. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), prepihanje z  $\text{O}_2$ .

- Odprta in velika zvezda:



**Slika 23:** Hitrost razgradnje tiakloprida z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki odprte in velike zvezde z eno plastjo. Pogoji: raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), prepihanje z  $\text{O}_2$ .

Iz vseh rezultatov eksperimentov z imobiliziranim katalizatorjem vidimo, kako se z povečevanjem površine katalizatorja povečuje tudi hitrost razgradnje ter količina v temni fazi adsorbiranega pesticida.

Pri prvih dveh primerjavah, torej primerjavi med malim tulcem z enim in dvema ovojem ter velikim tulcem z enim ali dvema ovojem imobiliziranega katalizatorja, lahko opazimo približno 20% hitrejšo razgradnjo pesticida pri obeh geometrijskih postavitvah z dvema ovojem. Torej se 2x večja površina odraža le na 20 % hitrejši kinetiki razgradnje (Sliki 21, 22). Primerljivo hitreje se pesticid razgrajuje ob prisotnosti velike zvezde v primerjavi z odprto zvezdo, vendar pa ima prva le 14% večjo površino od slednje (Slika 23). Iz tega lahko zaključimo, da pri obeh geometrijskih postavitvah v obliki tulca z dvojnimi ovojem prihaja do efekta senčenja notranje plasti tulca, kar v povprečju glede na površino zniža učinkovitost razgradnje. Do senčenja pa ne prihaja v geometrijskih postavitvah zvezde, saj s svojo obliko dovoljujeta obsevanje tudi osrednjega dela reaktorja ter ploskev na senčni strani katalizatorja. Primerjava med velikim tulcem z dvojnimi ovojem ( $S = 145,8 \text{ cm}^2$ ) in odprto zvezdo ( $S = 166,4 \text{ cm}^2$ ) kaže na to, da na hitrost razgradnje vpliva tudi vpadni kot UVA sevanja na katalizator, saj je površina odprte zvezde za 14 % večja, razpolovni čas za razgradnjo tiakloprida pa le 3,5 % krajši (razlika statistično težko dokazljiva.) od velikega tulca z dvojnimi ovojem in to kljub efektu senčenja, ki se pri slednjem pojavi.

Z eksperimenti, pri katerih smo uporabili odprto in veliko zvezdo, smo želeli raziskati vpliv orientacije ploskev katalizatorja glede na UVA sevanje. Zaradi vpliva dodatnih faktorjev (površina katalizatorja) tega z rezultati eksperimentov v primeru obeh postavitvev zvezda ne moremo ne potrditi, ne ovreči, jasno pa se je ta razlika pokazala v primeru velikega tulca z dvojnimi ovojem. V primeru obeh postavitvev zvezda lahko zaključimo le, da večja površina obsevanega katalizatorja, katero omogoča velika zvezda, pripomore k večji učinkovitosti.

#### 4.2.2 Komentar rezultatov

Černigoj in sod. (2007) so z eksperimenti razgradnje 4-klorofenola ugotovili, da se učinkovitost imobiliziranih katalizatorjev približuje učinkovitosti katalizatorjev v suspenzijah. V našem primeru se je imobiliziran katalizator Degussa P25 najboljše obnesel, tudi bolje kot katalizator v obliki suspenzije PC-500, kar je posledica nižje fotokatalitske aktivnosti slednjega (Guillard s sod., 2003). Vendar kljub zelo dobri fotokatalitski učinkovitosti prvega zaradi teže in kompleksnosti postavitve stekelc s P25 v pilotni sistem ta ne predstavlja dobre izbire za uporabo v pilotnem sistemu.

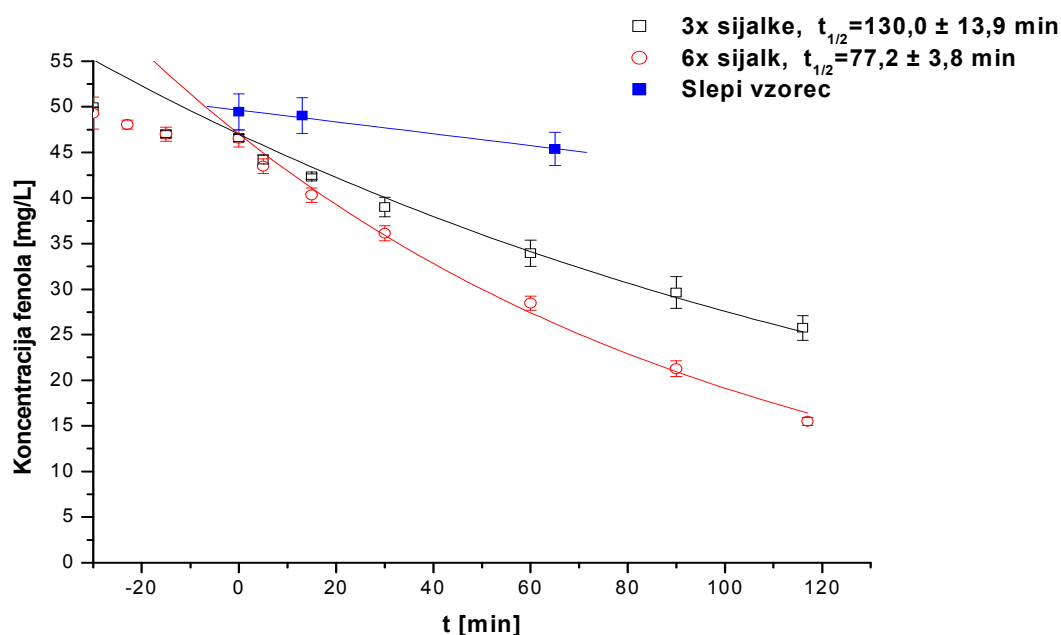
Z eksperimenti fotokatalitske razgradnje smo želeli ovrednotiti tudi imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu. Kljub njegovi občutno nižji fotokatalitski učinkovitosti v primerjavi z imobiliziranimi Degussa tankimi plastmi (približno faktor 4,5) smo se odločili za uporabo v pilotnem sistemu. Upogljiva papirnata struktura namreč omogoča različne geometrijske postavitve in s tem preizkušanje, katera postavitve je fotokatalitsko bolj učinkovita. Z eksperimenti smo prišli do sklepa, da je najboljša geometrijska oblika postavitve velike zvezde, saj omogoča dobro obsevanje velike površine katalizatorja in je po fotokatalitski aktivnosti primerljiva s suspenzijo PC-500 s koncentracijo 1g/L, žal pa med njima ni mogoča primerjava, saj nimamo podatka o površinski gostoti imobiliziranega katalizatorja ( $\text{TiO}_2$ : PC-500) na vlaknatem nosilcu.

