

UNIVERZA V NOVI GORICI  
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**TEHNOLOŠKO NEZAHTEVNA PRIPRAVA PLASTI  
TITANOVEGA DIOKSIDA Z VISOKO  
FOTOKATALITSKO UČINKOVITOSTJO**

DIPLOMSKO DELO

Dario ŠEHOVIĆ

Mentor: dr. Urh Černigoj

Nova Gorica, 2010



## ZAHVALA

Zahvaljujem se vsem, ki ste me podpirali, mi stali ob strani in verjeli vame. Dr. Černigoj brez Vaše potrpežljivosti in preganjanja tega dela ne bi danes brali, zato HVALA!

Dragi starši Vaš je tudi levji delež, ne samo, ker ste mi finančno pomagali, temveč ste dihali in delali z mano skozi celoten študij.

In na koncu ne smem pozabiti zvestih kolegov, ki so mi marsikdaj priskočili na pomoč kadar sem to najbolj potreboval.

HVALA



## POVZETEK

Ob obsevanju anatazne kristalinične faze  $\text{TiO}_2$  se na teh delcih tvorijo reaktivni intermediati, ki oksidirajo organsko snov v okolici  $\text{TiO}_2$ . Tako lahko  $\text{TiO}_2$  v prisotnosti UV sevanja uporabljamo kot način za oksidacijo težko razgradljivih organskih spojin v vodi. Delo je potekalo v dveh delih, in sicer smo v prvem delu ovrednotili delovanje imobiliziranega fotokatalizatorja ( $\text{TiO}_2$ ) na vlaknatem nosilcu (proizvajalca Ahlstrom), ki smo ga vgradili v pilotno napravo za čiščenje vode. Zanimalo nas je predvsem, ali se aktivnost imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu spreminja s časom uporabe. Stopnjo razgradnje organske snovi smo spremljali s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti. Kot modelno organsko spojino smo izbrali fenol, ker je relativno obstojna in pogosto uporabljena industrijska kemikalija, ki se kot taka velikokrat znajde v odpadnih vodah. Kot vir sevanja smo uporabljali UVA sijalke (proizvajalca Osram, 100 W), katerih sevanje se v pilotnem sistemu usmerja preko tako imenovanih sestavljenih paraboličnih kolektorjev v stekleno cev, v kateri se nahaja katalizator. Za kroženje onesnažene vode med reaktorjem in rezervoarjem ter omogočanje turbulentnega toka skrbi električna črpalka. Ugotovili smo, da je fotokatalitska razgradnja fenola v pilotnem reaktorju relativno počasna in da se fotokatalitska aktivnost imobiliziranega katalizatorja s ponavljajočim številom poskusov znižuje.

V drugem delu smo pripravljali tanke plasti  $\text{TiO}_2$ . Namen je bil pripraviti tak  $\text{TiO}_2$  sol, ki ga ne bo potrebno obdelovati pri visoki temperaturi (nad  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ), ker bi bil tak postopek enostavnejši in cenejši. Problem pri nizkotemperaturnih solih je, da nastale tanke plasti niso dovolj trdne in fotokatalitsko dovolj aktivne. Zato smo kot vir visoko aktivnega  $\text{TiO}_2$  uporabili Degusso P25, ki je komercialno dobavljiv bel prah in velja za zelo učinkovit fotokatalizator. Ker pa je potrebno prah vezati z vezivom, če želimo pridobiti mehansko dovolj stabilne vzorce, smo kot vezivo za Degusso uporabili v laboratoriju pripravljene  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ali  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sole. Pripravljene sole smo nanašali na mikroskopska stekla, ki smo jih utrdili pri relativno nizki temperaturi ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ). Vzorcem, ki so izpolnjevali naša pričakovanja, smo nato merili fotokatalitsko aktivnost s spremljanjem razgradnje azo barvila Plazmakorint B. Uspeli smo pripraviti vzorce, ki so mehansko dovolj obstojni za daljšo uporabo v fotokatalitskih reaktorjih za čiščenje vode in hkrati ohranjajo primerljivo fotokatalitsko učinkovitost, kot jo imajo čisti vzorci Degusse P25.

## KLJUČNE BESEDE

$\text{TiO}_2$  fotokataliza, Degussa P25, nizkotemperaturni sol-gel, fotoreaktor, razgradnja obstojnih organskih onesnaževal

## ABSTRACT

A formation of reactive intermediates occurs during irradiation of crystalline  $\text{TiO}_2$  (anatase). These intermediates can oxidize organic compounds in the vicinity of the surface of  $\text{TiO}_2$ . Such system could be used for oxidation of persistent organic pollutants in water. My work was divided into two parts. Firstly immobilized commercial catalyst ( $\text{TiO}_2$ ) on a non-woven paper (Ahlstrom) was incorporated in the pilot reactor system for water treatment. We were interested in a durability and a photocatalytic activity of such catalyst within a longer period of usage. Degradation rate of organic compound was monitored by high pressure liquid chromatography. As a model substance a phenol was chosen, which is stable and widely spread industrial compound. UVA lamps (Osram, 100 W) have been chosen as an irradiation source, which irradiation was concentrated in to the tube by a system of parabolic collectors. An electric pump was used for circulation and creation of turbulent current of polluted water between reactor and tank. The main result was that the photocatalytic activity as well as durability of immobilized catalyst deteriorates with the increased number of experiments.

In second part of my work thin layers of  $\text{TiO}_2$  were prepared. The main purpose was to prepare a sol of  $\text{TiO}_2$ , which would not need additional heat treatment (higher than 200 °C) to obtain good stability and high photocatalytic activity, because this would make the preparation less expensive. A problem that occurs in low-temperature preparation of  $\text{TiO}_2$  layers is that corresponding thin layers are not adhered well to the substrate and photocatalytically active enough. Therefore Degussa P25 powder was used as a source of highly active  $\text{TiO}_2$ , which is commercially available in a powder form and it is very efficient catalyst. To obtain mechanically stable samples, an additional binder was needed to glue together Degussa powder. As binders for Degussa P25, laboratory made sols of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  or  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  were developed. Layers of laboratory-prepared sols were deposited onto microscopic glass plates and thermally cured at relatively low temperature (150 °C). The photocatalytic activity of the most promising samples was tested using an aqueous solution of azo dye Plasmacorinth B as a degradation medium. The degradation of a dye was monitored by UV-Vis spectrometer. We succeeded to prepare samples, which are mechanically stable enough to use them inside the water photocatalytic reactor for longer period (more than a month) and at the same time they show similar photocatalytic activity as pure Degussa P25 samples.

## KEY WORDS

$\text{TiO}_2$  photocatalysis, Degussa P25, low-temperature sol-gel, photoreactor, persistent organic pollutants

## KAZALO VSEBINE

1	UVOD.....	1
1.1	Namen naloge.....	2
2	TEORETIČNE OSNOVE .....	3
2.1	Klasične metode čiščenja vod.....	3
2.1.1	Čiščenje odpadnih vod.....	3
2.1.1.1	Fizikalno – kemijsko čiščenje odpadnih vod.....	3
2.1.1.2	Biološko čiščenje odpadnih voda .....	4
2.1.2	Čiščenje pitne vode.....	5
2.1.2.1	Stopnje čiščenja pitne vode .....	5
2.2	Napredne oksidacijske metode.....	5
2.2.1	Vrste NOM in njihova uporaba .....	7
2.2.1.1	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	7
2.2.1.2	UV/O <sub>3</sub> .....	7
2.2.1.3	Homogena fotokataliza .....	8
2.2.1.4	Heterogena fotokataliza.....	9
2.3	TiO <sub>2</sub> .....	9
2.3.1	Glavne značilnosti titanovega dioksida.....	9
2.3.2	Uporaba titanovega dioksida .....	10
2.3.3	TiO <sub>2</sub> kot fotokatalizator za čiščenje vod .....	11
2.3.4	Sinteza fotokatalitsko aktivnega imobiliziranega TiO <sub>2</sub> .....	11
2.3.4.1	Imobilizacija iz plinaste faze .....	12
2.3.4.2	Sinteza iz tekoče faze.....	12
2.3.4.3	Sol-gel metoda .....	12
2.3.4.4	Priprava tankih plasti iz bazičnih in kislih TiO <sub>2</sub> solov.....	14
2.3.5	Nizkotemperaturna priprava kristalinih tankih plasti s sol-gel metodo	15
2.4	Fotokatalitski reaktorji.....	16
2.4.1	Reaktorji za fotokatalitsko obdelavo vode.....	17
2.4.1.1	TiO <sub>2</sub> suspenzijski reaktorji .....	17
2.4.1.2	Reaktorji z imobiliziranim TiO <sub>2</sub> .....	18
2.5	Sončni kolektorji za fotokemijske procese .....	20
2.5.1	Parabolični kolektorji.....	20
2.5.1.1	Nekoncentrirajoči kolektorji.....	22
2.5.1.2	Sestavljeni parabolični kolektorji .....	23
3	EKSPERIMENTALNI DEL.....	25
3.1	Uporabljeni materiali in metode.....	25
3.1.1	Standardi in topila.....	25
3.1.2	Priprava raztopin.....	25
3.1.3	Priprava katalizatorjev .....	25
3.1.3.1	Imobilizirani katalizator .....	25
3.1.3.2	Priprava tankih plasti po nizkotemperaturnem sol-gel postopku .....	26
3.1.3.3	Nanašanje solov .....	26
3.2	Postopek fotokatalitske razgradnje.....	28
3.2.1	Fotokatalitski reaktorji .....	28
3.2.1.1	Fotoreaktor tipa Carberry .....	28
3.2.1.2	Razgradnja fenola v fotoreaktorju tipa Carberry.....	29

3.2.1.3	Pilotni sistem .....	30
3.2.1.4	Razgradnja fenola v pilotnem sistemu .....	31
3.2.1.5	Meritve fotokatalitske aktivnosti tankih plasti TiO <sub>2</sub> v pretočnem fotoreaktorju .....	31
4	REZULTATI IN RAZPRAVA .....	32
4.1	Fotokatalitska razgradnja fenola .....	32
4.1.1	Fotoreaktor tipa Carberry .....	32
4.1.2	Razgradnja fenola v pilotnem sistemu .....	35
4.2	Razgradnja azo barvila Plazmakorint B v pretočnem fotoreaktorju .....	40
4.2.1	Vzorci Degusse P25 v pretočnem fotoreaktorju .....	40
4.2.2	Fotokatalitska aktivnost tankih plasti iz sola 397U v pretočnem fotoreaktorju .....	43
4.2.3	Fotokatalitska aktivnost tankih plasti iz sola 397N v pretočnem fotoreaktorju .....	45
4.2.4	Primerjava med vzorci Degusse P25, vzorci iz sola 397U in iz sola 397N v pretočnem fotoreaktorju .....	46
5	ZAKLJUČKI .....	48
6	VIRI .....	49
7	PRILOGE .....	53



## KAZALO SLIK

Slika 1: Shema biološkega čiščenja z aktivnim blatom (Roš, 2001) .....	4
Slika 2: Reakcija na polprevodniku (Herrmann, 2004) .....	9
Slika 3: Kristalne strukture A: rutil; B: anatas; C: brookit (Carp in sod., 2004)...	10
Slika 4: Posamezne faze pri metodi potapljanja (dip coating) ( <a href="http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating1.jpg">http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating1.jpg</a> ) .....	13
Slika 5: Postopek tvorbe tankih plasti z vrtenjem ( <a href="http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm">http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm</a> ) .....	13
Slika 6: Shematski prikaz delovanja reaktorja s padajočim filmom (deLasa in sod., 2005) .....	19
Slika 7: Shematski prikaz reaktorja z optičnimi vlakni (deLasa in sod., 2005) ...	19
Slika 8: Shematski prikaz večcevne reaktorja (deLasa in sod., 2005) .....	19
Slika 9: Shematski prikaz reaktorja s cevni izvodom svetlobe (deLasa in sod., 2005) .....	20
Slika 10: Dvoosni sistem kolektorja ( <a href="http://www.digtheheat.com/Solar/solar_dish.html">http://www.digtheheat.com/Solar/solar_dish.html</a> ) .....	21
Slika 11: Shematski prikaz delovanja enoosnega kolektorja ( <a href="http://www.solarpower2day.net/solar-collector/">http://www.solarpower2day.net/solar-collector/</a> ) .....	22
Slika 12: Cevni ploščati kolektor ( <a href="http://www.treehugger.com/files/2005/11/evacuated_tubes.php">http://www.treehugger.com/files/2005/11/evacuated_tubes.php</a> ) .....	23
Slika 13: Odboj sončnega sevanja na SPK kolektorju (Malato, 2004).....	24
Slika 14: Skica reaktorja tipa Carberry in njegova postavitvev (Kete, 2008).....	29
Slika 15: Ogrodje iz nerjavečega jekla, na katerem je navit imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu proizvajalca Ahlstrom .....	29
Slika 16: SPK pilotni sistem, gnan s peristaltično črpalko.....	31
Slika 17: Graf razgradnje vodne raztopine fenola ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) v fotoreaktorju tipa Carberry .....	32
Slika 18: Graf razgradnje fenola v fotoreaktorju tipa Carrberry pred in po čiščenju z $\text{H}_2\text{O}$ .....	33
Slika 19: Graf razgradnje fenola v fotoreaktorju tipa Carberry pred in po čiščenju z vodno raztopino dušikove(V) kisline.....	34
Slika 20: Graf razgradnje fenola v pilotnem sistemu; pretok peristaltične črpalke .....	36
Slika 21: Graf razgradnje fenola v pilotnem sistemu - centrifugalna brezležajna črpalka; $2 \text{ L min}^{-1}$ .....	37
Slika 22: Graf razgradnje fenola v pilotnem sistemu - centrifugalna brezležajna črpalka; $5 \text{ L min}^{-1}$ .....	37
Slika 23: Graf razgradnje fenola v pilotnem sistemu - centrifugalna brezležajna črpalka; $17 \text{ L min}^{-1}$ .....	38
Slika 24: Na levi je imobilizirani katalizator po treh mesecih uporabe, na desni nov imobilizirani katalizator .....	39
Slika 25: Graf razgradnje plazmakorinta B (vzorec 6 - Degussa P25, 2 g, .....	41
Slika 26: Graf razgradnje plazmakorinta B (vzorec 1` - Degussa P25, 4 g, .....	42
Slika 27: Graf razgradnje plazmakorinta B, (vzorec 8` - Degussa P25, 6 g, .....	42
Slika 28: Grafična primerjava kinetik fotokatalitskih razgradenj na vzorcih, pripravljenih iz različnih suspenzij Degusse P25 .....	43

<i>Slika 29: Razgradnja plazmakorinta B z vzorci iz sola 397U</i> .....	45
<i>Slika 30: Razgradnja plazmakorinta B z vzorci iz sola 397N</i> .....	46
<i>Slika 31: Primerjava fotokatalitske aktivnosti vzorcev iz različnih suspenzij TiO<sub>2</sub></i> .....	47
<i>Slika 32: Graf kinetike vzorca 6 (SOL-397N, 1,3 mg cm<sup>-2</sup>)</i> .....	53
<i>Slika 33: Graf kinetike vzorca 7 (SOL-397N, 1,21 mg cm<sup>-2</sup>, namočen)</i> .....	54
<i>Slika 34: Graf kinetike vzorca 11 (SOL-397N, 1,15 mg cm<sup>-2</sup>)</i> .....	54
<i>Slika 35: Graf kinetike vzorca 10 (SOL-397N, 1,26 mg cm<sup>-2</sup>, namočen)</i> .....	55
<i>Slika 36: Graf kinetike vzorca 23 (SOL-397N, 2,07 mg cm<sup>-2</sup>)</i> .....	55
<i>Slika 37: Graf kinetike vzorca 13 (SOL-397U, 0,82 mg cm<sup>-2</sup>, namočen)</i> .....	56
<i>Slika 38: Graf kinetike vzorca 4 (SOL-397U, 1,97 mg cm<sup>-2</sup>, namočen)</i> .....	56
<i>Slika 39: Graf kinetike vzorca 2 (SOL-397U, 2,07 mg cm<sup>-2</sup>)</i> .....	57
<i>Slika 40: Graf kinetike vzorca 19 (SOL-397U, 3,48 mg cm<sup>-2</sup>)</i> .....	57
<i>Slika 41: Graf kinetike vzorca 4 (SOL-397U, 1,97 mg cm<sup>-2</sup>, namočen) z zamenjavo predfiltra 335 nm, z zeleno črto je prikazana kinetika enakega vzorca s starim predfiltrom</i> .....	58
<i>Slika 42: Graf kinetike vzorca 11 (SOL-397N, 1,15 mg cm<sup>-2</sup>) z zamenjavo predfiltra 335 nm, z zeleno črto je prikazana kinetika enakega vzorca s starim predfiltrom</i> .....	58

## KAZALO TABEL

<i>Tabela 1: Razdelitev NOM-ov (Litter, 2003)</i> .....	6
<i>Tabela 2: Mase vzorcev, pripravljenih iz Degusse (Degussa P25 (2 g) + etanol (50 ml))</i> .....	27
<i>Tabela 3: Mase vzorcev, pripravljenih iz Degusse (Degussa P25 (4g) + etanol (50 ml))</i> .....	27
<i>Tabela 4: Mase vzorcev, pripravljenih iz Degusse (Degussa P25 (6g) + etanol (50 ml))</i> .....	27
<i>Tabela 5: Mase vzorcev, pripravljenih iz sola 397U</i> .....	28
<i>Tabela 6: Mase vzorcev, pripravljenih iz sola 397N</i> .....	28
<i>Tabela 7: Tehnične značilnosti HPLC-DAD analizne metode</i> .....	30
<i>Tabela 8: Vrednost koncentracij fenola pri posameznih poskusih v fotoreaktorju tipa Carberry</i> .....	34
<i>Tabela 9: Koncentracije fenola v pilotnem sistemu</i> .....	39
<i>Tabela 10: Odstotek temne adsorpcije in vrednosti razgradnih konstant za analizirane vzorce imobilizirane Degusse P25</i> .....	43
<i>Tabela 11: Odstotek temne adsorpcije in vrednosti razgradnih konstant za analizirane vzorce iz sola 397U</i> .....	45
<i>Tabela 12: Odstotek temne adsorpcije in vrednosti razgradnih konstant za analizirane vzorce iz sola 397N</i> .....	46
<i>Tabela 13: Odstotek temne adsorpcije in vrednosti razgradnih konstant posameznih vzorcev različnih suspenzij TiO<sub>2</sub></i> .....	47



# 1 UVOD

Povečano število svetovne populacije, urbanizacija, omejeni vodni viri posebej v sušnih predelih, razvoj in proizvodnja številnih izdelkov, ki najdejo pot do vodnih virov, intenzivno kmetijstvo, industrijski razvoj, so nekateri izmed razlogov, ki povzročajo resne probleme pri oskrbi in v stanju voda tako v razvitih kot razvijajočih državah.