### 4.3 Fotokatalitska razgradnja fenola

#### 4.3.1 Rezultati in komentar eksperimentov v reaktorju tipa Carberry

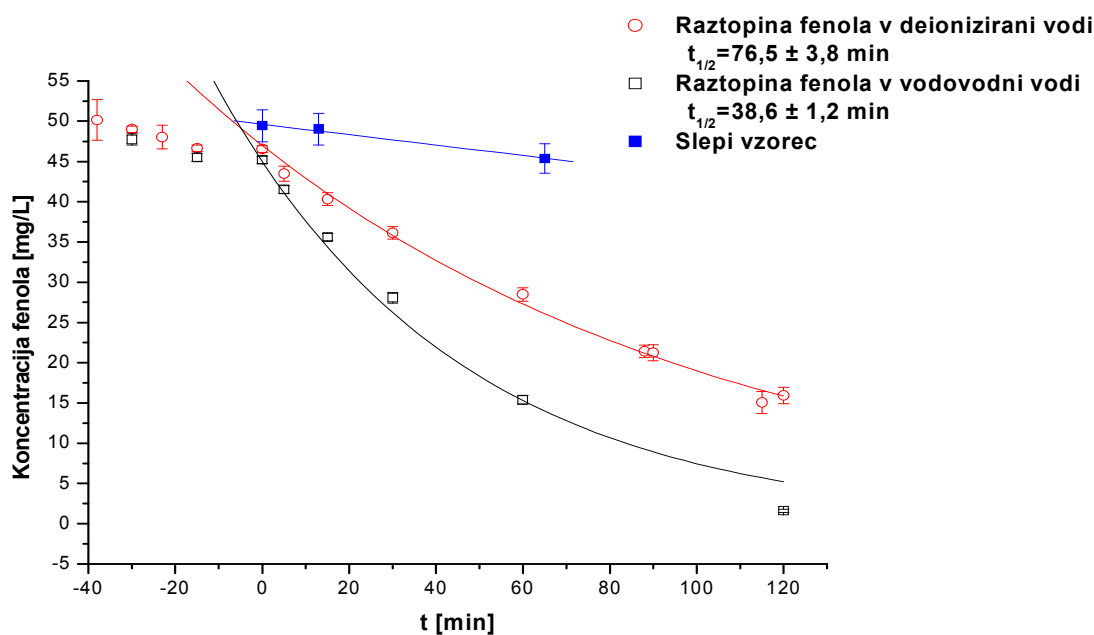
Eksperimente fotokatalitske razgradnje fenola smo najprej izvedli v reaktorju tipa Carberry, kjer smo s spreminjanjem eksperimentalnih pogojev hoteli grobo oceniti dejavnike, ki lahko vplivajo na hitrost razgradnje fenola v pilotnem sistemu. Pri vseh eksperimentih smo uporabili geometrijsko obliko velika zvezda, saj se je izkazalo, da se ta oblika izmed vseh preizkušenih dobro obnese pri razgradnji onesnaževal in je hkrati enostavnejša od nekaterih drugih oblik za prenos v pilotni sistem.

Najprej smo preizkusili, kako na hitrost razgradnje fenola vpliva količina vpadne UVA svetlobe.



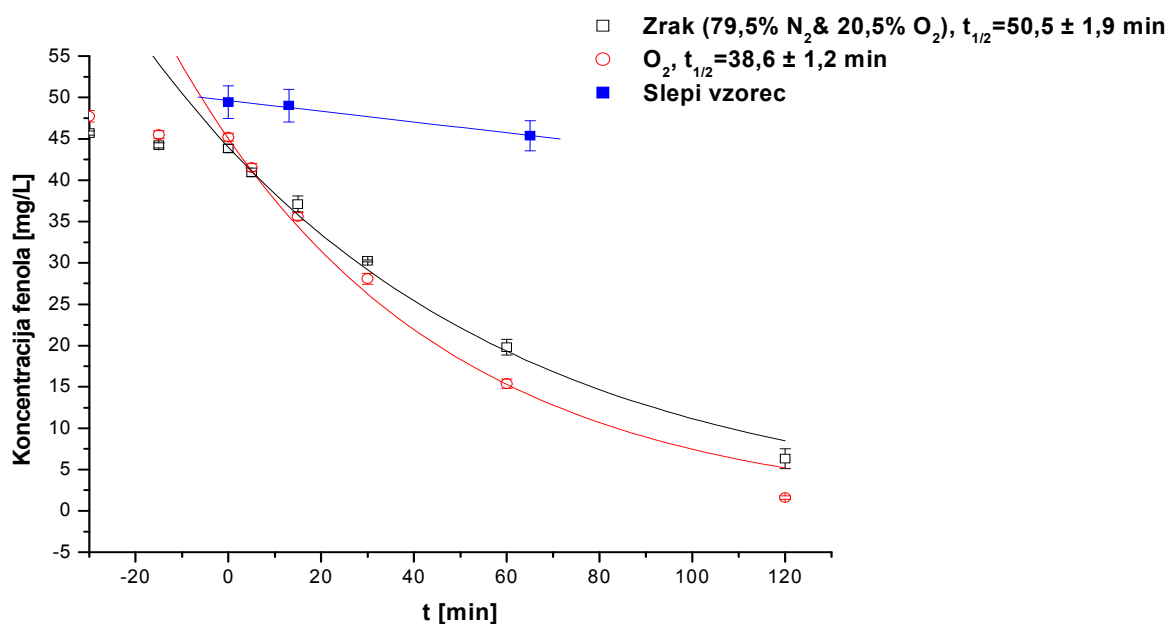
**Slika 24:** Hitrost razgradnje fenola z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki velike zvezde z eno plastjo v odvisnosti od števila prižganih UVA sijalk. Pogoji: raztopina fenola v deionizirani vodi, nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), prepihanje z  $\text{O}_2$ .

V pilotnem sistemu bomo uporabili navadno – vodovodno vodo, zato smo z naslednjimi eksperimenti ugotavljali razliko v hitrosti razgradnje fenola v deionizirani vodi in vodovodni vodi.



**Slika 25:** Hitrost razgradnje fenola z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki velike zvezde z eno plastjo v odvisnosti od vrste vodnega medija. Pogoji: (i) raztopina fenola v deionizirani vodi:  $T = 33$  °C, nakisana s  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 3,2$ ), prepihovanje z  $\text{O}_2$  ( $\gamma(\text{O}_2) = 25,5$  mg/L); (ii) raztopina fenola v vodovodni vodi:  $T = 34$  °C,  $\text{pH} = 7,8$ , prepihovanje s kisikom ( $\gamma(\text{O}_2) = 26$  mg /L).

V pilotnem sistemu ne bomo uporabili prepihovanja s kisikom, ampak z zrakom, zato smo primerjali vpliv koncentracije raztopljenega kisika na hitrost razgradnje fenola.



**Slika 26:** Vpliv količine raztopljenega  $\text{O}_2$  na hitrost razgradnje fenola (raztopina v vodovodni vodi) z uporabo imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu v obliki



velike zvezde z eno plastjo. Pogoji: (i) prepihanje z zrakom:  $T = 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8,1$ ,  $\gamma(\text{O}_2) = 6,7\text{ mg/L}$ ; (ii) prepihanje z  $\text{O}_2$ :  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8,0$ ,  $\gamma(\text{O}_2) = 25\text{ mg/L}$ .

Iz rezultatov eksperimentov je razvidno, da le en izmed treh preizkusnih dejavnikov pozitivno vpliva na hitrost razgradnje, medtem ko po pričakovanju znižana svetlobna intenziteta in prepihanje z zrakom na hitrost razgradnje vplivata negativno. Pozitiven vpliv vodovodne vode je bil nepričakovan, saj poteka razgradnja fenola v večkomponentnih sistemih počasneje kot v enokomponentnih (Chiou s sod., 2007), vodovodno vodo pa lahko zaradi svojih kemijskih značilnosti štejemo kot večkomponentni sistem. En od možnih vzrokov je lahko hitrejša razgradnja fenola v nevtralnem vodnem mediju. Opazimo lahko, da znižana svetlobna intenziteta za 50% v veliki meri izniči pozitiven vpliv vodovodne vode, prepihanje z zrakom pa hitrost razgradnje zaradi nižje koncentracije kisika, ki je pri fotokatalizi večinski sprejemnik  $e^-$ , še dodatno zniža. Z meritvami svetlobne intenzitete smo ugotovili, da je količina vpadne svetlobe na enoto prostornine v pilotnem sistemu 80% nižja kot v reaktorju tipa Carberry, kar pa bistveno zniža hitrost razgradnje. K temu zmanjšanju prispeva tudi nižje razmerje med površino katalizatorja in prostornino, ki je v primeru Carberry reaktorja  $1,9\text{ cm}^2/\text{mL}$  (4.7), medtem ko je to razmerje v pilotnem sistemu  $1,25\text{ cm}^2/\text{mL}$  (4.8), ter za 75 % manjše število vpadnih fotonov na površino katalizatorja v pilotnem sistemu v primerjavi s tistim v reaktorju tipa Carberry (Poglavje 4.1.2).

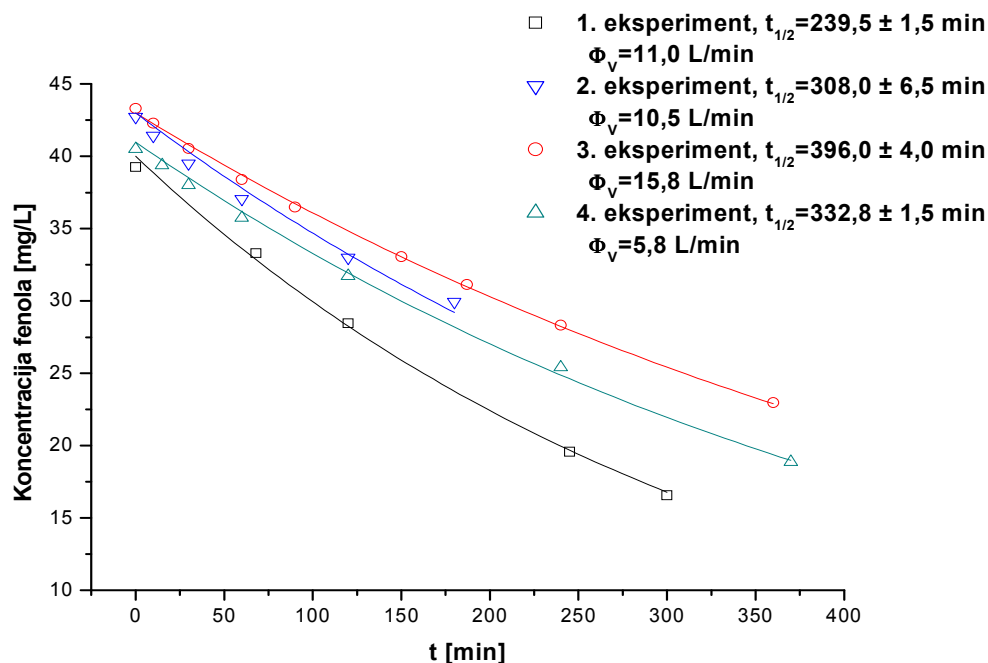
$$\frac{S}{V} = \frac{189,8\text{cm}^2}{100\text{mL}} = 1,89 \frac{\text{cm}^2}{\text{mL}} \quad (4.7)$$

$$\frac{S}{V} = \frac{6230\text{cm}^2}{5000\text{mL}} = 1,25 \frac{\text{cm}^2}{\text{mL}} \quad (4.8)$$

Pri slepem eksperimentu lahko opazimo počasno razgradnjo fenola (v 60 min se je razgradilo le okrog 10% onesnaževala), poleg tega se je tudi raztopina šibko obarvala rdeče. Po eksperimentih s prisotnim katalizatorjem na vlaknatem nosilcu smo opazili, da se je ta prav tako, vendar šibko rdečkasto obarval, kar bi lahko bila posledica adsorpcije težje razgradljivih oligomerov, ki nastajajo tekom eksperimenta, in so posledica neposredne fotolize fenola (O' Shea, 1995). Ker smo iz eksperimenta v eksperiment opazili počasno zniževanje aktivnost, smo pred vsakim nadaljnjim eksperimentom katalizator obsevali 40 min v deionizirani vodi in s tem odstranili adsorbirane oligomere ter tako omogočili ponovljivost med eksperimenti.

### 4.3.2 Rezultati in komentar eksperimentov v pilotnem sistemu

Z eksperimenti razgradnje fenola smo želeli grobo oceniti realno učinkovitost pilotnega sistema za čiščenje onesnažene pitne vode.



**Slika 27:** Hitrost razgradnje fenola v pilotnem sistemu v odvisnosti od pretoka in adsorpcije oligomerov na immobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu.