Večje povpraševanje po industrijskih izdelkih, predvsem v drugi polovici 20. stoletja, je imelo za posledico obsežnejše izkoriščanje naravnih virov. Del tega so tudi vodni ekosistemi, ki so izrednega pomena za življenje na Zemlji. Čeprav je človeštvo dolgo časa zaskrbljujoče gledalo na onesnaževanje površinskih vod v rekah in jezerih, je problem onesnaževanja podtalnice z različnimi organskimi in anorganskimi onesnaževali ter odpadnimi vodami iz gospodinjstev in industrije postal resen okoljski problem šele v 80-ih letih prejšnjega stoletja. Ker se določena onesnaževala težko odstranijo s klasičnimi metodami, je postal pomemben razvoj tehnologij, ki bi omogočale odstranjevanje stabilnih snovi (Baird, 1999).

Prevladujoča onesnaževala v odpadnih vodah so organske snovi biološkega in antropološkega izvora. Te so različnih velikosti od tistih mikroskopskih vse do makroskopskih, ki so dovolj velike, da jih lahko odstranimo z različnimi mehanskimi ovirami ali pa z biološkim čiščenjem.

Poleg organskih snovi biološkega izvora pa se v vodah pojavljajo tudi snovi antropogenega izvora, med katerimi so take, ki so težko razgradljive z običajnimi metodami čiščenja, druge pa so potencialno nevarne že pri zelo nizkih koncentracijah.

Številne evropske direktive, Vodna direktiva (Directive 2000/60/EC), Direktiva o odpadnih vodah (Directive 91/271/EGS), Direktiva o preprečevanju onesnaževanja in nadzoru (Council Directive 96/61/EC) ter Direktiva o nevarnih snoveh (Directive 67/548/EGS), poudarjajo pomen razvoja novih, učinkovitejših in okolju prijaznejših metod čiščenja vod (Robertson in sod., 2005).

Kot primer lahko navedem fitofarmacevtska sredstva, med katerimi so nekatera zelo obstojna v vodnem okolju. V študiji biološke razgradljivosti fitofarmacevtskih sredstev so ugotovili, da biološko čiščenje ni povsem učinkovito, kajti 4 izmed 35 spojin v zmesi so bile razgrajene 90 %, 17 pa le 50 % (Joss in sod., 2006). Njihovo popolno razgradnjo bi lahko dosegli z vpeljevanjem novih metod čiščenja vod.

V Vodni direktivi (Directive 2000/60/EC) so leta 2001 podali listo 33 nevarnih kemikalij antropogenega izvora (Priloga D), med temi jih je bilo 11 identificiranih kot primarno nevarnih za različne vodne ekosisteme (obalne, kopenske, priobalne). Dodatnih 14 kemikalij bodo ocenili, če je njihovo zadrževanje v vodnem okolju potencialno nevarno. Ker se določena onesnaževala na seznamu pojavljajo tudi po biološkem čiščenju v zelo nizkih koncentracijah (reda ppb in ppt), je potrebno le-te odstraniti iz vodnih okolij, zaradi potencialne nevarnosti za zdravje.

Skupina metod čiščenja vode, ki lahko iz vode odstranijo stabilna organska onesnaževala, ki jih običajne metode ne morejo odstraniti dovolj učinkovito, so t.i. napredne oksidacijske metode (NOM). Kljub temu, da se pri NOM uporabljajo različni reakcijski sistemi, je njihov skupni imenovalec tvorba hidroksilnih radikalov. Problem uporabe NOM-ov je njihova cenovna nesprejemljivost zaradi uporabe dragih reagentov, kot sta  $H_2O_2$  in  $O_3$  (Andreozzi in sod., 1999).

Fotokataliza kot ena izmed NOM je alternativa obstoječim tehnologijam čiščenja pitnih vod, ki temelji na procesu uporabe polprevodnika kovinskega oksida kot fotokatalizatorja in kisika kot oksidanta. Na katalizatorju se pri obsevanju s fotoni primernih valovnih dolžin tvorijo reaktivni intermedii, ki lahko oksidirajo organsko snov na in v bližini površine katalizatorja. Kot fotokatalizatorje so preizkušali številne polprevodnike, vendar se je izkazalo, da je  $\text{TiO}_2$  v svoji anatazni obliki zaradi svoje cenovne dostopnosti, dobrih fotokatalitskih lastnosti in visoke stabilnosti eden izmed najprimernejših (Andreozzi in sod., 1999).

$\text{TiO}_2$  se pri fotokatalizi v vodnem mediju uporablja v dveh oblikah - kot suspenzija ali kot imobiliziran katalizator na določenem nosilcu. Vodna suspenzija  $\text{TiO}_2$  se večinoma uporablja pri fotokatalitskih procesih, ker je pri imobilizirani obliki ponavadi zmanjšana fotokatalitska aktivnost. Vendar se pri suspenziji pojavlja problem ločevanja delcev iz vodne raztopine po končanem fotokatalitskem procesu, kar posledično pomeni, da je aplikacija le-te v večje sisteme skoraj nemogoča (Šauta Ogorevc in sod., 2008).

## 1.1 Namen naloge

Namen diplomske naloge je bil pregled tehnologij in laboratorijskih raziskav na področju čiščenja odpadnih vod. Poudarek je bil na tako imenovanih naprednih oksidacijskih metodami.

Cilji naloge so bili naslednji:

- na laboratorijskem nivoju v pilotnem fotoreaktorju in fotoreaktorju tipa Carberry oceniti delovanje (razgradnja vodne raztopine organskega onesnaževala, v našem primeru fenola) imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu (proizvajalec Ahlstrom) pod vplivom umetnega UVA sevanja.
- Priprava tankih plasti  $\text{TiO}_2$  na steklenem nosilcu (mikroskopsko steklo) brez uporabe visokih temperatur (pod  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) in analiza fotokatalitske aktivnosti pripravljenih vzorcev v pretočnem fotoreaktorju, kjer smo opazovali hitrost razgradnje azo barvila Plazmakorint B.

## 2 TEORETIČNE OSNOVE

### 2.1 Klasične metode čiščenja vod

#### 2.1.1 Čiščenje odpadnih vod

Odpadne vode lahko razdelimo na več skupin (Roš, 2001):

- biološko nerazgradljive odpadne vode,
- biološko razgradljive odpadne vode,
- hladilne odpadne vode,
- odpadne vode, ki vsebujejo strupe (tehnološke vode),
- odpadne vode, ki vsebujejo kisline, alkalije in soli (pri spiranju iz kmetijskih površin).

Glede na to, katere metode uporabljamo pri čiščenju odpadnih vod, poznamo:

- fizikalno – kemijsko čiščenje odpadnih vod in
- biološko čiščenje odpadnih vod.

##### 2.1.1.1 Fizikalno – kemijsko čiščenje odpadnih vod

Pri fizikalno – kemijskem čiščenju snovi iz odpadne vode odstranjujemo s fizikalnimi in kemijskimi postopki (Roš, 2001). Sem spadajo:

- koagulacija,
- flokulacija,
- adsorpcija,
- ionska izmenjava,
- elektroliza,
- odparevanje,
- odplinjanje,
- ekstrakcija,
- reverzna osmoza,
- destilacija.

###### 2.1.1.1.1 Koagulacija

Je fizikalno – kemijski postopek s katerim iz površinske vode odstranjujemo suspendirane delce. Nekateri med njimi se odstranjujejo že z sedimentacijo, vendar pa je potrebno drobnejše delce kemijsko koagulirati v večje kosme kar omogoči njihovo odstranitev. To lahko naredimo z koagulantnimi kemikalijami ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ), ki koloidne delce združujejo v večje aglomerate. (Hammer in Hammer Jr., 1996)

### 2.1.1.1.2 Flokulacija

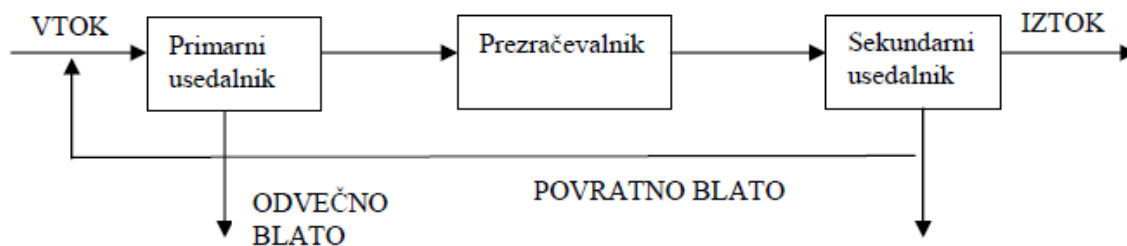
Je proces uporabljen pri tehnološkem obdelovanju vod, kjer z agregacijo, večanjem in destabilizacijo koloidnih delcev, te lahko odstranimo z metodami sedimentacije ali filtracije. Poznani so trije mehanizmi flokulacije:

1. agregacija, ki je rezultat naključnega Browain gibanja molekul
2. agregacijo, ki je inducirana z hitrostjo gradienta v tekočini
3. diferencialno vsedanje, kjer je flokulacija odvisna od različne ocene vsedanja in velikosti delcev. (Vigneswaren in Visvanathan, 1995)

### 2.1.1.2 Biološko čiščenje odpadnih voda

Biološki način čiščenja odpadnih vod temelji na življenjski dejavnosti mikroorganizmov, ki za svojo rast adsorbirajo partikularne in razgrajujejo organske snovi, ki so v vodi v raztopljenem in koloidnem stanju. Razgradnja je lahko aerobna ali anaerobna. S pomočjo bioloških metod čiščenja je možno iz odpadne vode odstraniti organske razgradljive snovi, ki ostanejo v odpadni vodi po mehanskem čiščenju. Biološko čiščenje s kulturo mikroorganizmov je proces, ki v biološki čistilni napravi na umeten način poveča samočiščenje, ki sicer poteka v naravi. Mikroorganizmi, ki so v površinskih vodah, so prisotni tudi v bioloških čistilnih napravah, le da je njihova koncentracija mnogo večja. Pri tem procesu sodelujejo bakterije in spremljajoča združba, ki jo sestavljajo bičkarji, migetalkarji, kotačniki, gliste in maloščetinci. Ta združba se hrani z bakterijami in z organskim drobirjem. Bakterije, spremljajočo združbo, neraztopljene organske snovi in anorganske snovi imenujemo s skupnim imenom aktivno blato. Razgradljive organske snovi v odpadni vodi služijo mikroorganizmom kot hrana za življenje, rast in razmnoževanje. Rezultat razgradnje organske snovi sta anorganska snov in nova biomasa.

Postopek z aktivnim blatom je eden najpogosteje uporabljenih postopkov za čiščenje komunalnih in nekaterih industrijskih odpadnih vod. Odpadna voda se torej pretaka skozi sistem z veliko koncentracijo mikroorganizmov v suspenziji. Za biokemijsko razgradnjo odpadne vode in ohranjanje aktivnega blata pri življenju dovajamo v sistem zrak ali kisik. V kosme združene celice aktivnega blata odstranjujemo s sedimentacijo v naknadnem usedalniku. Del aktivnega blata se vrača v primarni usedalnik za vzdrževanje konstantne koncentracije mikroorganizmov, del pa ga kot odvečno blato obdelujemo naprej po posebnem postopku (linija blato) (Slika 1) (Roš, 2001).



**Slika 1:** Shema biološkega čiščenja z aktivnim blatom (Roš, 2001)



## 2.1.2 Čiščenje pitne vode

Kvaliteta »surove« neobdelane vode, ne glede na to, ali je ta črpana iz kopenskih virov ali gre za podtalnico, ki jo bomo uporabljali za pitje, se razlikuje od tiste, ki je pristna, do tiste, ki je močno onesnažena. Ker je koncentracija onesnaževal v neobdelani vodi različna, so tudi procesi za njeno čiščenje različni.

### 2.1.2.1 Stopnje čiščenja pitne vode

Prezračevanje je pogosto uporabljena metoda za izboljšanje kvalitete vode. Pitna voda, ki je črpana iz vrtin, ima pogosto vonj po H<sub>2</sub>S in hlapnih organskih zmesih in da bi to odstranili, uporabljamo areacijo. S to metodo omogočimo, da lahko hlapne snovi in v vodi raztopljene pline izpihamo iz vode. Prav tako se iz lahko oksidirajoče organske mase pri preprihovanju s kisikom sprošča CO<sub>2</sub>. Preostalo organsko snov pa potem odstranimo s pomočjo aktivnega oglja, vendar je ta proces razmeroma drag (Baird, 1999).

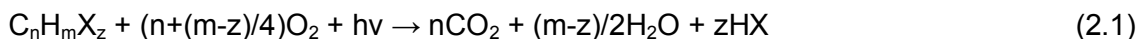
Mestne občine uporabljajo pri obdelavi pitne vode usedalnike in obarjanje, ki omogočajo usedanje velikih delcev. Vendar se tu pojavlja problem, ker se netopne snovi ne obarjajo spontano, zato ker so raztopljene v vodi v obliki koloidnih delcev. Za izločanje teh koloidov se v vodo dodajajo železov(III) sulfat, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ki se fizično povežejo s koloidnimi delci in tvorijo koagulate, ki jih je možno odstraniti z obarjanjem (Baird, 1999).

Dezinfekcija vode omogoča odstranitev nevarnih bakterij in virusov. Za to uporabljamo močne oksidante. Med najbolj razširjenimi je uporaba kloriranja. Kloriranje je relativno poceni in majhen presežek kemikalije zagotavlja, da je voda primerna tudi po dlje časa trajajočem shranjevanju (Baird, 1999).

Klasične metode čiščenja vod niso dovolj učinkovite pri odstranjevanju vseh onesnaževal. Zato se lahko uporabijo napredne oksidacijske metode, ki bi te pomanjkljivosti odpravile in bodo postale v bližnji prihodnosti najbolj razširjene tehnologije za odstranjevanje organskih onesnaževal, ki jih biološke metode ne morejo odstraniti. (Devipriya in Yesodharan, 2005).

## 2.2 Napredne oksidacijske metode

NOM razdelimo v dve glavni skupini, in sicer na fotokemijske in ne-fotokemijske (Tabela 1). Ti procesi vključujejo tvorbo in posledično reakcije hidroksilnih radikalov (HO•), ki sodijo med najbolj oksidirajoče reagente za fluorom. Hidroksilni radikal lahko napade skoraj katerokoli organsko spojino in z njo reagira 10<sup>6</sup>–10<sup>12</sup> hitreje kot drugi alternativni oksidanti, kot je npr. O<sub>3</sub>. Cilj NOM je mineralizacija onesnaževal do CO<sub>2</sub>, vode in mineralnih kislin in soli (2.1).



**Tabela 1: Razdelitev NOM-ov (Litter, 2003)**

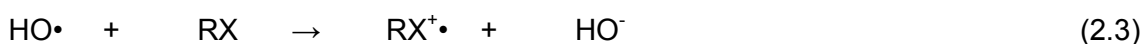
<b>Ne-fotokemijski</b>	<b>Fotokemijski</b>
alkalna ozonacija ( $O_3 / OH^-$ )	vodna piroliza v vakumu
ozonacija z vodikovim peroksidom ( $O_3 / H_2O_2$ )	UV/vodikov peroksid
Fenton razgradnja ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ )	UV/ $O_3$
elektrokemijska razgradnja	Foto-Fenton
$\gamma$ -Radioliza in tretiranje z elektronskimi žarki	UV/perjodat
Plazma	Heterogena fotokataliza
Elektrohavrlični izpust – ultrazvok	
Oksidacija v sub- in superkritični vodi	
0-valenčno železo	
Ferat ( $K_2FeO_4$ , $Fe(VI)$ )	

Poznamo tri mehanizme, kako hidroksilni radikal reagira z organsko molekulo (Legrini in sod., 1993).

1. Odcep vodikovega atoma od organske molekule, nastala produkta sta voda in reaktivni organski radikal.



2. Prenos elektrona na hidroksilni radikal.



3. Adicija hidroksilnega radikala na dvojno vez v aromatskih strukturah.



Delovanje NOM-ov ni selektivno, kar je zelo dober atribut pri odstranjevanju onesnaževal. Raznolikost NOM-ov je posledica dejstva, da obstajajo številne poti pri proizvodnji  $OH\cdot$  radikalov, ki so lahko prirejeni različnim vrstam onesnaževal. Največja pomanjkljivost NOM je ekonomsko manj sprejemljiva uporaba zaradi stroškov, ki nastanejo ob sintezi  $OH\cdot$  radikalov. Največ raziskav je bilo narejenih na področju čiščenja pitnih vod, vendar se je pri tem pokazalo, da sta UV obsevanje s pomočjo žarnic in ozoniranje ekonomsko nesprejemljiva. Zato nadaljnje raziskovalno delo predvsem proučuje tiste NOM, ki za svoje delovanje potrebujejo sončno svetlobo (potrebna valovna dolžina je večja kot 300 nm), npr. Fentonov proces in heterogeno fotokatalizo (Malato in sod., 1999).