Iz slike z rezultati lahko vidimo, da je hitrost razgradnje fenola v pilotnem sistemu nižja kot v reaktorju tipa Carberry. Z gotovostjo lahko trdimo, da je počasnejša kinetika razgradnje v večini posledica preiskovanih dejavnikov: manjšega števila vpadnih fotonov na enoto prostornine in površino katalizatorja in koncentracije raztopljenega kisika. Tako je, če predpostavimo linearno zvezo med fotokatalitsko učinkovitostjo in številom vpadnih fotonov, teoretični razpolovni čas za razgradnjo fenola v pilotnem sistemu:

$$t_{1/2} = \frac{I_c}{I_p} * t_{1/2}(cv) = \frac{2,58 * 10^{-6} \text{ mol / mL min}}{4,38 * 10^{-7} \text{ mol / mL min}} * 50,5 \text{ min} = 297,5 \text{ min} \quad (4.9)$$

(napaka v vezani obliki)

kjer je  $I_c$  število vpadnih fotonov v reaktorju tipa Carberry,  $I_p$  število vpadnih fotonov v pilotnem sistemu in  $t_{1/2}(cv)$  realni razpolovni čas potreben za razgradnjo fenolne raztopine v vodovodni vodi v reaktorju tipa Carberry (Slika 25).

Opazimo lahko tudi, da je prišlo do znižanja fotokatalitske aktivnosti katalizatorja pri vseh nadaljnjih eksperimentih. Ta razlika je najbolj očitna med prvim in drugim eksperimentom, ki sta potekala pod zelo podobnimi pogoji, kar lahko razložimo s tem, da adsorpcija nečistoč iz sistema, maziv (črpalka) in oligomernih spojin fenola zmanjšuje fotokatalitsko aktivnost katalizatorja, vendar je vpliv slednjih majhen. Iz

eksperimenta v eksperiment se je na katalizator na vlaknatem nosilcu adsorbiralo vedno več nečistoč, ki so zniževale fotokatalitska učinkovitost.

Vpliv pretoka skozi reaktor na hitrost fotokatalitske razgradnje lahko zaznamo pri četrtem eksperimentu. Opaziti je, da je kljub visoki količini adsorbiranih nečistoč hitrost razgradnje višja kot pri tretjem eksperimentu, kar lahko razložimo s tem, da nižji pretok izboljšuje fotokatalitsko učinkovitost pilotnega sistema. Za boljše poznavanje vpliva pretoka bi bilo potrebno opraviti dodatne eksperimente v prečiščenem sistemu in uporabiti drugo modelno spojino, pri razgradnji katere ne prihaja do nastanka oligomerov.

## 5 ZAKLJUČKI

V diplomskem delu smo izvedli serijo eksperimentov razgradnje dveh modelnih spojin, tiakloprida in fenola, ki predstavljata dve okolju nevarni spojini. Z eksperimenti smo preizkušali fotokatalitsko učinkovitost treh aplikativnih oblik  $\text{TiO}_2$  fotokatalize: suspenzije s  $\text{TiO}_2$  (PC 500), imobiliziran  $\text{TiO}_2$  na steklo (Degussa P25) in imobiliziran  $\text{TiO}_2$  na vlaknatem nosilcu (Br 1048: 75).

Izmed vseh treh oblik  $\text{TiO}_2$  fotokatalize se je v reaktorju tipa Carberry kot najbolj fotokatalitsko učinkovit pokazal imobiliziran katalizator na steklo Degussa P25 ( $t_{1/2} = 3,8$  min) za razgradnjo tiakloprida, kar je bil za nas nepričakovan rezultat, saj so fotokatalitske učinkovitosti  $\text{TiO}_2$  suspenzij v večini primerov boljše, v našem primeru pa je za razgradnjo tiakloprida s suspenzijo s PC 500 razpolovni čas 1,7x daljši ( $t_{1/2} = 6,5$  min). Ta rezultat kaže na to, da je mogoče z imobiliziranim katalizatorjem dosegati visoke ali celo boljše fotokatalitske aktivnosti. Poleg tega pa z imobilizacijo  $\text{TiO}_2$  odpravimo potrebo po filtraciji, ki je potrebna v primeru fotokatalitske obdelave s  $\text{TiO}_2$  suspenzijo.

Eksperimenti z imobiliziranim katalizatorjem na vlaknatem nosilcu (geometrijska postavitve »velika zvezda«) so pokazali, da so rezultati razgradnje tiakloprida primerljivi le s  $\text{TiO}_2$  suspenzijo z najnižjo koncentracijo ( $\gamma = 1\text{g/L}$ ),  $t_{1/2} = 18,2$  min za tiaklopid,  $t_{1/2} = 77$  min za fenol. Kljub nižji učinkovitosti v primerjavi z imobiliziranim katalizatorjem na steklu se nam je zaradi njegove enostavne uporabe in fizičnih lastnosti zdel primeren za uporabo v pilotnem sistemu. Zaradi enostavne postavitve v različne geometrijske oblike smo jih v reaktorju tipa Carberry preizkusili šest. Za najboljšo izbiro se je izkazala geometrijska postavitve v obliki velike zvezde, saj s svojo obliko omogoča obsevanje največje površine katalizatorja. To obliko smo zato uporabili tudi v pilotnem sistemu. Razgradnja fenola v pilotnem sistemu se je iz eksperimenta v eksperiment zaradi raznih fizikalnih (75 % manjše število fotonov na enoto površine katalizatorja in 75 % nižja koncentracija raztopljenega kisika ter razmerje med površino katalizatorja in prostornino) in kemijskih vplivov (visoka koncentracija, večkomponentni sistem, adsorpcija fenolnih oligomerov na katalizator) izkazala kot dokaj počasen proces ( $t_{1/2} = 240$  min).

Z uporabo nosilca iz nerjavečega jekla, ki s svojo obliko omogoča dobro osvetljenost katalizatorja, smo imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu učinkovito pritrdili. Ta oblika nosilca nam omogoča uporabo vseh imobiliziranih katalizatorjev na vlaknatem nosilcu (Ahlstrom), kar omogoča primerjavo fotokatalitske učinkovitosti le teh, njegova obstojnost v vodnem mediju s spreminjajočim se pH pa široko uporabo.

Z razvojem novejših in fotokatalitsko bolj učinkovitih imobiliziranih  $\text{TiO}_2$  katalizatorjev bi sčasoma lahko prišlo do učinkovite in široke uporabe  $\text{TiO}_2$ , ki bi omogočala kontinuirni tok obdelane vode. Tako bi lahko to tehnologijo uporabljali za razstrupljanje, dezinfekcijo ali predobdelavo pitnih in vhodnih ali izhodnih vod iz čistilnih naprav, pri čemer smo našli le nekaj možnosti uporabe. Z uporabo naprednih oksidacijskih metod bi se lahko tako pri obdelavi vode izognili uporabi agresivnih kemikalij in s tem poenostavili proces čiščenja voda.