Kljub višjim stroškom uporabe NOM v primerjavi z biološkimi metodami je pomembna prednost NOM, da se jih lahko uporablja kot primarno metodo razgradnje onesnaževal, preden jih obdelujemo biološko, saj s tem povečamo biorazgradljivost odpadne vode, ki vsebuje določena onesnaževala, ki bi jih težko odstranili samo z biološkim čiščenjem. Po drugi strani se NOM lahko uporablja kot dodatna metoda po predhodno opravljenem biološkem čiščenju, kajti določene organske spojine so biološko nerazgradljive in jih samo z biološkimi metodami ne moremo odstraniti iz vode.

Večina NOM se lahko aplicira za remediacijo in detoksifikacijo nizkih in srednjih prostornin odpadne vode z nizko vsebnostjo organske mase. Odstranjevanje visokih koncentracij organske snovi z uporabo NOM je ekonomsko nesprejemljivo. Glavna

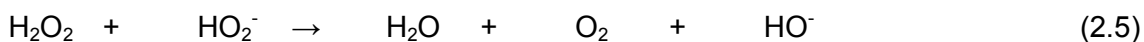
prednost NOM je pri odstranjevanju zelo nizkih koncentracij (red velikosti ppb in ppm) zelo stabilnih organskih spojin iz vode, ki so navedene na prioritetni listi Vodne direktive (Directive 2000/60/EC).

Trenutno so komercialno zanimive naslednje NOM: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/Fenton in UV/TiO<sub>2</sub>. (Litter, 2003)

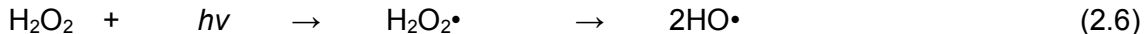
## 2.2.1 Vrste NOM in njihova uporaba

### 2.2.1.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Vodikov peroksid je šibka kislina, močan oksidant in relativno nestabilna spojina, ki ob določenih pogojih disproporcionira (2.5) (Litter, 2003). Pri čiščenju odpadnih voda se uporablja za odstranjevanje nizkih koncentracij onesnaževal (klora, nitritov, sulfidov, hipokloritov), hkrati pa ga uporabljamo kot dezinfekcijsko sredstvo (Neyens in Baeyens, 2003). Vendar je njegova uporaba pri visokih koncentracijah onesnaževal zaradi počasnosti reakcije med vodikovim peroksidom in organsko snovjo nesprejemljiva za realne aplikacije.



S cepitvijo vezi med kisikoma (O-O) se oksidacijski potencial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zelo poveča, ker pride do tvorbe HO• radikalov. Do cepitve te vezi pride ob absorpciji fotona ( $\lambda \leq 280$  nm), pri čemer nastaneta dva hidroksilna radikala (2.6).



UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tehnologija je ena izmed najstarejših uporabljenih NOM-ov in se uspešno uporablja za odstranjevanje onesnaževal iz industrijskih odplak, ki vsebujejo fenole, pesticide, aromatske spojine (Gogate in Pandit, 2004). Gre za tehnologijo, ki je zelo uspešna pri čiščenju odpadne vode iz industrije barvil. Znan je primer industrijske uporabe UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iz Združenih držav Amerike, kjer so s to metodo ne samo razbarvali, temveč tudi mineralizirali barvilo (Hispamin Black CA) v razumnem reakcijskem času (López Cisneros in sod., 2002).

Trenutno se je tehnologija popolnoma komercializirala, pojavile pa so se številne izboljšave predvsem z uporabo ultrazvočne obdelave in ozonacije (Arslan in Blacioglu, 2001).

### 2.2.1.2 UV/O<sub>3</sub>

Ozon je pri standardnih pogojih plin s tališčem pri -193 °C. Molekula ozona je v osnovnem stanju diradikal. Postopek ozonacije kot načina oksidativne obdelave vode je precej razširjena in uspešna. Za uporabo pri obdelavi vode se ozon proizvaja z uporabo ozonatorja, ki mu dovajamo kisik ali suhi zrak (Hoigne, 1998).

V vodni fazi ozon absorbira pri 259 nm z maksimalnim absorpcijskim koeficientom 2900 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Pri tem se hidroksilni radikali tvorijo preko ultravijolične fotolize ozona (2.7) (Ray, 2003).

Ozonacija je dobro poznana komercialna tehnologija za obdelavo vode. Uspešno se uporablja za razbarvanje kaolina in celulozne pulpe, natančneje za obdelavo izjemno onesnažene odpadne vode (Litter, 2003). Poudariti je potrebno, da se ozon transformira v kisik in vodo, kar pomeni, da ni stranskih toksičnih produktov, ki so značilni za metode, pri katerih se uporablja klor.

Ozonacija je tudi dober proces za predobdelavo pri biološkem čiščenju, zato ker se kompleksne organske spojine transformirajo v ketone, aldehide, karboksilne kisline, ki so biološko lažje razgradljive. Vsestranskost ozonacije ji omogoča kombinacijo z drugimi NOM-i.

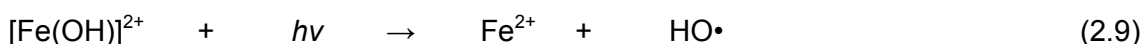
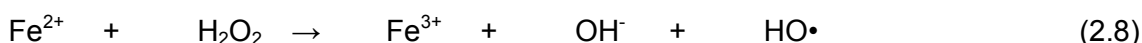


Pogosto se obsevanju z UV fotoni izognemo z dodajanjem vodikovega peroksida, takšen sistem imenujemo Perozon. To je drag proces, vendar bolj učinkovit od ozonacije.

Dobra lastnost ozona je visoka absorpcija UV sevanja v primerjavi s  $\text{H}_2\text{O}_2$ , glavna slabost pa visoki stroški pri proizvodnji in drag vir energije (UV sijalke), poleg tega pa je ozon strupen plin z agresivnim vonjem, ki ga je potrebno uničiti pred izpustom v atmosfero (Litter, 2003).

### 2.2.1.3 Homogena fotokataliza

Proces homogene fotokatalize v vodni fazi temelji v prvi fazi na Fentonovi reakciji (2.8), pri kateri se za tvorbo hidroksilnih radikalov uporablja soli  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{H}_2\text{O}_2$  v nakisani raztopini (pH med 2,5 in 5). Pri tem procesu nastanejo  $\text{Fe}^{3+}$  ioni in njegovi kompleksi, ki se jih da fotoreducirati v  $\text{Fe}^{2+}$  z obsevanjem s fotoni primernih valovnih dolžin (2.9). Tako se  $\text{Fe}^{2+}$  ioni med reakcijo ne porabljajo (katalizator). Dominantni  $\text{Fe}^{3+}$  kompleks -  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  - 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  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  odstranjena kot pri klasični Fentonovi reakciji (Oppenländer, 2003).

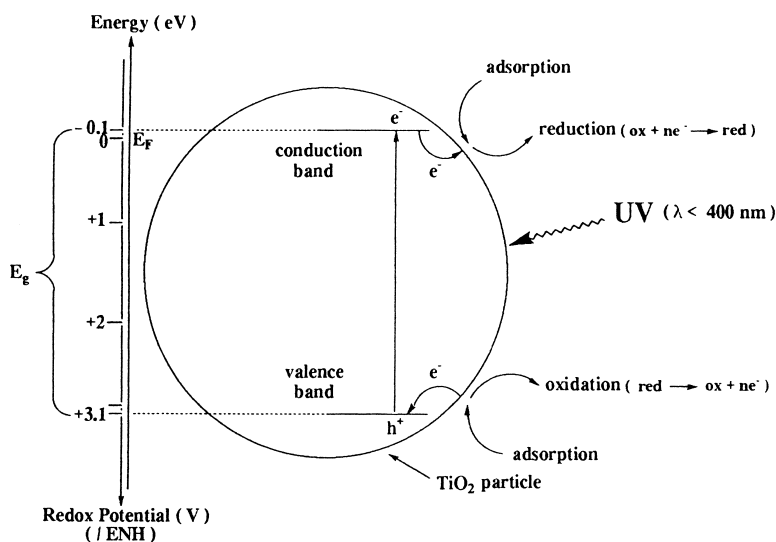
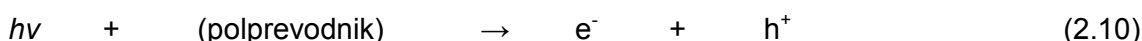


Slabosti foto-Fentonove reakcije so: uporaba  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nizek pH tekom reakcije, odstranjevanje železovih soli in ostanek  $\text{H}_2\text{O}_2$  po končanem procesu.

Praktična uporaba foto-Fentonovega procesa je odstranitev naravnih organskih snovi iz organsko bogate pitne vode pred dezinfekcijo s klorom. Opaženo je bilo, da je bilo pri optimalnih pogojih odstranjenega 90 % celokupnega organskega ogljika, kar je imelo za posledico zelo nizko tvorbo trihalometanov v procesu dezinfekcije (v koncentracijah pod  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , kar je pod standardi, ki veljajo v Veliki Britaniji in ZDA (Murray in Parsons, 2003).

#### 2.2.1.4 Heterogena fotokataliza

Pri heterogeni fotokatalizi sta prisotni dve fazi, prvo predstavlja trden polprevodniški katalizator ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ), ki v vodi ni topen. Drugo fazo predstavlja tekoč ali plinast medij, ki vsebuje tudi organski topljenec. Ko je polprevodnik izpostavljen obsevanju s fotoni, katerih energija je enaka ali večja energijski špranji med prevodnim in valenčnim kot (band-gap energy)  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ), prihaja do absorpcije teh fotonov in vzbujanja elektronov iz valenčnega v prehodni pas (2.10). Pri tem procesu nastaneta prosta vrzel in prosti elektron, ki na površini katalizatorja sodelujeta v redoks procesih z molekulami, adsorbiranimi na površini trdnega fotokatalizatorja (2.11 in 2.12) (Herrmann, 2004).



**Slika 2: Reakcija na polprevodniku (Herrmann, 2004)**

Med vsemi polprevodniškimi katalizatorji se je  $\text{TiO}_2$  pokazal kot najprimernejši.

## 2.3 $\text{TiO}_2$

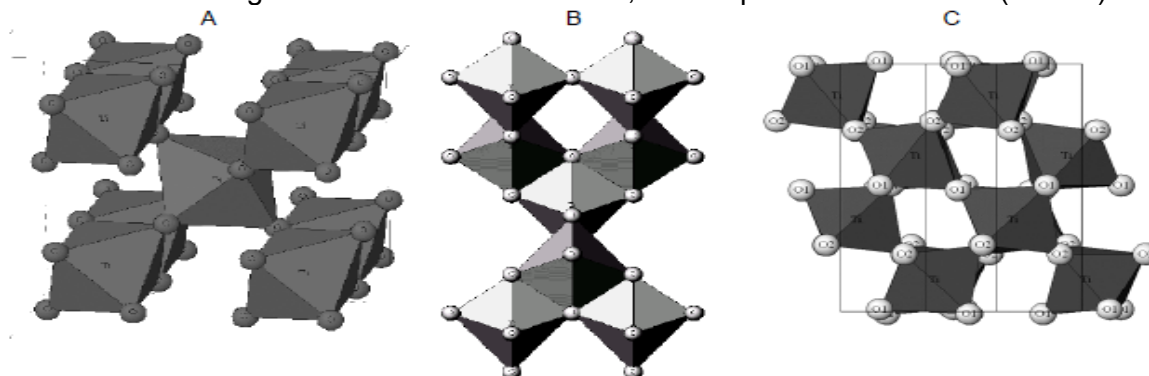
### 2.3.1 Glavne značilnosti titanovega dioksida

Titanov dioksid spada v skupino oksidov prehodnih kovin. Industrijska produkcija  $\text{TiO}_2$  se je pričela v začetku dvajsetega stoletja kot nadomestilo za svinec, ki se je do takrat uporabljal za pigment v barvah. Po podatkih iz leta 2004 dosega letna proizvodnja  $\text{TiO}_2$  čez 4 milijone ton (Carp in sod., 2004). Uporablja se kot bel pigment pri proizvodnji papirja, plastike in barv.

Industrijsko se ga pridobiva iz raznih titanovih rud po dveh procesih: sulfatnem in kloridnem. Pri sulfatnem procesu ilmenit (mineral  $\text{FeTiO}_3$ ) pretvorimo v železov in

titanov sulfat s pomočjo žveplove kisline. Titanov hidroksid se pri tem obori s hidrolizo, ki ga potem filtriramo in termično obdelamo pri 900 °C (Carp in sod., 2004).

V naravi obstajajo tri polimorfne modifikacije TiO<sub>2</sub>: anatas, rutil in brookit. Anatas in rutil kristalizirata v tetragonalnem kristalnem sistemu, brookit pa v ortorombskem (Slika 3).



**Slika 3:** Kristalne strukture A: rutil; B: anatas; C: brookit (Carp in sod., 2004)

### 2.3.2 Uporaba titanovega dioksida

Poleg uporabe kot bel pigment je TiO<sub>2</sub> zanimiv tudi v visokotehnoloških materialih in proizvodih. Ker ima visok lomni količnik -  $n = 2,4$  - (večjega ima le diamant), ga uporabljamo kot premaz na sončnih celicah kot protiodbojno sredstvo in za tanke prevleke pri optičnih napravah (Carp in sod., 2004). Poleg tega ga uporabljamo kot plinski senzor za določanje koncentracij kisika in ogljikovega monoksida pri visokih temperaturah ( $\geq 600$  °C) (Moseley, 1987).

Fotokatalitsko uporabo TiO<sub>2</sub> delimo na dve glavni področji:

- samočistilne in antibakterijske površine,
- fotokatalitsko čiščenje vod.

V bolnišnicah lahko titanov dioksid nanašamo na obloge, ki pokrivajo tla, stene in stropne ter pripomorejo k razgradnji bakterij in virusov, ki pridejo v stik s takšnimi površinami.

Številne gradbene materiale lahko prevlečemo s plastmi TiO<sub>2</sub>, ki imajo samočistilne lastnosti zaradi močnih oksidativnih in superhidrofilnih lastnosti.

Prav tako se uporablja za premaze na tunelskih svetilkah, ki zaradi izpušnih plinov avtomobilov sčasoma postanejo sajaste. TiO<sub>2</sub> v prisotnosti UV sevanja razgrajuje saje in ohranja svetilke čiste dalj časa.

Zamegljenost stekla je posledica kondenzacije vodne pare na stekleni površini pri nizkih temperaturah. TiO<sub>2</sub> prevleke na steklu zaradi svojih superhidrofilnih lastnosti preprečujejo zamegljevanje takih površin (Watanabe in sod., 1997).

### 2.3.3 TiO<sub>2</sub> kot fotokatalizator za čiščenje vod

Fotokatalizator mora biti kemično in biološko inerten, brez škodljivih vplivov na človeka in okolje, preprost za uporabo in sintezo, aktivirati se mora s sončno svetlobo. Pri vseh teh naštetih lastnostih se je TiO<sub>2</sub> izkazal za najprimernejšega izmed oksidov kovin prehoda.

Prvič je bila TiO<sub>2</sub> fotokataliza uporabljena za razgradnjo organskih molekul v vodnem mediju v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja (Pruden in Ollis, 1983). Večinoma ga uporabljamo v obliki praška. Prašek suspendiramo v z onesnaževali onesnaženi vodi, nakar raztopino obsevamo. Najbolj razširjen komercialni produkt, ki je danes v uporabi, je Aeroxide® P25 TiO<sub>2</sub>, ki ga proizvaja Degussa. Proizvodnja poteka tako, da TiCl<sub>4</sub> hidrolizira pri visoki temperaturi (višji kot 1200 °C) ob prisotnosti kisika in vodika. Produkt reakcije je 99.5 % TiO<sub>2</sub> (razmerje anatas : rutil = 70 : 30) s specifično površino 50 ± 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> in povprečno velikostjo delcev 21 nm (Černigoj, 2007).

Prvi proces pri fotokatalizi je vzbujanje elektrona na čistem polprevodniku ali na dopiranem polprevodniku z uporabo fotonov določene energije, kar posledično pripelje do tvorbe vrzeli (h<sup>+</sup>) in prostih elektronov (e<sup>-</sup>). Ločitev električnega naboja je ključnega pomena, saj nastale vrzeli in prosti elektroni vplivajo na spojine v okolici polprevodnika. 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 prevodni pas, 3,2 eV. Ta energija ustreza fotonu z valovno dolžino λ = 390 nm. Ko kristal TiO<sub>2</sub> absorbira foton energije z vsaj 3,2 eV, pride do tvorbe e<sup>-</sup> in h<sup>+</sup>. Vrzeli inducirajo nastanek OH• radikalov (2.13). Proste elektrone sprejme kisik, ki se reducira do superoksidnega aniona (2.14), lahko pa je rezultat reakcije med kisikom, protoni (vodikovimi ioni) in prostimi elektroni tudi voda.



Obe najpomembnejši kristalni strukturi TiO<sub>2</sub> kažeta fotokatalitske lastnosti, tako rutil kot anatas. Vendar kaže anatas večjo fotokatalitsko aktivnost pri večini procesov (Tanaka in sod., 1991).

### 2.3.4 Sinteza fotokatalitsko aktivnega imobiliziranega TiO<sub>2</sub>

Fotokatalitski TiO<sub>2</sub> lahko pripravimo v obliki praškov, kristalov ali tankih plasti. Tako prah kot tanke plasti so zgrajeni iz kristalov, katerih velikost je od nekaj nanometrov do mikrometrskih velikosti. Poudariti je potrebno, da se lahko nanokristali združujejo v aglomerate (Carp in sod., 2004).