## 6 VIRI

- Baird, C. 1999: Environmental Chemistry, W. H. Freeman and Company, New York.
- Beauregard T., Ridal J.: Evaluation of six simple bioassays for the determination of drinking water quality - Canadian results, *Environ. Toxicol.* 15, (2000) 304-311
- Block S.S., Goswami D.Y.: Chemically enhanced sunlight for killing bacteria, *J. Sol. Energy Eng.* 119, (1997) 85 – 91
- Bregar R. 2005. Organska onesnaževala v pitni vodi, Slovensko društvo za zaščito voda (SDZV), Ljubljana, [http://www.sdzvdruštvo.si/si/VD05\\_Referati/Bregar.pdf](http://www.sdzvdruštvo.si/si/VD05_Referati/Bregar.pdf) (3. 4. 2008)
- Britton G. 2005. Wastewater Microbiology, third ed., John Wiley and Sons, New Jersey
- Carp O., Huisman C.L., Reller A.: Induced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chem.* 32, (2004) 33 – 177
- Chiou C.-H., Wu C.-Y., Juang R.-S.: Photocatalytic Degradation of Phenol and m-Nitrophenol Using Irradiated TiO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions, *Separ. Purif. Technol.* (2007), doi:10.1016/j.seppur.2008.03.009
- Council Directive 96/61/EC, <http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/ippc/index.htm>
- Cox C.: Insecticide Factsheet: imidacloprid, Northwest Coalition for Alternatives to Pesticides/NCAP, *J. Pesticide Reform*, No. 1, 21 (2001)
- Černigoj U.: Photodegradation of organic pollutants in aqueous solutions catalyzed by immobilized titanium dioxide: novel routes towards higher efficiency, *Dissertation*, 2007
- Černigoj U., Lavrenčič Štangar U., Trebše P.: Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Appl. Catal. B: Environ.* 75, (2007a) 231 – 240
- Černigoj U., Lavrenčič Štangar U., Trebše P.: Evaluation of a novel Carberry type photoreactor for the degradation of organic pollutants in water, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 188, (2007b) 169 – 176
- Dhanalakshmia K.B., Anandana S., Madhavana J., Maruthamuthu P.: Photocatalytic degradation of phenol over TiO<sub>2</sub> powder: The influence of peroxomonosulphate and peroxodisulphate on the reaction rate, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 92, (2008) 457 – 463
- Directive 2000/60/EC, [http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html)
- Direktiva 91/271/EGS, [http://ec.europa.eu/environment/water/water-urbanwaste/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/environment/water/water-urbanwaste/index_en.html)
- Direktiva 67/548/EGS, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:13:01:31967L0548:SL:PDF>
- European environment agency – Europe's environment: The fourth assessment, EEA, Copenhagen, 2007
- Fabietti F., Delise M., Piccioli Bocca A.: Investigation into the benzene and toluene content of soft drinks, *Food Control* 12, (2001) 505-509
- Fernandez-Alba A.R., Guil M.D.H., Lopez G.D., Chisti Y.: Comparative evaluation of the effects of pesticides in acute toxicity luminescence bioassays, *Anal. Chim. Acta* 451, (2002) 195-202
- Fernandez A., Lassaletta G., Jimenez V.M., Justo A., Gonzalez-Elipse A.R., Herrmann J.M., Tahiri H., Ait-Ichou Y.: Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>

- photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Appl. Catal. B: Environ.* 7, (1995) 49 – 63
- Guidelines for drinking water quality, 2nd ed., Vol. 2, WHO, Geneva, 1996
  - Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.-H.: Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>, *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158, (2003) 27 – 36
  - Gumy D., Rincon A.G., Hajdu R., Pulgarin C.: Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalyst study, *Solar Energy* 80, (2006) 1376 – 1381
  - Herrmann J.-M., Tahiri H., Guillard C., Pichat P.: Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water, *Catal. Today* 54, (1999) 131–141
  - Hoigne J. 1998. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. In: The handbook of environmental chemistry 5, Part C. Hutzinger O. (ed.). Berlin, Springer-Verlag: 84-141
  - Hosseini S.N., Borghei S.M., Vossoughi M., Taghavinia N.: Immobilization of TiO<sub>2</sub> on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol, *Appl. Catal. B: Environ.* 74, (2007) 53 – 62
  - Jarvis W.J.: Control de Enfermedades en Cultivos de Invernadero, *Ediciones Mundi-prensa* (1998) 333
  - Jimmy C. Yu, Jiaguo Yu, Jincal Zhao: Enhanced photocatalytic activity of mesoporous AMD ordinary TiO<sub>2</sub> thin films by sulfuric acid treatment, *Appl. Catal. B: Environ.* 36, (2002) 31 – 43
  - Kaneko M., Okura I. 2002. Photocatalysis (Science and Technology). Biological and medical physics series. Springer, Berlin
  - Kim J.S., Itoh K., Murabayashi M., Kim B.A.: Pretreatment of the photocatalyst and the photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas-phase, *Chemosphere* 38, (1999) 2969
  - Krohn J.: Pflanzenschutz – Nachrichten Bayer 54 (2001), p. 281 – 290
  - Krýsa J., Waldner G., Měšťánková H., Jirkovský J., Grabner G.: Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO<sub>2</sub> layer, Roles of adsorption processes and mechanistic complexity, *Appl. Catal. B: Environ.* 64, (2006) 290–301
  - Kusano E., Kitagawa M., Kuroda Y., Nanto H., Kinbara A.: Adhesion and hardness of compositionally gradient TiO<sub>2</sub>/TiN, ZrO<sub>2</sub>/Zr/ZrN, and TiO<sub>2</sub>/Ti/Zr/ZrN coatings. *Thin Solid Films* 334, (1998) 151 – 155
  - deLasa H., Serano B., Salaices M. (2005). Photocatalytic reaction engineering, Springer Science+Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA, 17 – 27
  - Legrini O., Oliveros E., Braun M.: Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews* 93, (1993) 671-698
  - Litter M.I.. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In: *Environmental photochemistry*. Part II. Boule P., Bahnemann D.W., Robertson P. (eds.). Berlin Heidelberg, Springer-Verlag (2005) 325 – 366
  - Liu S., Chen X.: A visible light response TiO<sub>2</sub> photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation, *J. Hazard. Mater.* 152, (2008) 48 – 55