Z razvojem fotokatalitsko aktivnega TiO<sub>2</sub> je potrebno vpeljati različne tehnike, ki bi TiO<sub>2</sub> vezale na površino določenega substrata. Te tehnike se razlikujejo med seboj glede na substrat, na katerega so vezane (steklo, keramika, plastika) ali glede na to, če je nanos TiO<sub>2</sub> opravljen pred ali po izdelavi končnega produkta.

#### 2.3.4.1 Imobilizacija iz plinaste faze

Plinska metoda imobilizacije je lahko kemična ali fizikalna (Yoshiya in sod., 2002), glavne metode so naslednje:

*CVD (Chemical vapour deposition/kemijsko parno nanašanje)*: zmesi, sestavljene iz kovin in kompozitnih oksidov, se oblikujejo iz kemijske reakcije ali dekompozicije prekursorja v plinasti fazi, nastali produkt pa je nato odložen na površino substrata. Ta metoda je razširjena pri prekrivanju velikih površin v kratkem času.

*PVD (Physical vapour deposition/fizikalno parno nanašanje)*: tanke plasti so ponovno narejene iz plinaste faze, vendar brez kemijskega prenosa med prekursorjem in produktom. To je mogoče le s substancami, ki so stabilne v plinastem stanju. Najbolj preprosta metoda PVD je termično hlapenje, pri kateri snov izpari iz talilnega lončka in se odloži na substrat.

*SPD (Spray pyrolysis deposition/sprej piroliza)*, to je tehnika nanašanja aerosola v obliki tankih plasti, ki je podobna CVD tehniki. Glavne razlike so, da je aerosol oblikovan iz prekursorske raztopine namesto iz pare, da so substrati toplotno obdelani pri sobnem tlaku, za razliko od CVD, kjer uporabljamo nižji tlak.

Obstajajo tudi druge metode, vendar so zaradi visokih energijskih stroškov in kompleksnih naprav komercialno nezanimive (Carp in sod., 2004).

#### 2.3.4.2 Sinteza iz tekoče faze

Za določene aplikacije, predvsem za sintezo tankih plasti na substratih različnih geometrijskih oblik, je sinteza tankih plasti iz tekoče faze bolj primerna od plinskih metod. Metoda ima prednosti v tem, da z njo lahko nadzorujemo stehiometrijo, kar omogoča izdelavo homogenih materialov, tvorbo kompleksnih oblik in pripravo sestavljenih materialov. Seveda pa so tudi pri tej metodi določene omejitve, ena izmed teh je, da so določeni prekursorji cenovno neprimerni, procesi so časovno dolgi prisoten pa je tudi ogljik kot vir nečistoč. Največkrat uporabljena metoda za pripravo tankih plasti titanovega dioksida iz tekoče faze je sol-gel metoda.

#### 2.3.4.3 Sol-gel metoda

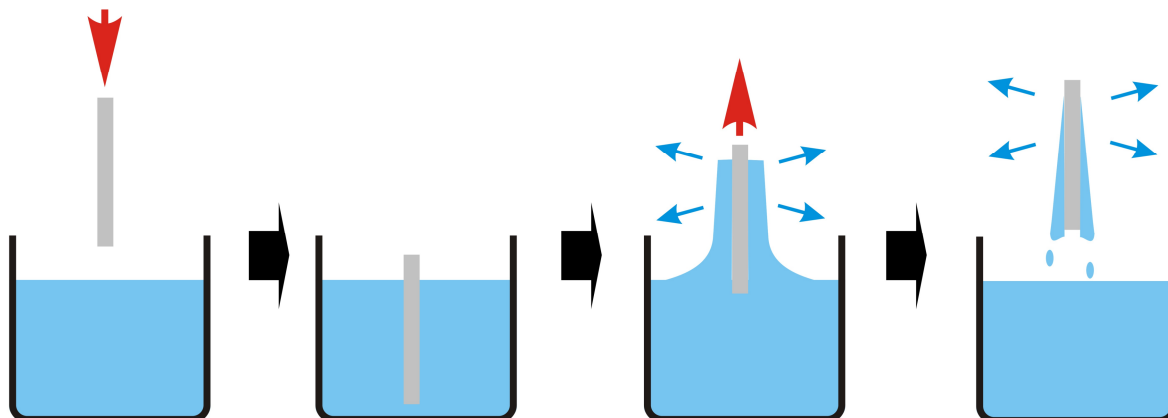
Sol je koloidna raztopina, tj. raztopina trdnega topljenca (v našem primeru  $\text{TiO}_2$ ) v tekočem topilu, pri čemer je velikost delcev od 1 do 100 nm. Sol-gel metoda se uporablja pri izdelavi tankih plasti, membran in praškov. Sol lahko nanese na različne podlage in po odhlapitvi topil na podlagi ostane zgelirana plast koloida. Pri sol-gel sintezi plasti kovinskih oksidov sta poznani dve poti sinteze glede na prekursor kovine, in sicer ne-alkoksidna in alkoksidna pot. Prednost sol-gel metode je v čistosti postopka, homogenosti vzorca, ki ga sintetiziramo, in fleksibilnosti pri sami sintezi. Z variranjem posameznih parametrov sol-gel sinteze lahko namreč spreminjamo fizikalno-kemijske lastnosti končnega produkta (Carp in sod., 2004).

Tehnike nanašanja sola na podlago so naslednje: potapljanje (dip coating), vrtenje (spin coating), tehnika tiskanja (screen printing), sprejanje (spray coating). Podrobneje bom opisal le tehniko potapljanja in tehniko nanašanja s pomočjo vrtenja.



Metoda potapljanja:

Metodo potapljanja lahko razdelimo v pet faz: potopitev, začetek vleke, nalaganje, odtekanje in izhlapevanje (Slika 4).



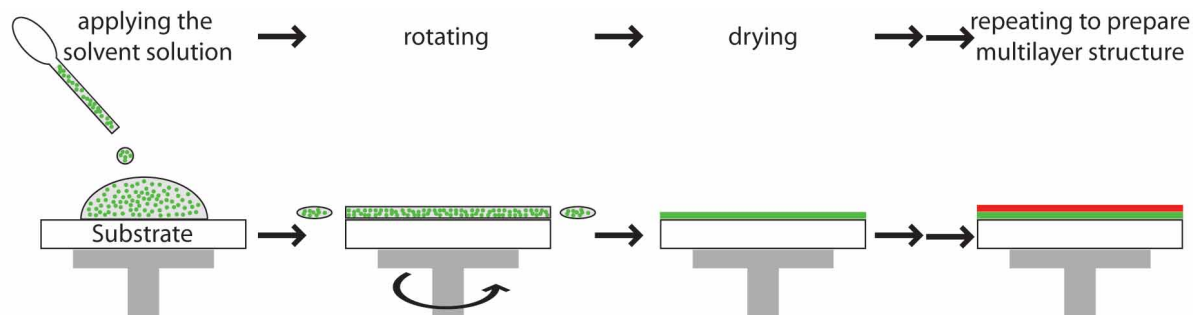
**Slika 4:** Posamezne faze pri metodi potapljanja (dip coating)  
([http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel\\_DipCoating1.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating1.jpg))

Debelino nastajajoče plasti v fazi nalaganja kontrolira najmanj šest različnih parametrov: viskoznost, gravitacija, rezultanta sil površinske napetosti v konkavnem menisku, inercialna sila mejne plasti tekočine, ki prihaja v območje nalaganja, gradient površinske napetosti, združitveni in razdružitveni tlak (Černigoj, 2005; povzeto po Sakka, 2005).

Hitrost vlečenja tankih plasti je eden izmed najpomembnejših faktorjev, ki vplivajo na debelino plasti. Odstopanja od predvidenega sistema so posledica različnih pH-jev in viskoznosti režimov. Samo izhlapevanje topila pri vleki plasti spremeni viskoznost medija, kar se izraža v debelejših plasteh. Pri počasnih hitrostih vlečenja tankih plasti pride do velikega prekrivanja faze nalaganja in faze izhlapevanja. Ker se kondenzacija nadaljuje med tvorbo tanke plasti, sledi, da relativne hitrosti izhlapevanja in kondenzacije narekujejo stopnjo zamreževanja (Černigoj, 2005; povzeto po Sakka, 2005).

Metoda vrtenja:

Metoda je sestavljena iz štirih stopenj: nalaganje, vrtenje, zaustavljanje vrtenja, izhlapevanje (Slika 5).



**Slika 5:** Postopek tvorbe tankih plasti z vrtenjem  
([http://materials.web.psi.ch/Research/Thin\\_Films/Methods/Spin.htm](http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm))

V prvi fazi naložimo presežen sol. V drugi fazi tekočina radialno potuje zaradi centrifugalne sile, v tretji fazi se višek tekočine preliva čez rob. Hitrost odstranjevanja presežne tekočine postaja s časom manjša zaradi tanjšanja tanke plasti in posledično zaradi večje sile trenja in zaradi večanja viskoznosti tekočine (posledica izhlapevanje topila). Prednost te metode je bolj enakomerno debel film kot pri metodi potapljanja zaradi ravnotežja med centrifugalno silo in silo viskoznosti. Tudi proces izhlapevanja je dosti bolj enakomeren po celotni površini pri metodi vrtenja kot pri metodi potapljanja (Černigoj, 2005; povzeto po Sakka, 2005).

#### 2.3.4.4 Priprava tankih plasti iz bazičnih in kislil TiO<sub>2</sub> solov

Najprej pripravimo tekočo suspenzijo že kristaliziranih TiO<sub>2</sub> delcev, ki jih potem z metodo potapljanja ali vrtenja nanese na substrat. To lahko počnemo v bazičnih ali kislil medijih. V obeh primerih imamo opravka s peptizacijskim mehanizmom, do katerega pride zaradi elektrostatskih odbojev med protoniranimi (kislinska peptizacija) ali deprotoniranimi (bazična peptizacija) hidroliziranimi vrstami, ki nasprotujejo aglomeraciji delcev in polikondenzaciji. Hidroliza pa je pospešena ravno zaradi kislil in bazičnih pogojev, polikondenzacija se začne šele, ko je hidroliza že končana. S tem povzročimo, da kondenzirani produkt ne vsebuje nezreagiranih alkoksidnih delov. V obeh primerih sledi refluktiranje ali avtoklaviranje, pri čemer vrste polikondenzirajo, se zamrežijo in tvorijo oksidne grozde, na katerih poteče tudi kristalizacija, nastane sol (Černigoj, 2005; povzeto po Sakka, 2005).

Ugotovili so, da so kislil soli uporabnejši od bazičnih priprav tankih plasti. Kisli pogoji omogočajo stabilizacijo šibko zamreženih vrst, zato je tudi inhibirana rast delcev. Pri bazično kontroliranih pogojih pa je ravno obratno, ker tam prihaja tudi do rasti delcev, ki so bolj stabilizirani od manjših. Zato je lažje pripraviti transparentne plasti iz kislil raztopin. Večje razmerje med vodo in titanom povzroči tvorbo majhnih kristalov, kristalna rast je hkrati bolj izrazita pri višjih temperaturah avtoklaviranja. Sledi, da višanje razmerja med vodo in titanom in nižanje temperature avtoklaviranja posledično vodi do manjših in homogenih kristalov (5 nm). Majhna velikost kristalov pomeni večjo površinsko in posledično večjo kontaktno površino z vodno raztopino, v kateri so organske molekule. Manjši kristaliti tudi zmanjšujejo verjetnost rekombinacij nastalih elektronov in vrzeli, tretja pozitivna lastnost pa je večja gostota nastalih tankih plasti, ki med drugimi pomeni tudi bolj učinkovit medgranularni prenos nabojev iz spodnje plasti TiO<sub>2</sub>, kar vodi k boljši fotoaktivnosti (Černigoj, 2005; povzeto po Sakka, 2005).

Ponavadi je potrebno TiO<sub>2</sub> gele, ki jih pridobimo pri sol-gel metodi, termično obdelati pri 450–1000 °C, s čimer se odstranijo organske komponente in se omogoči kristalizacija kovinskega oksida. Proces žganja povzroča izgubo hidroksilnih skupin, spremembo površinskih lastnosti in celo inducira fazo transformacije. Termična obdelava poveča tudi mehansko odpornost anorganskih plasti, ker dokonča gostenje tanke plasti in polikondenzacijske reakcije. V primeru fotokatalitskih TiO<sub>2</sub> tankih plasti pa ni pomembna le visoka odpornost pripravljenih nanosov, ampak tudi fotokatalitska učinkovitost. Le-ta pa zahteva učinkovito fotoinducirano tvorbo elektron-vrzel parov in ločbo nabojev. Za to potrebujemo dobro kristalizirano anatazno polimerno fazo, ki ponavadi nastane šele pri termični obdelavi nad 350 °C (Černigoj, 2005; povzeto po Sakka, 2005).

Tako visoke temperature pa niso primerne za termično neobstoje substrata, prav tako visoke temperature povečujejo stroške sinteze. Zato je eden izmed ciljev določenih raziskovalcev priprava visokokristaliničnih tankih plasti  $\text{TiO}_2$  z visoko fotokatalitsko aktivnostjo in visoko mehansko obstojnostjo pri nizkih temperaturah (pod  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 2.3.5 Nizkotemperaturna priprava kristaliničnih tankih plasti s sol-gel metodo

Še posebej dandanes, ko polimerni materiali nadomeščajo steklo na mnogo področjih, postaja nizkotemperaturna priprava sol-gel tankih plasti zelo aktualna. Veliko študij je že bilo narejenih, kako premagati probleme slabe kristalizacije, mehanske in kemijske neodpornosti tankih plasti, pripravljenih pri nizkih temperaturah.

Za pripravo tankih plasti s sol-gel metodo pri nizkih temperaturah, so znanstveniki uporabili različne pristope. Najpogostejši načini priprave nizkotemperaturnih kristaliničnih plasti izhajajo iz predprivave kislega hidrolizata  $\text{TiO}_2$ . Tak amorfni hidrolizat z refluktiranjem, avtoklaviranjem ali s kako podobno metodo obdelujejo, pri čemer pride do kristalizacije amorfne faze. Problem plasti, pripravljenih pri nizkih temperaturah, je slaba oprijemljivost na podlago in pa nizka fotokatalitska aktivnost. Slabo oprijemljivost skušajo raziskovalci premostiti z dodajanjem silicijevega dioksida v sol, kar povečuje trdnost prevlek.

Ker sol-gel tanke plasti, pripravljene pri nizkih temperaturah, vsebujejo precejšnje količine nehidroliziranih alkoksi skupin, ki inhibirajo kristalizacijo titanovega dioksida, je precej študij posvečenih ugotavljanju vpliva vodne pare na kristalizacijski proces. Z avtoklaviranjem sol-gel  $\text{TiO}_2$  in  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  tankih plasti pri temperaturah v območju  $60 - 180\text{ }^\circ\text{C}$  in prisotnosti vodne pare so uspeli dobiti nanostrukturirane filme. Razlaga nizkotemperaturne kristalizacije vsebuje tri faze. Najprej pride do nastanka krhkih in napetih Ti-O-Ti in Ti-O-Si vezi zaradi nastajanja kserogela. V drugi fazi voda povzroči hidrolizo teh krhkih vezi in pa preostalih aloksidnih skupin, v tretji fazi pa pride do strukturne prerazporeditve in dodatne polikondenzacije in tvorbe anataznih nanokristalov. Na žalost pa so omenjene tanke plasti krhke in se z lahkoto odstranijo s substrata (Černigoj, 2005; povzeto po Sakka, 2005).

Zhou v svojem članku navaja, da je povečana fotokatalitska aktivnost  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  oksidnih kompozitov posledica edinstvenih fizikalno – kemijskih lastnosti le-teh, zaradi močnih interakcij med delci silicija in titana na molekularnem nivoju, kar ima za posledico manjšo velikost kristalov, povečano površinsko obstojnost, ki je dosežena pri nizki temperaturi (Zhou in sod., 2006).

Izboljšanje mehanske odpornosti filmov lahko dozežemo z avtoklaviranjem v temperaturnem območju med  $90$  in  $140\text{ }^\circ\text{C}$  v atmosferi, sestavljeni iz mešanice vode in etanola. Ugotovili so, da višja vsebnost vodne pare pospeši kristalizacijo, istočasno pa povzroči luščenje filma s substrata. Fotokatalitska aktivnost pripravljenih filmov je primerljiva z običajnimi filmi, žganimi pri  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . (Brinker in Scherer, 1989).

Pri pripravi nizkotemperaturnih tankih plasti lahko uporabljamo metodo sinteze odlaganja organokovinskih depozitov in visokega tlaka kristalizacije. Temperatura kristalizacije anataznega tipa  $\text{TiO}_2$  tankih plasti je s tem reducirana na  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Takšni filmi so mehansko bolj obstojni in fotokatalitsko aktivnejši, kot tisti pripravljene na konvencionalen način (Lu in Wu, 2004).

Aktivne tanke plasti so pripravili tudi s sol-gel metodo tako, da so titanov alkoxid v kislem mediju refluktirali za 8 ur pri 80 °C, kar je povzročilo tvorbo anataznih kristalov. Tako pripravljen sol so potem nanесли na steklo z metodo potapljanja. Po nanosu so tanke plasti TiO<sub>2</sub> termično obdelali pri 115 °C za 15 minut. Rezultat je bil konzistenčna tvorba sferičnih delcev velikosti 20 nm, ki so imeli dobre fotokatalitske lastnosti in so uspešno razgrajevali etanol (Young in sod., 2004).

Naslednji primer priprave visokozmogljivih plasti anataznega titanovega dioksida izhaja iz hidrolize titanovega izopropoksida, kjer naknadno vzbudijo transformacijo TiO<sub>2</sub> iz amorfnе v kristalinično fazo v hidrotermalni obdelavi pri 200 °C. Tako pripravljen TiO<sub>2</sub> so nanесли z metodo vrtenja pri 100 °C. Karakterizacija tako pripravljenih tankih plasti in solov je pokazala, da kontrolirani pogoji hidrolize in kondenzacije titanovega izopropoksida omogočajo tvorbo visokokvalitetnih prekursorskih solov, ki vsebujejo koloidne delce anataznega TiO<sub>2</sub> (Yonggang in sod., 2008).

Kot je že bilo omenjeno, je druga omejitev nizkotemperaturnih plasti njihova nizka fotokatalitska aktivnost zaradi slabo izražene kristalinične faze. Ena izmed možnih rešitev je priprava nizkotemperaturnega sola, v katerega dodajamo predhodno pripravljen prah visokoaktivnega katalizatorja. Vendar so raziskave, kjer bi tanke plasti pripravili na tak način, da bi dodajali aktivni TiO<sub>2</sub> nizkotemperaturnemu solu, zelo redke. V literaturi sicer najdemo opise raziskav, kjer so v sole dodajali aktivni TiO<sub>2</sub> prah, ampak tako pripravljene plasti so naknadno še temperaturno obdelovali pri višjih temperaturah (nad 400 °C) (Šauta Ogorevc in sod., 2008).

Številne metode, s katerimi tvorimo tanke plasti s sol – gel metodo, se uporabljajo samo za laboratorijske analize. Komercialnih produktov, kjer bi imeli visokofotokatalitsko aktivne tanke plasti narejene po sol – gel metodi, ki niso termično obdelani z visokimi temperaturami (nad 200 °C), trenutno še ni.

## 2.4 Fotokatalitski reaktorji

Razvoj visoko učinkovitih fotokatalitskih sistemov je nujen in eden izmed najbolj zaželenih ciljev pri okolju prijazni katalizi. Zato velja splošno prepričanje, da je največji problem pri izdelavi takšnega fotosistema dovolj učinkovit reaktorski načrt za takojšnjo široko uporabo, ki ga narekujejo industrijske in komercialne aplikacije. Za doseg tega je potrebna optimizacija določenih parametrov reaktorjev, kot je geometrija reaktorjev, vrsta fotokatalize in izkoriščanje sevalne energije. Osnovni problem glede uspešne vpeljave fotokatalitskih reaktorjev je prenos sevanja, ki mora biti pravilno razdeljeno po celotni prostornini reaktorja, tako da je absorpcija fotonov s strani TiO<sub>2</sub> čim bolj učinkovita.

Pri določenih sistemih so dobro poznani njihovi fizikalno-kemijski principi, vendar pa je pri obliki in tehniki še vedno potrebna pozornost. To velja predvsem za reaktorje, ki obdelujejo velike količine vode in uporabljajo veliko sevalne energije.

V prihodnosti bomo najverjetneje uporabljali vire sevanja z dosti večjo električno močjo kot tiste, ki jih uporabljamo sedaj v laboratorijih, to bo zahtevalo vpeljevanje bolj vzdržljivih in močnejših sijalk in prilagoditev reaktorske geometrije za zadovoljitev povečane električne potrebe.

Izbira primerne fotokatalizatorja prav tako predstavlja izziv. Poleg dobro poznane konvencionalne  $\text{TiO}_2$  imamo na izbiro tudi številne druge ( $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  ali  $\text{ZnO}$ ). Ta je izjemnega pomena zaradi skupne stopnje oksidne degradacije, ki je omejena s prenosom elektrona iz valenčnega območja na polprevodniški del (Linsebigler in sod., 1995).  $\text{TiO}_2$  fotokatalitski reaktorji lahko izrabljajo sončno sevanje, ker lahko 4-5 % le tega vzbudi elektrone v  $\text{TiO}_2$ .

Za primere čiščenja voda lahko rečemo, da obstoječe tehnologije na principu fotokatalitske oksidacijske razgradnje predstavljajo pomembno alternativo pri čiščenju odpadnih voda. Tako lahko sisteme, ki delujejo na principu fotokatalize, že najdemo kot manjše in srednje velike enote za čiščenje podtalnice in odpadnih voda iz farmacevtskih industrijskih obratov (Crittenden in sod., 1997). Reaktor v Almeriji (Španija) ima zmogljivost procesiranja okoli  $300 \text{ L uro}^{-1}$  (Blanco in sod., 1996).

#### 2.4.1 Reaktorji za fotokatalitsko obdelavo vode

Reaktorje za obdelavo vode razdelimo glede na njihove glavne karakteristike.

1. Glede na tip katalizatorja je lahko fotokatalizator pritrjen na nosilec ali suspendiran v tekočem mediju. Pri suspenzijskih reaktorjih se delci katalizatorja svobodno razporejeni v vodni fazi in posledično je fotokataliza popolnoma integrirana v mobilni tekoči fazi. Imobilizirani reaktorji so oblikovani tako, da je katalizator vezan na določen nosilec.
2. Glede na tip sevanja so lahko reaktorji obsevani z UV polikromatskimi žarnicami ali s sončnim sevanjem. Pri reaktorjih, ki so obsevani s sončnim sevanjem, ločimo dva tipa, in sicer nekoncentrirajoči reaktorji, ki uporabljajo sevanje enako ali nižje tistemu naravnemu, in koncentrirajoči, ki uporabljajo skoncentrirano sevanje, ki presega naravne vrednosti.
3. Glede na položaj vira sevanja ločimo reaktorje s potopljenim virom, reaktorje z zunanjim virom in reaktorje z razporejenim virom sevanja. Pri potopljenem viru je žarnica postavljena znotraj enote, pri zunanjih so te postavljene izven reaktorskega nosilca. Za reaktorje z razporejenim virom sevanja pa se za prenos le te uporabljajo različni optični reflektorji in vodniki svetlobe (deLasa in sod., 2005).

##### 2.4.1.1 $\text{TiO}_2$ suspenzijski reaktorji

Sistemi, ki temeljijo na suspenziji, so se izkazali za fotokatalitsko bolj aktivne v primerjavi s fotokatalitskimi reaktorji z imobiliziranim fotokatalizatorjem. Pri študiji fotorazgradnje vodne raztopine fenola, kjer so uporabljali sončno svetlobo kot vir sevanja, se je izkazalo, da je razpadnja 3 krat večja kot tista pri imobiliziranih reaktorjih. Poleg tega so pri učinkovitosti solarnih fotokatalitskih reaktorjev ugotovili, da je konstanta razgradnje za suspendirane fotokatalizatorje 2 do 5 krat večja kot tista pri imobiliziranih (Wyness in sod., 1994).

Suspenzijski sistemi zahtevajo ločevanje delcev (velikosti  $0,1 \mu\text{m}$ ) iz vodne raztopine. Ti postopki pa posledično otežijo procesiranje, hkrati pa s tem postanejo ekonomsko vprašljivi. Uvedene so bile določene tehnike odstranjevanja in sicer dražja ultracentrifugacija in ekonomsko sprejemljivejša metoda, kjer se delci čez noč posedejo (*overnight particle settling*). Kasneje so se pojavile še dodatne tehnike in sicer

ultrafiltracija in koagulacija z uporabo železovega sulfata ali bazičnega aluminijevega klorida (deLasa in sod., 2005).

Poznamo več vrst suspenzijskih reaktorjev (deLasa in sod., 2005):

1. Krožni suspenzijski reaktor (*Slurry Annular Reactor*), kjer imamo dve koncentrični cevi, ki sta izpostavljeni sevanju. Raztopina  $\text{TiO}_2$  teče skozi obročast kanal, katerega ustvarjata cevi.
2. Reaktor z odprtim tokom (*Open Upflow Reactor*), ki ima potopljene žarnice neposredno na tok vode.
3. Pretočni reaktor z membrano s filtracijskim sistemom (*Integrated flow reactor membrane with filtration system*).
4. Reaktor z vrtinčastim tokom (*Swirl Flow Reactor*) je sestavljen iz dveh krožnih steklenih krožnikov, kjer je vodna raztopina  $\text{TiO}_2$  vbrizgana tangencialno v zunanji del reaktorja, pri čemer se ustvari vrtinčasta suspenzija z visoko vsebnostjo  $\text{TiO}_2$ .
5. Taylorjev reaktor z vrtinčastim tokom (*Taylor Vortex Reactor*) je sestavljen iz dveh cilindrov, skozi katere prosto pada suspenzija delcev in prosto kroži po reaktorju. Žarnice so nameščene znotraj reaktorja.
6. Turbulentni suspenzijski reaktor (*Turbulent Slurry Reactor*) je tanek vrtinčast sistem suspenzije, sestavljen iz keramične membrane, ki se uporablja za ločevanje in recikliranje pri procesu katalize.
7. Photo-CREC-Water-II je krožna posoda z žarnico postavljeno v sredino reaktorja. V zgornjem delu reaktorja je sistem za razporejanje blata, ki zagotavlja, da se blatna suspenzija dobro premeša pred vstopom v reaktor. Enota je opremljena s kvarčnim steklom in kolimatomnimi cevmi.
8. Photo-CREC-Water-III je krožna posoda z zunanjim osvetljevanjem. Ta enota je narejena tako, da simulira sončno sevanje. Ima podobne lastnosti kot Photo-CREC-Water-II reaktor.

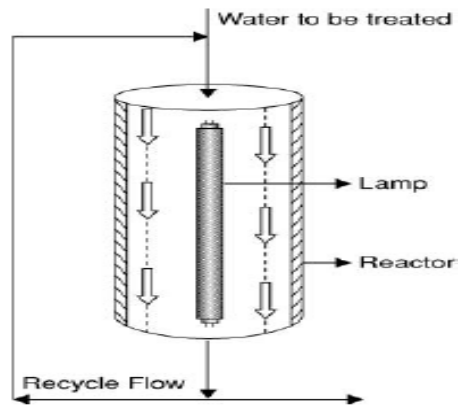
#### 2.4.1.2 Reaktorji z imobiliziranim $\text{TiO}_2$

Fotokatalitski reaktorji z imobiliziranim  $\text{TiO}_2$  imajo katalizator pritrjen na nosilec, ki je nanešen fizično ali kemično. Najbolj razširjeni nosilci so: aktivni ogljik, optična vlakna, steklena vlakna, steklo, steklena volna, kvarčni pesek, membrane, teflon, papir, nerjaveče jeklo, zeoliti, ... (deLasa in sod., 2005).

Pri značilnem fotoreaktorju z imobiliziranim  $\text{TiO}_2$  je fotokatalizator nanešen na steno reaktorja okoli vira svetlobe ali pa je imobiliziran na trdni nosilec. Ker v vodni fazi ni  $\text{TiO}_2$  delcev, je prednost teh reaktorjev v tem, ker ni potrebe po obnavljanju katalizatorja. Reaktorji te vrste dovoljujejo kontinuirano uporabo katalizatorja in odpravljajo potrebo po filtraciji in ponovnem uvajanju katalizatorja v sistem (deLasa in sod., 2005).

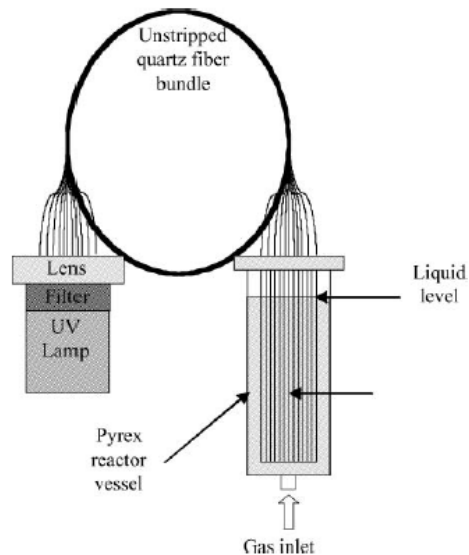
Poznamo več vrst reaktorjev z imobiliziranim  $\text{TiO}_2$ :

1. Reaktor s padajočim filmom (*Falling Film Reactor*): imobiliziran  $\text{TiO}_2$  je nanešen na notranjo steno kolone, žarnice pa so nameščene v sredini kolone, skozi katero teče voda. Ima omejeno aktivno površino katalizatorja na enoto reaktorske prostornine (Slika 6).



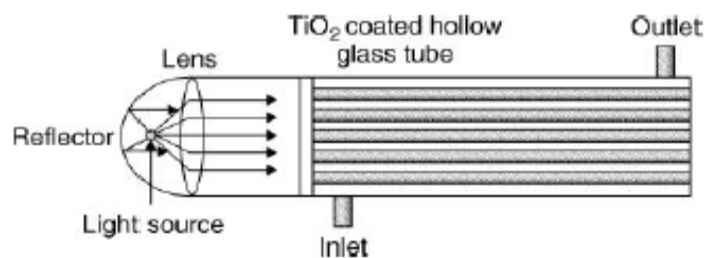
**Slika 6:** Shematski prikaz delovanja reaktorja s padajočim filmom (deLasa in sod., 2005)

2. Reaktor z optičnimi vlakni (*Fibre Optic Cable Reactor*) je zasnovan tako, da so optični kabli, na katere je nanešen  $\text{TiO}_2$ , obsevani (Slika 7).



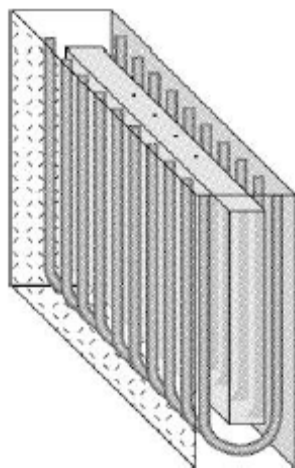
**Slika 7:** Shematski prikaz reaktorja z optičnimi vlakni (deLasa in sod., 2005)

3. Večcevni reaktor (*Multiple tube reactor*) je sestavljen iz cilindrične posode, ki vsebuje 54 votlih kvarčnih steklenih cevi, ki so na zunanji strani premazane s katalizatorjem (Slika 8).



**Slika 8:** Shematski prikaz večcevne reaktorja (deLasa in sod., 2005)

4. Reaktor s polnilom (*Pacard Bed Reactor*) je krožna enota, ki je obsevana s centralno nameščeno žarnico, katalizator je nanesen na različne nosilce (steklena volna, steklena mreža, steklena korald).
5. Reaktor z vrtečim diskom in s periodičnim osvetljevanjem (*Rotating Disk Reactor with Controlled Periodic Illumination*):  $\text{TiO}_2$  plasti so postavljene na površino rotirajočega se diska, ki se vrti s pomočjo elektromotorja, (disk obsevajo žarnice).
6. Spiralni reaktor (*Spiral Glass Tube Reactor*):  $\text{TiO}_2$  je nanešen na spiralno cev, ki je ovita okoli žarnice.
7. Reaktor s cevnim izvorom svetlobe (*Tube Light Reactor*): sestavljen je iz večjega števila v obliki črke U in s  $\text{TiO}_2$  prevlečenih žarnic, ki so potopljene v reaktorju, ki je sestavljen iz dveh jeklenih plošč (Slika 9).



**Slika 9:** Shematski prikaz reaktorja s cevnim izvorom svetlobe (deLasa in sod., 2005)

8. Photo-CREC Water I je krožni reaktor z žarnicami, postavljenimi v središče reaktorja. Takšna konfiguracija omogoča, da se naložijo velike količine  $\text{TiO}_2$  na mrežico, da je izpostavljenost katalizatorja sevanju dobra, omogoča stik  $\text{TiO}_2$  s krožečo vodo (deLasa in sod., 2005).

## 2.5 Sončni kolektorji za fotokemijske procese

Poznamo tri tipe kolektorjev za fotokemične procese:

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

### 2.5.1 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:



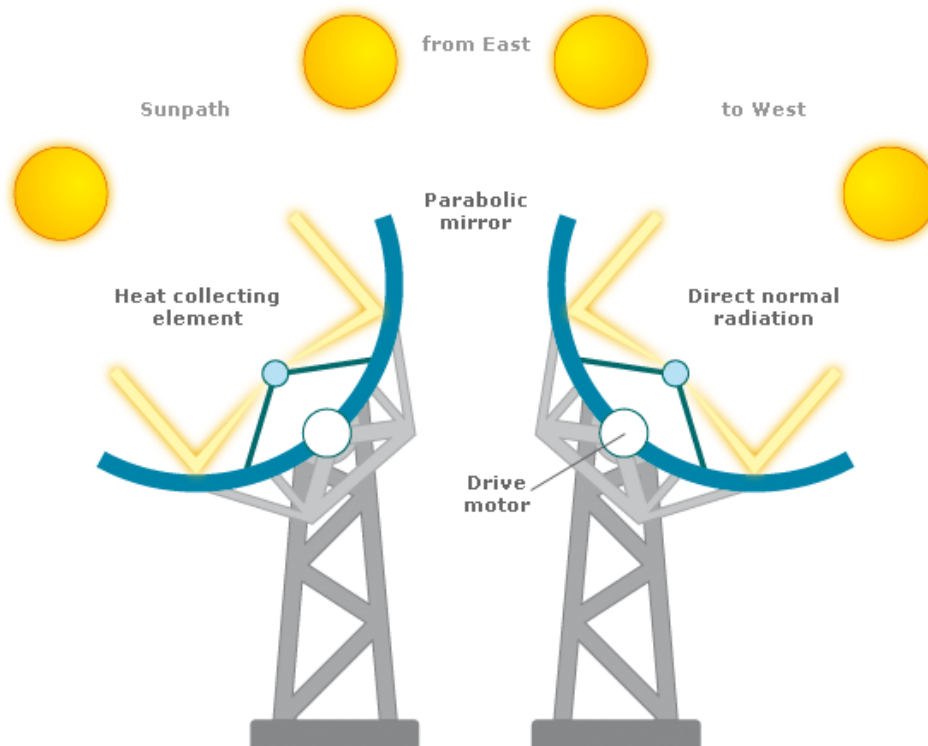
- enoosni parabolični kolektor in
- dvoosni parabolični kolektor.