- Lozar T., Makarovič K.: Pesticidi – uporabne ali nevarne spojine? Meritev OP pesticida v sadovnjaku, Slovenski kemijski portal (22. 5. 2008), <http://www.kemija.org/index.php?option=content&task=view&id=191>
- Maček J., Kač M., Kemična sredstva za varstvo rastlin, *ČZP Kmečki glas*, 1990, Ljubljana
- Malato S.: Photocatalytic reactors for the treatment of liquid wastewater in the presence of solar irradiation, *Thesalonica*, February, 2004, <http://www.psa.es/webeng/projects/cadox/documents/Solarphotoreactors.pdf> (7. 3. 2008)
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C.: Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Appl. Catal. B: Environ.* 37, (2002) 1 – 15
- Matsubara H., Takada M., Koyama S., Hashimoto K., Fujishima A.: Photoactive TiO<sub>2</sub> containing paper: Preparation and its photocatalytic activity under weak UV light illumination, *Chem. Lett.* 9, (1995) 767
- Matsunaga T., Okochi M.: TiO<sub>2</sub>-mediated photochemical disinfection of Escherichia coli using optical fibers, *Environ. Sci. Technol.* 29, (1999) 501 – 505
- Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Wake H.: Photo-electrochemical sterilization system that uses photo-semiconductor powders, *FEMS Microbiol. Lett.* 29, (1985) 211 – 214
- Meienfisch P., Brandl F., Kobel W., Rindlisbacher A., Senn R.: Nicotinoid Insecticides and Nicotin Acetylholine Receptor, Pringer, Tokyo, 1999
- Murov S.L., Carmichael I., Hug G.L. 1993. Handbook of Photochemistry, second ed., Marcel Dekker Inc., New York, 302 – 304
- Neyens E., Baeyens J.: A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* B98, (2003) 33-50
- Oppenländer T. 2003: Photochemical purification of water and air, Viley-VCH, Verlag, 368 str.
- O' Shea K. E., Cardona C.: The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>. Mechanistic changes as a function of solution pH, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 91, (1995) 67 – 72
- Pizarro P., Guillard C., Perol N., Herrmann J.-M.: Photocatalytic degradation of imazapyr in water: Comparison of activities of different supported and unsupported TiO<sub>2</sub> based catalysts, *Catal. Today* 101, (2005) 211 – 218
- Rincón A.G., Pulgarin C.: Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO<sub>2</sub> concentration, *Appl. Catal. B: Environ.* 44, (2003) 263 – 284
- Robert D., Piscopo A., Heintz O., Weber J.V.: Photocatalytic detoxification with TiO<sub>2</sub> on glass-fibre by using artificial and natural light, *Catal. Today.* 54, (1999) 291 – 296
- Roberts T.R., Hutson D.H., Jewess P.J., Lee P.W., Nicholls P.H., Plimmer J.R. 1999. Metabolic Pathways of Agrochemicals, Part 2, Insecticides and Fungicides, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 107 – 120
- Robertson K.J., Bahnemann D.W., Robertson J.M.C., Wood F. 2005: Photocatalytic detoxification of water and air, *Environmental photochemistry*, Part II. Boule P., Bahnemann D.W., Robertson P. (eds.). Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 367-423
- Shifu C., Xueli C., Yaowu T., Mengyue Z.: Photocatalytic degradation of trace gaseous acetone and acetaldehyde using TiO<sub>2</sub> supported on fiberglass cloth, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73, (1998) 264
- Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, APHA, 1989

- Suchitra S., Mahanty S., Roy S., Heintz O., Bourgeois S., Chaumont D.: Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped TiO<sub>2</sub> cermet thin films, *Thin Solid Films* 474, (2005) 245–249
- Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. 2005: Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed., Metcalf & Eddy Inc., New York
- Toman M. J.: Pesticidi in PCB: Problemi, alternativne rešitve, stanje v svetu in v Sloveniji, 1998  
<http://007.biologija.org/mywork/undergraduate/vond-seminar-pesticidi.pdf>
- Uršič S.: Kratka predstavitev parametrov v pitni vodi (parametri po prilogi pravilnika o pitni vodi), pridobljeno s svetovnega spleta: [//www.zzvce.si/uploads/2008/pdf/kratka%20predstavitev%20posamezni%20parametrov%20v%20pitni%20vodi.doc](http://www.zzvce.si/uploads/2008/pdf/kratka%20predstavitev%20posamezni%20parametrov%20v%20pitni%20vodi.doc) (27. 3. 2008)
- Villarini M., Scassellati-Sforzolini G., Moretti M., Pasquini R.: In vitro genotoxicity of terbutryn evaluated by the alkaline single-cell microgel-electrophoresis "comet" assay, *Cell Biol. Toxicol.* 16, (2000) 285-292
- Wang L., Zhao Y., Fu J.: The influence of TiO<sub>2</sub> and aeration on the kinetics of electrochemical oxidation of phenol in packed bed reactor, *J. Hazard. Mater.* (2008)
- Wei C., Lin W.Y., Zainal Z., Williams N.E., Zhu K., Kruzic A.P., Smith R.L., Rajeshwar K.: Bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst in aqueous-media – toward a solar-assisted water disinfection system, *Environ. Sci. Technol.* 28, (1994) 934 – 938
- Wynees P., Klausner J.F., Goswami D.Y.: Performance of non-concentrating solar Photocatalytic oxidation reactors, Part II: shallow ponds configuration, *J. Solar Energy Eng.* 116, (1994) 2 – 7



## 7 PRILOGE

### Priloga A

Tehnične značilnosti imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu.

---

#### Br 1048: 75 – Photo-catalytic media (Ahlstrom technical data sheet)

---

**Application:** Air and water remediation photo-catalytic media. To be used in combination of UV lamps or solar rays.

**Characteristics:** Covered with photo-catalytic Titanium dioxide and mineral specific surface extender, the media mineralizes microorganisms and organic pollutants into water and carbon dioxide.

**Physical Properties:**

- *Mass per unit area (paper+TiO<sub>2</sub>):* 75 g/m<sup>2</sup>
  - *Catalyst:* Millennium PC-500
  - *Thickness (100 kPa):* 254 µm
  - *Air permeability (200 kPa):* 2570 L/m<sup>2</sup>/s
  - *Tensile strength (Dry) MD:* 1100 N/m, *CD:* 500 N/m
  - *Ratio wet/dry tensile strength:* 49 %
  - *Elongation (Dry) MD:* 408 cN, *CD:* 600 cN
  - *Water drop:* 2 sec.
  - *Life time:* disinfection → 12 months; water remediation → according to pollution
-

## Priloga B

Imobiliziran katalizator na steklu – površinska masna gostota TiO<sub>2</sub> (Degussa P25).

Zap. št. Stekla	Masa stekelca+SiO <sub>2</sub> [g]		
	1. tehtanje	2. tehtanje	povprečje
40	14,691	14,6912	14,6911
41	14,4971	14,4969	14,497
42	14,7446	14,7446	14,7446
43	14,9867	14,987	14,98685
44	14,258	14,258	14,258
45	14,4729	14,4728	14,47285
47	14,9463	14,9465	14,9464
48	15,2736	15,2736	15,2736
49	14,137	14,1371	14,13705
50	14,1032	14,1033	14,10325
51	14,8118	14,8118	14,8118
52	14,5995	14,5994	14,59945

Masa stekelca+SiO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub> [g]			Masa TiO <sub>2</sub> m[g]	Masa TiO <sub>2</sub> m[mg]	Površina stekelca [cm <sup>2</sup> ]	m TiO <sub>2</sub> /S stekelca [mg/cm <sup>2</sup> ]
1. tehtanje	2. tehtanje	povprečje				
14,7209	14,7208	14,72085	0,02975	29,75	54,5	0,54587
14,5243	14,5244	14,52435	0,02735	27,35	54,2	0,50461
14,7711	14,771	14,77105	0,02645	26,45	53,9	0,49072
15,014	15,014	15,014	0,02715	27,15	54,5	0,49817
14,2848	14,2851	14,28495	0,02695	26,95	54,8	0,49179
14,5004	14,5004	14,5004	0,02755	27,55	54,8	0,50274
14,9745	14,9744	14,97445	0,02805	28,05	55,1	0,50907
15,302	15,3021	15,30205	0,02845	28,45	54,5	0,52202
14,1644	14,1643	14,16435	0,0273	27,3	55,4	0,49278
14,1296	14,1295	14,12955	0,0263	26,3	53,4	0,49251
14,8393	14,8393	14,8393	0,0275	27,5	54,2	0,50738
14,6268	14,6267	14,62675	0,0273	27,3	55,1	0,49546

Povprečna masna površinska gostota TiO<sub>2</sub>: 0,504 [mg/cm<sup>2</sup>]

Masa stekelca+SiO <sub>2</sub> +10xTiO <sub>2</sub> [g]			Masa TiO <sub>2</sub> m[g]	Masa TiO <sub>2</sub> m[mg]	Površina stekelca [cm <sup>2</sup> ]	m TiO <sub>2</sub> /S stekelca [mg/cm <sup>2</sup> ]
1. tehtanje	2. tehtanje	povprečje				
14,7391	14,7391	14,7391	0,048	48	54,5	0,88073
14,54	14,54	14,54	0,043	43	54,2	0,79336
14,787	14,7872	14,7871	0,0425	42,5	53,9	0,7885
15,0296	15,0298	15,0297	0,04285	42,85	54,5	0,78624
14,3007	14,3007	14,3007	0,0427	42,7	54,8	0,7792
14,5169	14,5173	14,5171	0,04425	44,25	54,8	0,80748
14,9895	14,99	14,98975	0,04335	43,35	55,1	0,78675
15,3183	15,3181	15,3182	0,0446	44,6	54,5	0,81835
14,1792	14,1791	14,17915	0,0421	42,1	55,4	0,75993
14,1452	14,1451	14,14515	0,0419	41,9	53,4	0,78464
14,855	14,8553	14,85515	0,04335	43,35	54,2	0,79982
14,6425	14,6423	14,6424	0,04295	42,95	55,1	0,77949

Povprečna masna površinska gostota TiO<sub>2</sub>: 0,797 [mg/cm<sup>2</sup>]

Masa stekelca+SiO <sub>2</sub> +20xTiO <sub>2</sub> [g]			Masa TiO <sub>2</sub> m[g]	Masa TiO <sub>2</sub> m[mg]	Površina stekelca [cm <sup>2</sup> ]	m TiO <sub>2</sub> /S stekelca [mg/cm <sup>2</sup> ]
1. tehtanje	2. tehtanje	povprečje				
14,7562	14,756	14,7561	0,065	65	54,5	1,19266
14,5577	14,5577	14,5577	0,0607	60,7	54,2	1,11993
14,8049	14,8049	14,8049	0,0603	60,3	53,9	1,11874
15,0473	15,0475	15,0474	0,06055	60,55	54,5	1,11101
14,3186	14,3186	14,3186	0,0606	60,6	54,8	1,10584
14,5377	14,5379	14,5378	0,06495	64,95	54,8	1,18522
15,0077	15,0076	15,00765	0,06125	61,25	55,1	1,11162
15,3385	15,3382	15,33835	0,06475	64,75	54,5	1,18807
14,1972	14,1973	14,19725	0,0602	60,2	55,4	1,08664
14,1639	14,1641	14,164	0,06075	60,75	53,4	1,13764
14,8736	14,8736	14,8736	0,0618	61,8	54,2	1,14022
14,6613	14,6614	14,66135	0,0619	61,9	55,1	1,12341

Povprečna masna površinska gostota TiO<sub>2</sub>: 1,135 [mg/cm<sup>2</sup>]

Masa stekelca+SiO <sub>2</sub> +30xTiO <sub>2</sub> [g]			Masa TiO <sub>2</sub> m[g]	Masa TiO <sub>2</sub> m[mg]	Površina stekelca [cm <sup>2</sup> ]	m TiO <sub>2</sub> /S stekelca [mg/cm <sup>2</sup> ]
1. tehtanje	2. tehtanje	povprečje				
14,7794	14,7796	14,7795	0,0884	88,4	54,5	1,62202
14,5817	14,582	14,58185	0,08485	84,85	54,2	1,5655
14,8303	14,8305	14,8304	0,0858	85,8	53,9	1,59184
15,0733	15,0734	15,07335	0,0865	86,5	54,5	1,58716
14,3441	14,3445	14,3443	0,0863	86,3	54,8	1,57482
14,5654	14,5656	14,5655	0,09265	92,65	54,8	1,69069
15,0343	15,0344	15,03435	0,08795	87,95	55,1	1,59619
15,365	15,3654	15,3652	0,0916	91,6	54,5	1,68073
14,222	14,2223	14,22215	0,0851	85,1	55,4	1,5361
14,188	14,188	14,188	0,08475	84,75	53,4	1,58708
14,902	14,9018	14,9019	0,0901	90,1	54,2	1,66236
14,687	14,6871	14,68705	0,0876	87,6	55,1	1,58984