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 na sončne žarke, ki se odbijejo v reaktorsko cev, po katerem kroži kontaminirana voda (Slika 10).



**Slika 10:** Dvoosni sistem kolektorja ([http://www.digtheheat.com/Solar/solar\\_dish.html](http://www.digtheheat.com/Solar/solar_dish.html))

Enoosni PK (Slika 11) ima en motor in sledilni sistem, ki omogoča enoosno sledenje. Smer postavitve kolektorjev je ponavadi sever-jug, smer sledilnega sistema pa vzhod-zahod (Malato, 2004).



**Slika 11:** Shematski prikaz delovanja enoosnega kolektorja  
(<http://www.solarpower2day.net/solar-collector/>)

#### 2.5.1.1 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 zavzema 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 posebne fotokatalitične procese je bilo tako razvitih pet tipov kolektorjev.

1. Ploščat kolektor: katalizator je običajno pritrjen na ploskev kolektorja, po katerem z vrha navzdol z majhnim pretokom teče tekočina, ki jo fotokemično obdelujemo (Slika 12).
2. Ploščat kolektor s padajočim filmom: ta je podoben prvemu, le da se preko filma, na katerem je nanesen katalizator, pretaka tekočina z večjim pretokom.
3. Ploščat kolektor pod pritiskom je sestavljen iz dveh plošč. Ker je prostor med njima večkrat ločen, tekočina po njem kroži.
4. Cevni ploščati kolektor je sestavljen iz večjega števila tankih cevi, povezanih vzporedno, tako omogočajo večje pretoke kot običajni ploščati kolektorji.
5. Ploščat kotanjast kolektor predstavlja plitek bazen, ki hkrati predstavlja tudi fotoreaktor.

Kljub mnogim prednostim te vrste kolektorjev pa načrtovanje in postavitve takega sistema ni enostavna zaradi potrebe po vodoodpornem, kemično inertnem in za UV sevanje prosojnem reaktorju. V primerjavi s koncentrirajočimi kolektorji zahtevajo ti

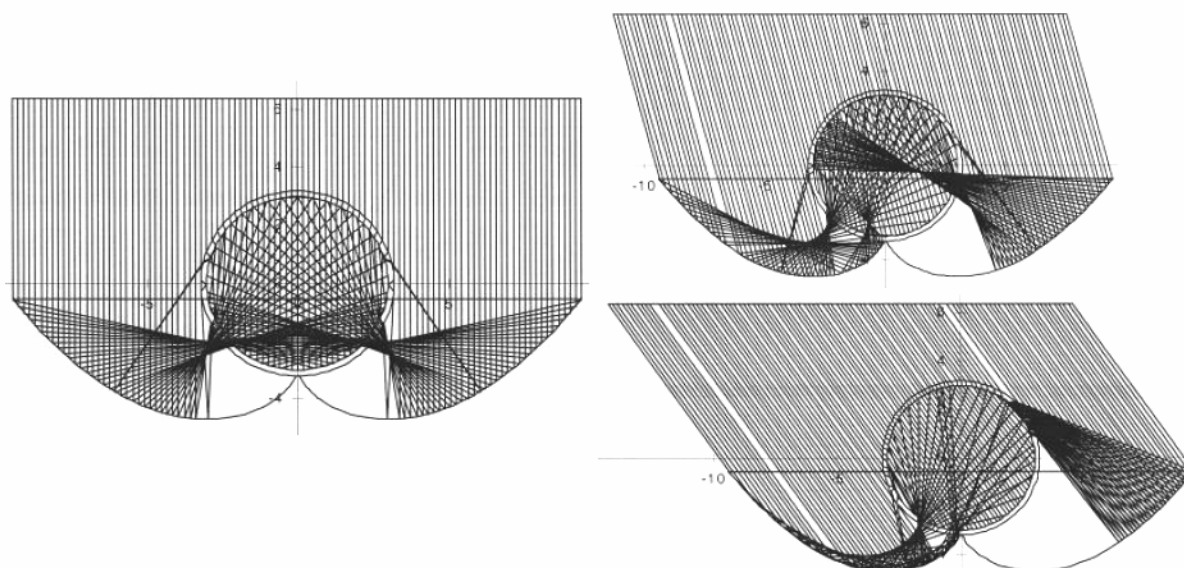
kolektorji bistveno večjo reaktorsko površino in so zato potrebni ogromni sistemi, ki morajo obenem zadržati tudi visoke tlake. Kljub temu pa mora biti konstrukcija letih enostavna in z ekonomskega stališča sprejemljiva (Malato, 2004).



**Slika 12:** Cevni ploščati kolektor  
([http://www.treehugger.com/files/2005/11/evacuated\\_tubes.php](http://www.treehugger.com/files/2005/11/evacuated_tubes.php))

#### 2.5.1.2 Sestavljeni parabolični kolektorji

Sestavljeni parabolični kolektorji, ki se jih v večini uporablja v kombinaciji z vakuumskimi cevnimi kolektorji, so zanimiva kombinacija paraboličnih in nekoncentrirajočih 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 prednost obojih, tako paraboličnih kot ploščatih nekoncentrirajočih kolektorjev. Po zaslugi oblike reflektorjev je skoraj vse UV sevanje na SPK sistemu zbrano in na voljo za procese znotraj reaktorja. Sevanje, odbito od SPK, je porazdeljeno na koncu okrog cevastega fotoreaktorja (Slika 13).



**Slika 13:** Odboj sončnega sevanja na SPK kolektorju (Malato, 2004)

Vsi ti faktorji prispevajo k temu, da je SPK kolektor zelo učinkovit v procesu fotokemičnih in fotokatalitskih aplikacij (Malato, 2004).

#### 2.5.1.2.1 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 različnih nosilcih.

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 (Malato, 2004).

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Uporabljeni materiali in metode

##### 3.1.1 Standardi in topila

Pri izvajanju eksperimentov smo uporabljali naslednje snovi: deionizirana voda, fenol ( $C_6H_6O$ ), imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu proizvajalca Ahlstrom (Br 1048: 75) (Priloga B), mikroskopska stekelca ( $25\text{ mm} \times 75\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ), klorovodikova kislina (36 %), klorova(VII) kislina (71 %), tehnični etanol, acetonitril, amonijev acetat, dušikova(V) kislina (65 %), titanov(IV) izopropoksid, tetraetil ortosilikat (TEOS), komercialni  $SiO_2$  sol Levasil (200/30), sintetični zrak (79.5 %  $N_2$ , 20,5 %  $O_2$ ),  $TiO_2$  prah (Degussa P25), azo barvilo plazmakorint B.

##### 3.1.2 Priprava raztopin

Pri eksperimentu smo uporabljali naslednje raztopine:

###### **Raztopina I:**

Za delo v pilotnem sistemu smo uporabljali vodno raztopino fenola. Fenol (0.25 g) smo raztopili v vodovodni vodi (5 L). Tako pripravljeno raztopino smo obsevali v pilotnem sistemu.

###### **Raztopina II:**

Za čiščenje fotoreaktorskega sistema tako tipa Carberry kot pilotnega sistema smo uporabljali razredčeno dušikovo(V) kislino ( $pH = 2,46$  pri  $T = 24,5\text{ }^{\circ}C$ ).

###### **Raztopina III:**

Kot primer modelne spojine za fotokatalitsko razgradnjo v pretočnem fotoreaktorju smo uporabljali azo barvilo plazmakorint B. V bučki (1L) smo raztopili plazmakorint B (42 mg) in ga raztopili v deionizirani vodi. Celotno raztopino smo zakisali s HCl, da je imela vrednost  $pH = 4$ .

##### 3.1.3 Priprava katalizatorjev

###### 3.1.3.1 Imobilizirani katalizator

Imobilizirani katalizator na vlaknatem nosilcu proizvajalca Ahlstrom, ki smo ga uporabljali v fotoreaktorju tipa Carberry, smo najprej namočili v vodovodni vodi. S tem smo dosegli, da se je papir znehčal, kar je omogočilo lažje upravljanje. Nato smo ga navili na jekleni nosilec ( $r = 2\text{ cm}$ ;  $l = 24\text{ cm}$ ; površina katalizatorja  $726\text{ cm}^2$ ). Nosilec je sestavljen iz treh jeklenih krogov, dva na koncu in eden v sredini. Skozi kroge so zvrtnane luknje, skozi katere tečejo jekleni nosilci. Po končanem navijanju je papir dobil

obliko dvanajst krake zvezde (gledano iz ptičje perspektive). Tako navit jekleni nosilec smo vstavili v borosilikatno celico.

Priprava imobiliziranega katalizatorja za pilotni sistem je potekala popolnoma enako, razlika je bila le v tem, da je borosilikatna celica, v katero smo dali jekleni nosilec z navitim katalizatorjem, daljša, in je vsebovala 4 takšne nosilce ( $r = 2,5 \text{ cm}$ ;  $l = 39 \text{ cm}$ ; površina katalizatorja na enem nosilcu  $1628 \text{ cm}^2$ ).

### 3.1.3.2 Priprava tankih plasti po nizekotemperaturnem sol-gel postopku

Tanke plasti smo pripravili iz različnih formulacij  $\text{TiO}_2$ , ki smo jih nanašali na mikroskopska stekelca. V vseh primerih smo najprej očistili mikroskopsko stekelce z etanolom, potem pa očiščeno stekelce še termično obdelali za 1h pri  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po ohlajanju smo stekelce stehali, nakar je sledila imobilizacija  $\text{TiO}_2$ .

#### 3.1.3.2.1 Formulacija solov

**$\text{TiO}_2$  sol:** V deionizirano vodo (180 ml) smo dodali koncentrirano perkloro kislino (2 ml). V bučko (500 mL) smo nato odpipetirali absolutni etanol (5 ml) in titanov(IV) izopropoksid (30 ml), nato smo med mešanjem dodajali razredčeno perkloro kislino. Dobljeno goščo smo postavili na ultrazvočno kopel za 10 minut, potem pa je sledilo refluktiranje 48 ur, da smo dobili kristalični  $\text{TiO}_2$  sol.

**Priprava sola 396W:** TEOS (7 g) smo raztopili v deionizirani vodi (4 ml). Dobljeni zmesi smo med mešanjem na magnetnem mešalu dodali 32 % HCl (33  $\mu\text{L}$ ) in pustili mešati še najmanj dve uri.

**Priprava sola 397N:** V 1 ml vodne raztopine  $\text{HClO}_4$  (ki je pripravljena iz 1 ml koncentrirane  $\text{HClO}_4$  in 90 ml deionizirane  $\text{H}_2\text{O}$ ) smo dodali  $\text{SiO}_2$  sol 396W (400  $\mu\text{L}$ ), koloidni  $\text{SiO}_2$  sol Levasil 200/30 (200  $\mu\text{L}$ ), tehnični etanol (1 ml) in Degusso P25 (0,4 g). Dobljeno zmes smo postavili v ultrazvočno kopel za 10 minut.

**Priprava sola 397U:** V osnovni  $\text{TiO}_2$  sol (1,05 ml) smo dodali  $\text{SiO}_2$  sol 396W (100  $\mu\text{L}$ ), koloidni  $\text{SiO}_2$  sol Levasil 200/30% (200  $\mu\text{L}$ ), tehnični etanol (1 ml) in Degusso P25 (0,4 g). Dobljeno zmes smo postavili v ultrazvočno kopel za 10 minut.

**Priprava suspenzije  $\text{TiO}_2$  Degusse P25:** zatehtali smo Degusso P25 (2 g, 4 g, 6 g) in zatehte suspendirali v tehničnem etanolu (50 ml). Dobljeno zmes smo postavili v ultrazvočno kopel za 10 minut.

### 3.1.3.3 Nanašanje solov

#### 3.1.3.3.1 Nanašanje Degussa P25

Na serijo očiščenih, stehanih stekelc smo s tehniko potapljanja nanесли Degusso P25 iz suspenzije Degusse in etanola. Pri metodi potapljanje-vleka smo uporabljali napravo domače izdelave, s katero smo s hitrostjo  $100 \text{ mm min}^{-1}$  nanašali sloje  $\text{TiO}_2$ . Po vsakem nanešenem sloju smo počakali, da se je posušil pri sobni temperaturi, nato smo začeli z novim nanosom. Kadar smo nanесли zadostno število slojev, smo počakali,

da je topilo popolnoma odhlapelo, nakar smo tanke plasti sprali z etanolom, s čimer smo dosegli odstranitev vseh nepritrjenih delcev. Po končanem čiščenju z etanolom smo vzorce postavili v električno peč na 150 °C za približno 30 minut. Ko so se stekelca pohladila, smo jih ponovno stehali in tako določili maso TiO<sub>2</sub> in površinsko gostoto vzorcev (Tabele 1, 2 in 3).

**Tabela 2: Mase vzorcev, pripravljenih iz Degusse (Degussa P25 (2 g) + etanol (50 ml))**

Stekelce	m <sub>stekelca</sub> (g)	m <sub>stekelca + TiO<sub>2</sub></sub> (g)	m <sub>TiO<sub>2</sub></sub> (mg)	Površinska gostota TiO <sub>2</sub> (mg cm <sup>-2</sup> )	Število slojev
1	4,8601	4,8669	6,8	0,3022	4
2	4,8333	4,83955	6,25	0,2778	4
3	4,8568	4,8686	11,8	0,544	8
4	4,82195	4,8338	11,85	0,5267	8
5	4,7861	4,8006	14,5	0,6444	10
<b>6</b>	<b>4,7606</b>	<b>4,77435</b>	<b>13,75</b>	<b>0,6111</b>	<b>10</b>
7	4,80385	8,8217	17,85	0,7933	12
8	4,80155	4,81935	17,8	0,7911	12
9	4,7905	4,8111	20,6	0,9156	14
10	4,79195	4,81245	20,5	0,9111	14

**Tabela 3: Mase vzorcev, pripravljenih iz Degusse (Degussa P25 (4g) + etanol (50 ml))**

Stekelce	m <sub>stekelca</sub> (g)	m <sub>stekelca + TiO<sub>2</sub></sub> (g)	m <sub>TiO<sub>2</sub></sub> (mg)	Površinska gostota (mg cm <sup>-2</sup> )	Število slojev
<b>1`</b>	<b>4,8666</b>	<b>4,88885</b>	<b>22,25</b>	<b>1,011</b>	<b>4</b>
2`	4,85475	4,8759	21,15	0,94	4
3`	4,84315	4,8931	49,95	2,22	8
4`	4,84645	4,89495	48,5	2,15	8
5`	4,8428	4,9058	63	2,8	10
6`	4,81685	4,88015	63,3	2,81	10

**Tabela 4: Mase vzorcev, pripravljenih iz Degusse (Degussa P25 (6g) + etanol (50 ml))**

stekelce	m <sub>stekelca</sub> (g)	m <sub>stekelca + TiO<sub>2</sub></sub> (g)	m <sub>TiO<sub>2</sub></sub> (mg)	Površinska gostota (mg cm <sup>-2</sup> )	Število slojev
<b>7`</b>	<b>4,7672</b>	<b>4,80175</b>	<b>34,55</b>	<b>1,54</b>	<b>4</b>
<b>8`</b>	<b>4,8032</b>	<b>4,8372</b>	<b>34</b>	<b>1,51</b>	<b>4</b>
9`	4,8136	4,8465	32,9	1,46	4
10`	4,83465	4,8692	34,55	1,54	4

### 3.1.3.3.2 Nanašanje solov 397U in 397N

Na drugo serijo stehanih in očiščenih stekelc smo s pipetiranjem (200 µL) nanašali TiO<sub>2</sub> sola 397N in 397U. Po vsaki nanešeni tanki plasti smo vzorec pustili, da se je posušil pri sobni temperaturi. Pred nanosom novega sloja smo vzorec segrevali pri 150 °C za 30 minut. Po ohladitvi smo nadaljevali nanašanje, ko smo nanesli zadostno število slojev, smo stekelca žgali dve uri pri 150 °C. Ohlajena stekelca z nanešenimi tankimi plastmi TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> smo stehali in izračunali potrebne parametre (Tabeli 4 in 5).

**Tabela 5: Mase vzorcev, pripravljenih iz sola 397U**

Stekelce	$m_{\text{stekelca}}(\text{g})$	$m_{\text{stekelca} + \text{TiO}_2}(\text{g})$	$m_{\text{TiO}_2}(\text{mg})$	Površinska gostota ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	Število slojev
2	4,7397	4,7573	28,45	2,07	2
4	4,90335	4,91885	27,15	1,97	2
13	4,8020	4,8133	11,30	0,82	1
<b>19</b>	<b>4,62695</b>	<b>4,6753</b>	<b>47,85</b>	<b>3,48</b>	<b>3</b>

**Tabela 6: Mase vzorcev, pripravljenih iz sola 397N**

Stekelce	$m_{\text{stekelca}}(\text{g})$	$m_{\text{stekelca} + \text{TiO}_2}(\text{g})$	$m_{\text{TiO}_2}(\text{mg})$	Površinska gostota ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	Število slojev
6	4,9720	4,98985	17,85	1,30	1
7	4,9858	5,0025	16,70	1,21	1
10	4,7308	4,7482	17,40	1,26	2
11	4,9216	4,93745	15,85	1,15	2
<b>23</b>	<b>4,7968</b>	<b>4,82535</b>	<b>28,55</b>	<b>2,07</b>	<b>3</b>

## 3.2 Postopek fotokatalitske razgradnje

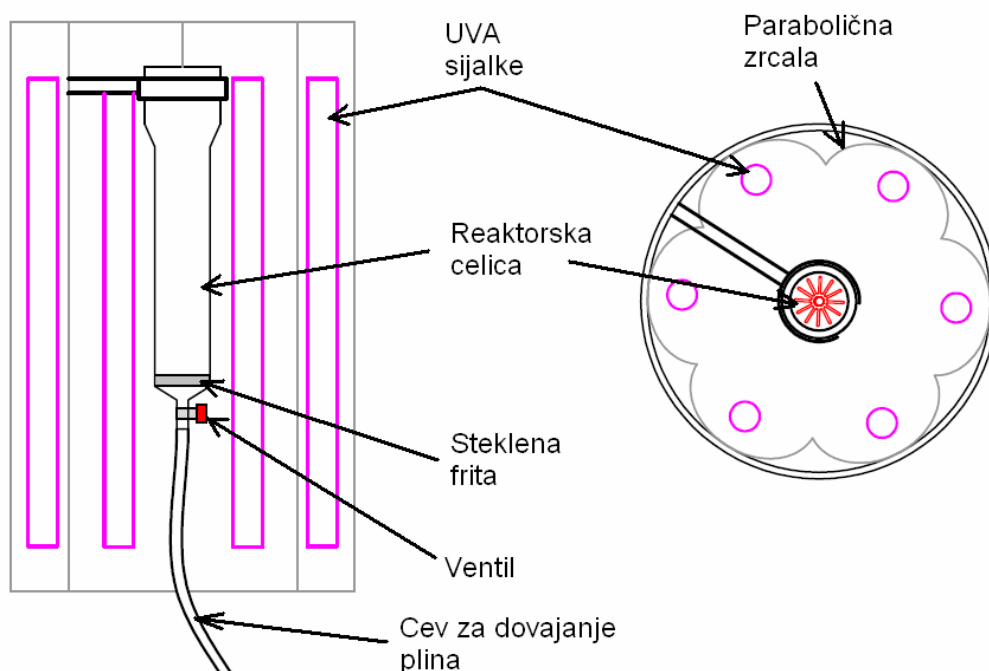
### 3.2.1 Fotokatalitski reaktorji

Pri eksperimentalnem delu smo uporabljali tri različne tipe fotoreaktorjev.

#### 3.2.1.1 Fotoreaktor tipa Carberry

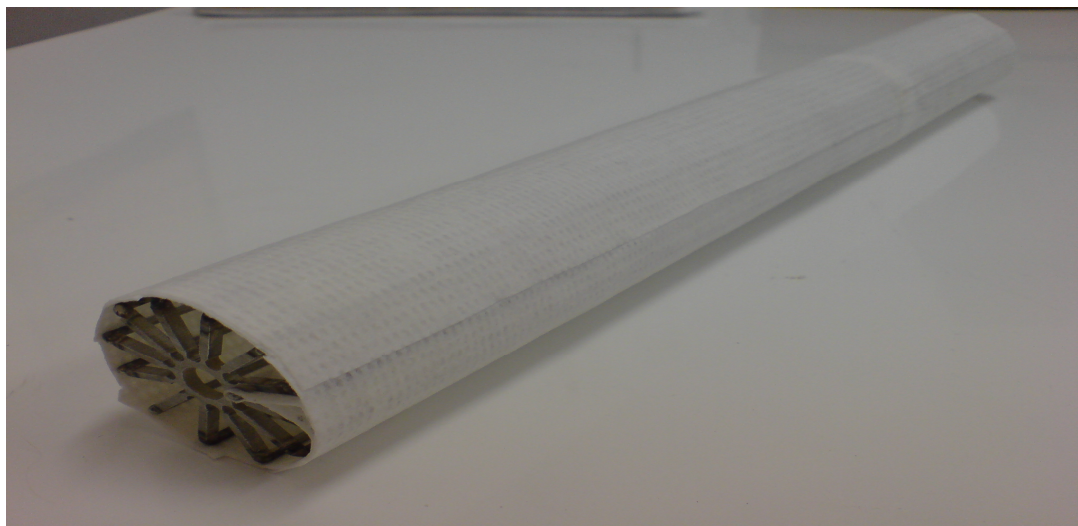
Laboratorijski reaktor tipa Carberry je predstavljen na Sliki 14. Sistem je zgrajen iz koncentrično postavljenih šestih UV svetilk (CLEO 20W, 438 mm × 26 mm, Philips; z emisijskim maksimumom pri 355 nm), šestih paraboličnih zrcal iz poliranega aluminija, ki usmerjajo fotone v center reaktorja, ter fotokatalitske celice iz borosilikatnega stekla, postavljene v center reaktorja, ki jo prepihujemo s plinom (v mojem primeru sintetični zrak). Prostornina celice znaša 250 mL, prostornina vzorca, ki smo ga obsevali, pa je znašala 100 mL (Černigoj, 2007). V celici se je nahajal nosilec s  $\text{TiO}_2$  katalizatorjem.





**Slika 14:** Skica reaktorja tipa Carberry in njegova postavitvev (Kete, 2008)

V omenjenem primeru smo analizirali učinkovitost imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu (BR 1048: 75) proizvajalca Ahlstrom. Imobilizirani katalizator se uporablja za remediacijo vode in zraka v kombinaciji z UV žarnicami ali sončno svetlobo. Glavna značilnost je, da ima površino prekrto z fotokatalitskim  $\text{TiO}_2$ , ki mineralizira mikroorganizme in organska onesnaževala v vodo in ogljikov dioksid.



**Slika 15:** Ogradje iz nerjavečega jekla, na katerem je navit imobiliziran katalizator na vlaknatem nosilcu proizvajalca Ahlstrom

### 3.2.1.2 Razgradnja fenola v fotoreaktorju tipa Carberry

V fotoreaktorju tipa Carberry smo razgrajevali vodno raztopino fenola. Za delo smo odmerili 100 ml vzorca in ga vlili v borosilikatno celico s fotokatalizatorjem. Takoj smo

začeli meriti čas in na določene časovne intervale smo odvezemali vzorec, vendar celice še nismo obsevali (faza temne adsorpcije), da se je vzpostavilo ravnotežje med adsorbiranimi in raztopljenimi molekulami fenola v reakcijskem sistemu. Po pretečenih 15 minutah smo odvezeli vzorec (2 ml) in nato celoten sistem (borosilikatno celico z imobiliziranim katalizatorjem in vodno raztopino fenola) obsevali. V časovnih intervalih (5, 10, 20, 40, 70 minut) smo odvezemali vzorce za HPLC analizo. Po končanem eksperimentu smo izmerili pH, T in koncentracijo kisika. Podrobnosti HPLC analize so predstavljene v Tabeli 7.

**Tabela 7: Tehnične značilnosti HPLC-DAD analizne metode**

<b>Kromatogram</b>	Hewlet Pacard 1100		
<b>Kolona A</b>	Zorbax C8 (250 × 4,6 mm × 5 μm) s predkolono Alltech (10 × 4 mm)		
<b>Volumen iniciranja</b>	10 μL		
<b>Pretok</b>	1 mL min <sup>-1</sup>		
<b>Mobilna faza</b>	10 mM amonijev acetat in acetonitril HPLC grade		
	<b>t (min)</b>	<b>10 mM amon. acet. (%)</b>	<b>acetonitril (%)</b>
	0	85	15
	4	85	15
	16	30	70
<b>Elucija</b>	Gradientna		
<b>Temperatura kolone</b>	25 °C		

### 3.2.1.3 Pilotni sistem

SPK – sestavljeni parabolični kolektor (proizvajalca Ao Sol) z dimenzijami 196 × 198 cm je bil postavljen pod naklonskim kotom 42°. Pod enakim kotom 42° na oddaljenosti 30 cm so bili postavljeni nosilci, na katerih so bile pritrjene sijalke (EVERSUN 100W/79, 1790 × 38 mm, Osram), ki so potekale vzporedno s cevmi. Sistem je bil prekrit z aluminijastimi ploščami, ki so usmerjale svetlobo v reaktor in hkrati preprečevale uhajanje UVA sevanja iz reaktorja. Kroženje vode v reaktorju je omogočala centrifugalna brezležajna črpalka (RXL-50 INOX, 0,25 kW, Lastra Tech), ki omogoča pretoke med 0 in 50 L min<sup>-1</sup> in peristaltična črpalka (Slika 16). V sistemu je krožila konstantna prostornina vodne raztopine fenola (5 L).



**Slika 16:** SPK pilotni sistem, gnan s peristaltično črpalko

#### 3.2.1.4 Razgradnja fenola v pilotnem sistemu

Pri delu v pilotnem sistemu, kjer smo prav tako delali z imobiliziranim katalizatorjem na vlaknatem nosilcu, smo pripravili raztopino fenola (raztopina I). S pomočjo peristaltične ali centrifugalne brezležajne črpalke smo napolnili borosilikatno cev, v kateri je bil nameščen nosilec iz nerjavečega jekla, na katerem je bil navit katalizator. Prvi vzorec smo odvzeli takoj iz plastične posode, v kateri smo raztopili fenol. Vodno raztopino fenola smo pustili 15 minut (temna adsorpcija), da kroži po sistemu in po tem času odvzeli vzorec (0 min), pri tem pa so sijalke bile ugasnjene. Pri prižganih sijalkah smo nato v točno določenih časovnih intervalih (45, 90, 180, 270, 360 minut) odvezemali vzorce in hkrati merili pH, T in koncentracijo kisika.

Pri uporabi centrifugalne brezležajne črpalke smo tudi spreminjali pretoke ( $\Phi = 2 \text{ L min}^{-1}$ ,  $1,5 \text{ L min}^{-1}$  in  $17 \text{ L min}^{-1}$ ), tako da smo pri posameznem pretoku izvedli po tri meritve. Peristaltična črpalka je imela pretok  $400 \text{ ml min}^{-1}$ .

#### 3.2.1.5 Meritve fotokatalitske aktivnosti tankih plasti $\text{TiO}_2$ v pretočnem fotoreaktorju

V kontinuiranem pretočnem reaktorju domače izdelave smo analizirali fotokatalitsko aktivnost tankih plasti pri razgradnji azo barvila plazmakorint B, pri čemer smo razgradnjo spremljali z UV-Vis spektrometrom. Za prepričevanje celotnega sistema smo uporabljali  $\text{O}_2$ , kot vir sevanja pa smo uporabljali 125 W Xe-žarnico, katera daje dober približek UV delu sončne svetlobe, ki pade na zemeljsko površje. Peristaltična črpalka kontinuirano vodi raztopino iz fotoreaktorja v celico UV-Vis spektrometra in nazaj. Merjenje v kiveti je potekalo avtomatično, in sicer je posamezni poskus trajal 1800 s, razgradnja pa se je beležila na 30 s pri valovni dolžini 526 nm. Reaktor je sestavljen iz zunanje in notranje celice. V notranji celici se nahaja vzorec (mikroskopsko stekelce s tanko plastjo), ki je postavljen med UV predfiltrom (335 nm) in azo barvilom plazmakorint B ( $V = 6 \text{ ml}$ ). Celotna notranja celica je postavljena v večjo zunanjo celico, v kateri kroži vodovodna voda, ki skrbi, da se sistem ohlaja (Xe-žarnica je močan vir svetlobe in toplote).

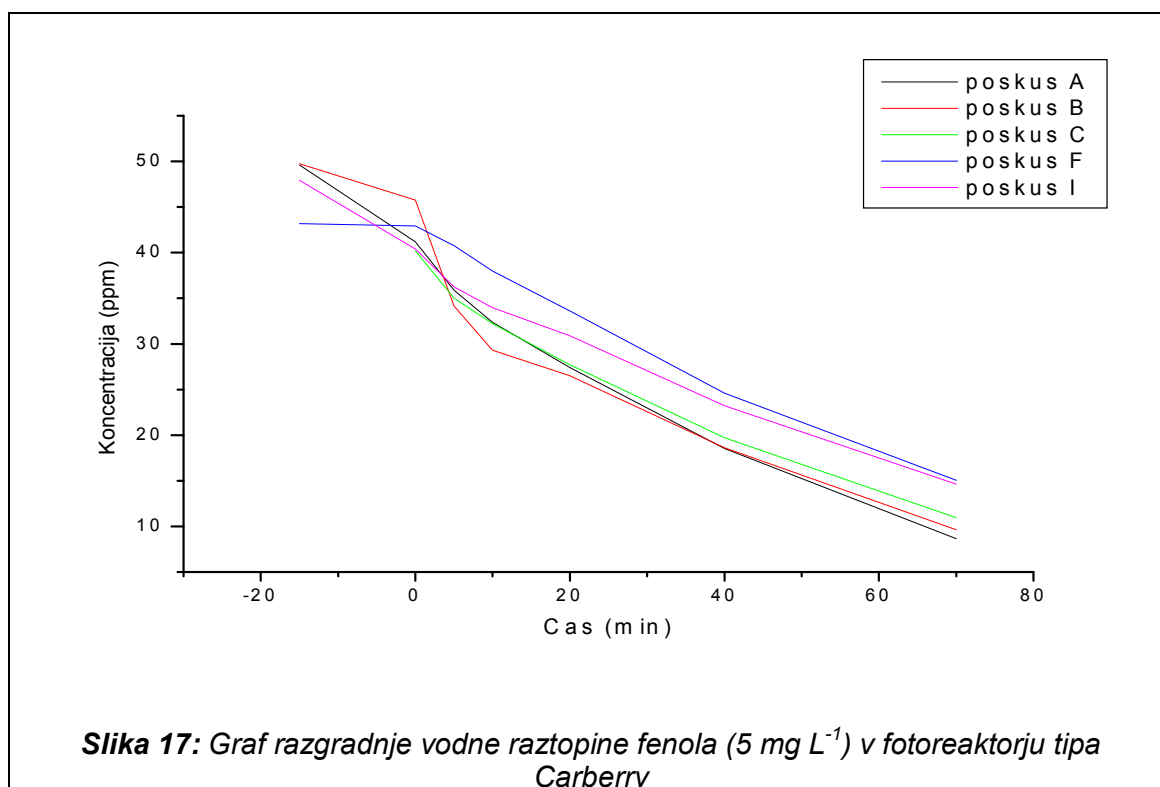
## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 4.1 Fotokatalitska razgradnja fenola

#### 4.1.1 Fotoreaktor tipa Carberry

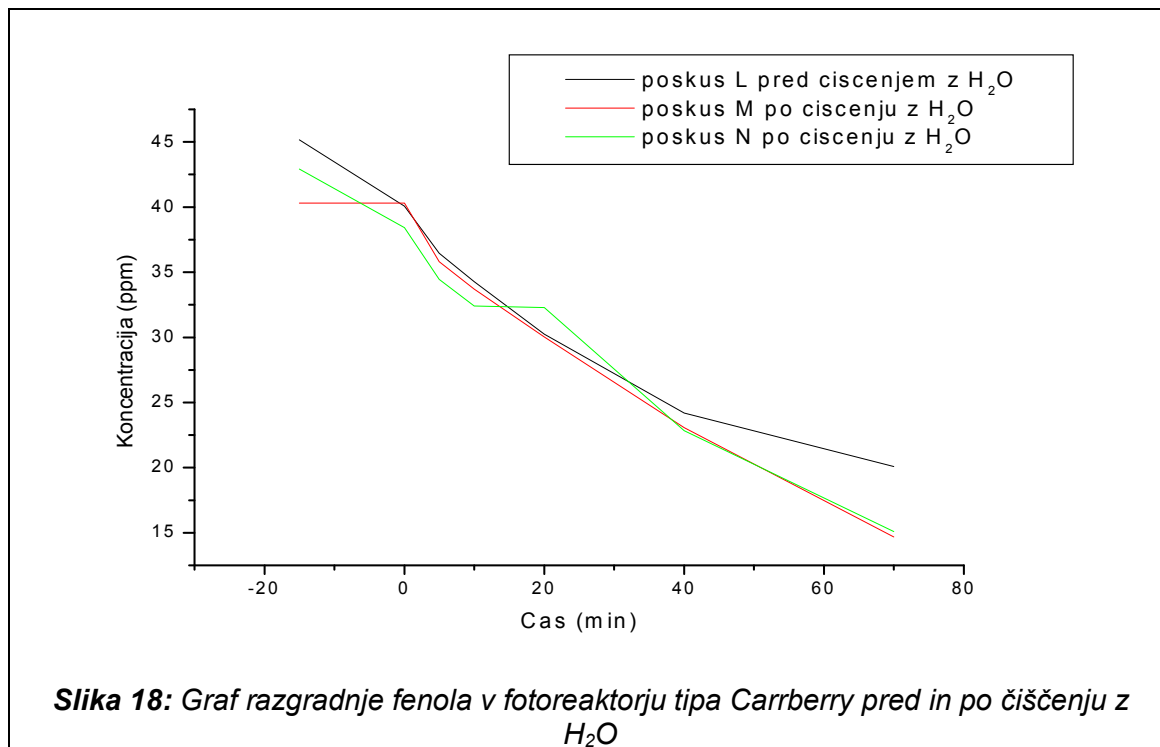
Pri meritvah v fotoreaktorju tipa Carberry smo ugotavljali trajnost imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu proizvajalca Ahlstrom. Poskusi so se opravljali kontinuirano, posamezni poskus je trajal 70 minut. Rezultati razgradenj so prikazani na Slikah 17, 18 in 19. Prva ugotovitev je ta, da razgradnja vodne raztopine fenola v fotoreaktorju poteka.

Slika 17 prikazuje razgradnjo fenola. Vsi poskusi so bili opravljeni pod istimi pogoji. Med poskusi A do I imobiliziranega katalizatorja nismo spirali z deionizirano vodo, torej smo samo odlili staro raztopino in dolili svežo za nov poskus. Rezultati so pokazali, da se fotokatalitska aktivnost katalizatorja slabša (poskus A: končna koncentracija 8,64 ppm, poskus B; končna koncentracija 9,63 ppm; poskus C: končna koncentracija 10,94 ppm, poskus F; končna koncentracija 15,05 ppm, poskus I: končna koncentracija 14,62 ppm). Pred naslednjo serijo poskusov smo imobilizirani katalizator očistili z deionizirano vodo.

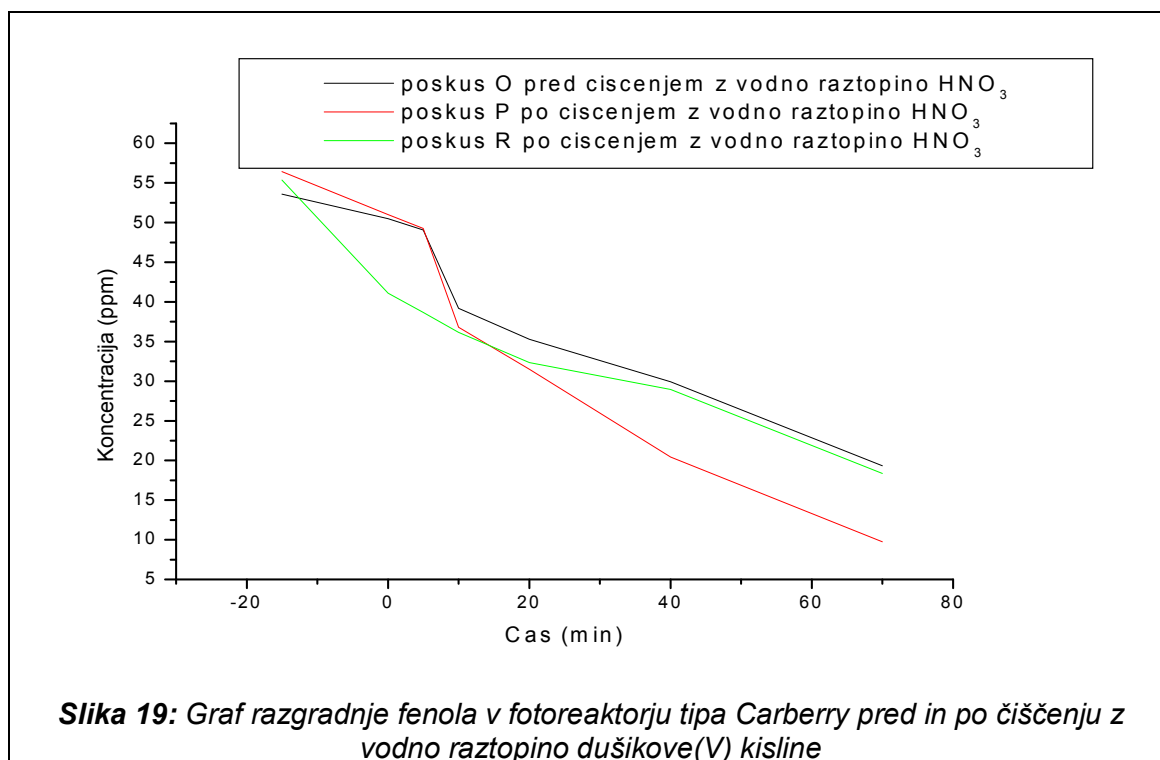


Slika 18 prikazuje razgradnjo fenola po predhodnem čiščenju z deionizirano vodo. Poskus L je bil opravljen pred čiščenjem (poskus L: končna koncentracija 20,08 ppm). Pred naslednjim eksperimentom smo katalizator temeljito očistili z deionizirano vodo in

s tem smo dosegli takojšnje izboljšanje razgradnje fenola (poskus M: končna koncentracija 14,68 ppm). Zadnji v tej seriji poskusov, je bil poskus N (poskus N: končna koncentracija 15,09 ppm), kjer smo znova opazili zniževanje fotokatalitske aktivnosti katalizatorja. Da bi dosegli aktivnost katalizatorja, ki jo je ta imel pri prvi seriji poskusov, smo naslednjo serijo izvedli po predhodnem čiščenju z vodno raztopino dušikove(V) kisline.



Slika 19 prikazuje razgradnjo fenola po čiščenju z vodno raztopino dušikove(V) kisline. Poskus O je bil opravljen pred čiščenjem z vodno raztopino dušikove(V) kisline (poskus O: končna koncentracija 19,32 ppm), ki je znova pokazal, da aktivnost katalizatorja pada. Po čiščenju (poskus P: končna koncentracija 9,75 ppm) je aktivnost bila podobna tistim v prvi seriji poskusov (poskus A – I), vendar pa je rešitev bila kratkotrajna, saj je že naslednji eksperiment pokazal, da s to metodo trajnejše izboljšave aktivnosti katalizatorja nismo dosegli (poskus R: končna koncentracija 18,36 ppm).



Pri razgradnji fenola na imobiliziranem nosilcu proizvajalca Ahlstrom se je učinkovitost le-tega slabšala s številom opravljenih eksperimentov. Iz eksperimentov je razvidno, da se je koncentracija razgrajenega fenola zniževala z vsakim naslednjim poskusom. Da bi povrnili začetno aktivnost imobiliziranega katalizatorja, smo najprej poskusili s čiščenjem celotnega sistema z vodovodno in deionizirano vodo. Vendar tudi s to metodo trajnejših izboljšav nismo dosegli. Količina razgrajenega fenola pri naslednjem poskusu je bila podobna kot v poskusu pred čiščenjem. Kot drugo metodo čiščenja smo uporabili vodno raztopino dušikove(V) kisline, vendar tudi pri tem eksperimentu trajnejših izboljšav nismo dosegli in se je aktivnost imobiliziranega katalizatorja zniževala. Vsi rezultati razgradnje fenola v fotoreaktorju tipa Carberry so zbrani v Tabeli 8.

**Tabela 8:** Vrednost koncentracij fenola pri posameznih poskusih v fotoreaktorju tipa Carberry

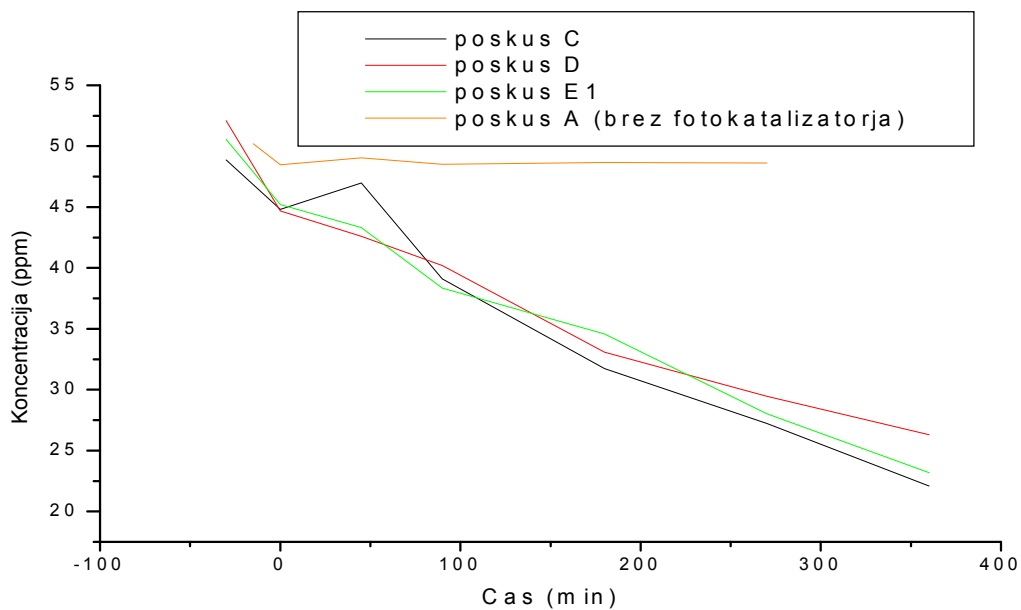
c (ppm)	blank	0 min	5 min	10 min	20 min	40 min	70 min
Poskus A	<b>49,61</b>	41,18	35,89	32,38	27,41	18,54	<b>8,64</b>
Poskus B	<b>49,76</b>	45,75	34,13	29,31	26,51	18,62	<b>9,63</b>
Poskus C	<b>49,63</b>	40,21	35,01	32,23	27,71	19,72	<b>10,94</b>
Poskus F	<b>43,18</b>	42,94	40,78	37,99	33,60	24,60	<b>15,05</b>
Poskus I	<b>47,93</b>	40,41	36,24	33,97	30,89	23,23	<b>14,62</b>
Poskus L	<b>45,17</b>	40,08	36,46	34,28	30,25	24,19	<b>20,08</b>
Poskus M	<b>40,31</b>	40,308	35,80	33,70	30,02	23,08	<b>14,68</b>
Poskus N	<b>42,92</b>	38,43	34,46	32,41	32,29	22,83	<b>15,09</b>
Poskus O	<b>53,58</b>	50,50	49,07	37,18	35,27	29,93	<b>19,32</b>
Poskus P	<b>56,44</b>	51	49,27	36,79	31,52	20,42	<b>9,75</b>
Poskus R	<b>55,36</b>	41,10	38,67	36,16	32,35	28,94	<b>18,36</b>

Zmanjševanje fotokatalitske aktivnosti imobiliziranega katalizatorja v fotoreaktorju tipa Carberry je posledica zastrupljanja površine katalizatorja z različnimi razgradnimi produkti fenola, ki so težje razgradljivi od same izhodne spojine.

#### 4.1.2 Razgradnja fenola v pilotnem sistemu

V pilotnem sistemu smo prav tako ugotavljali učinkovitost in trajnost imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu. Poudariti je treba, da smo v vseh eksperimentih uporabljali isti vzorec katalizatorja z namenom, da preverimo njegovo obstojnost. Za eksperiment smo uporabili vodovodno vodo (5 L), v kateri smo raztopili fenol kot modelno spojino ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Poskusi v pilotnem sistemu so bili opravljeni kontinuirano. Posamezen eksperiment je trajal neprekinjeno 8 ur. Prva ugotovitev je, da razgradnja fenola v pilotnem reaktorju poteka, da pa je kinetika razgradnje počasnejša kot v fotoreaktorju tipa Carberry. To je logično, ker je intenziteta sevanja v pilotnem reaktorju nižja kot v reaktorju tipa Carberry in ker je razmerje med prostornino raztopine in površino katalizatorja višje v primeru pilotnega sistema (Kete, 2008). Pri delu v pilotnem sistemu sem opazil, da je učinkovitost imobiliziranega katalizatorja bolj konstantna, kot pa so to pokazali rezultati v fotoreaktorju tipa Carberry.

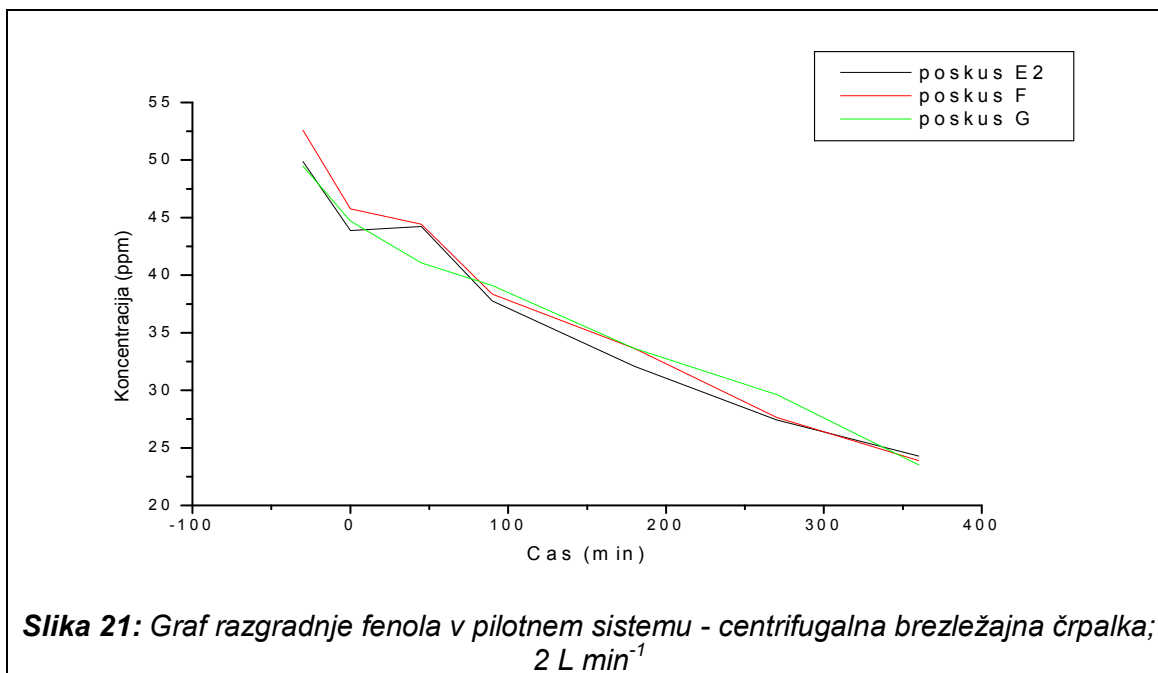
Slika 20 prikazuje poskuse A, C, D in E1. Vsi poskusi so bili opravljeni pri enakem pretoku ( $400 \text{ mL min}^{-1}$ , peristaltična črpalka), pri čemer je bil najprej opravljen poskus A, poskus E1 pa zadnji. Poskus A smo opravili brez prisotnosti fotokatalizatorja, s čimer smo pokazali, da razgradnja fenola brez prisotnosti katalizatorja ne poteka. Med posameznimi poskusi smo reaktor sprali z vodovodno vodo, v nobenem izmed navedenih primerov pa nismo dodatno čistili reaktorskega sistema. Kot prikazuje Slika 20, je iz grafa razvidno, da končne koncentracije poskusov C, D in E1 kažejo majhno medsebojno odstopanje (poskus C, končna koncentracija 22,09 ppm; poskus D, končna koncentracija 26,3 ppm; poskus E1 končna koncentracija 23,13 ppm) razgradnje fenola. Opazili pa smo, da katalizator spreminja barvo in postaja vse bolj rjav. Sklepali smo, da je pretok prenizek in posledično laminaren, kar pomeni, da je lahko fotokatalitska razgradnja difuzijsko kontrolirana. Zato smo v naslednji seriji poskusov uporabili višje pretoke, ki smo jih dosegli s centrifugalno črpalko.



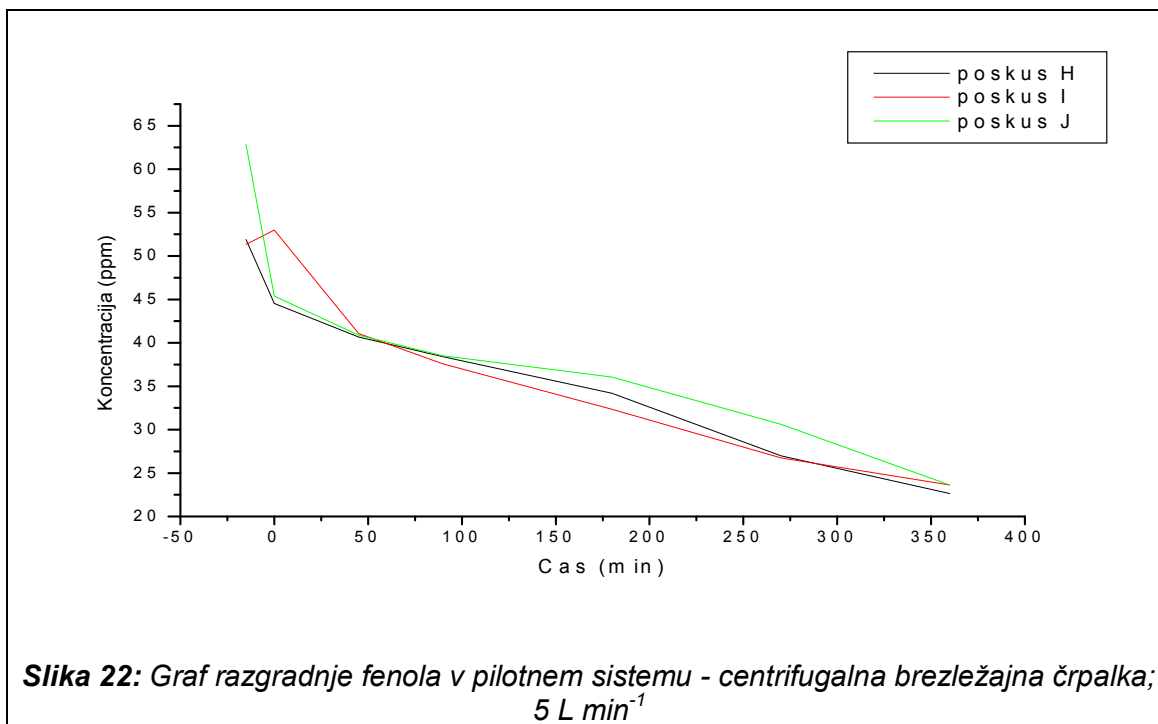
**Slika 20:** Graf razgradnje fenola v pilotnem sistemu; pretok peristaltične črpalke  $400 \text{ ml min}^{-1}$

Slika 21 prikazuje razgradnjo fenola pri pretoku  $2 \text{ L min}^{-1}$ . Vsi trije poskusi so bili opravljeni pri enakem pretoku, pri čemer je bil najprej opravljen poskus E2, poskus G pa zadnji. Med posameznimi poskusi smo reaktor sprali z vodovodno vodo, v nobenem izmed navedenih primerov pa nismo dodatno čistili reaktorskega sistema. Tudi med poskusoma E1 in E2 nismo dodatno spirali reaktorskega sistema. Razlike med končnimi koncentracijami fenola so majhne in se tudi ne razlikujejo veliko od rezultatov iz poskusov C do E1. Pred naslednjo serijo meritev smo spremenili pretok na  $5 \text{ L min}^{-1}$ .