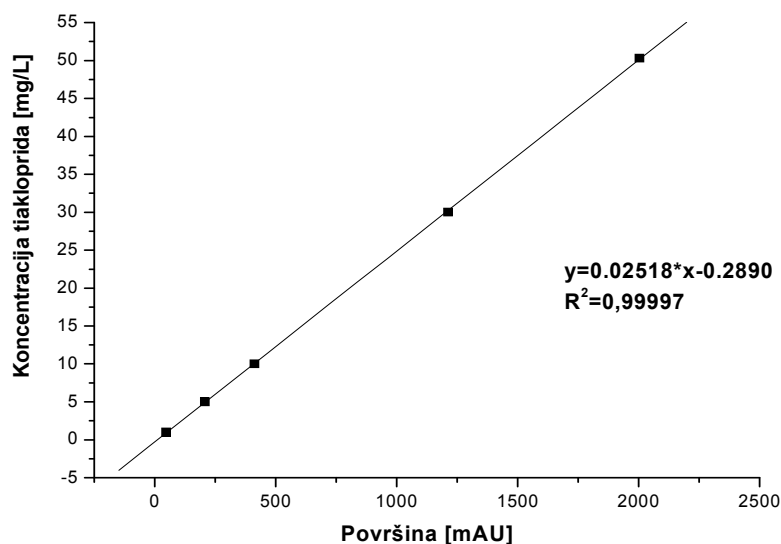
Povprečna masna površinska gostota TiO<sub>2</sub>: 1,607 [mg/cm<sup>2</sup>]

## Priloga C

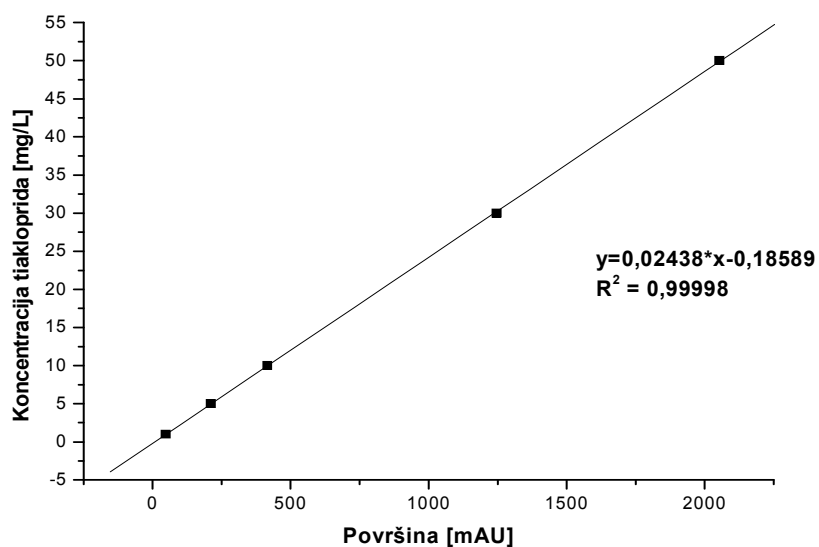
### Umeritvene krivulje za tiaklopid in fenol

- Umeritvene krivulje za tiaklopid:

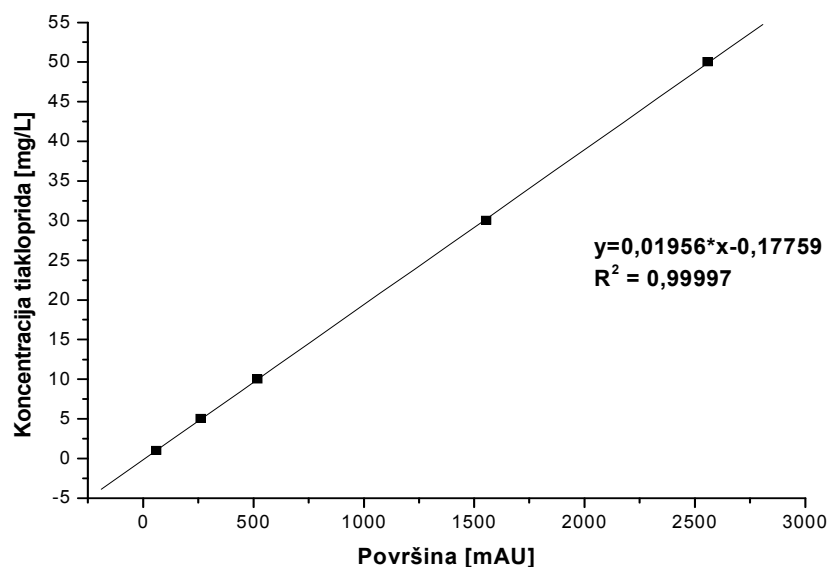
Umeritvena krivulja s prvo analizno metodo in kolono Luna C18 (150 x 2 mm, 3  $\mu$ m), raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH=3,2), retenzijski čas  $t_R$  = 12,5 min:



Umeritvena krivulja s prvo analizno metodo in kolono Zorbax C8 (250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m), raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH=3,2), retenzijski čas  $t_R$  = 15,1 min:

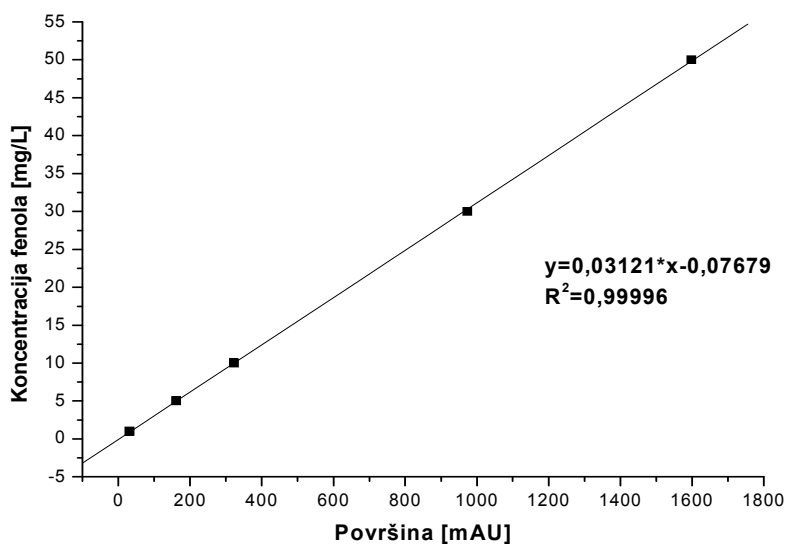


Umeritvena krivulja z drugo analizo metodo in kolono Zorbax C8 (250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m), raztopina tiakloprida v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH=3,2), retenzijski čas  $t_R = 16,7$  min:



- Umeritveni krivulji za fenol:

Umeritvena krivulja s prvo analizo metodo in kolono Zorbax C8 (250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m), raztopina fenola v deionizirani vodi, nakisana s HClO<sub>4</sub> (pH=3,2), retenzijski čas  $t_R = 14,4$  min:



Umeritvena krivulja z drugo analizno metodo in kolono Zorbax C8 (250 x 4,6 mm, 5  $\mu$ m), raztopina fenola v vodovodni vodi, retenzijski čas  $t_R = 15,8$  min:

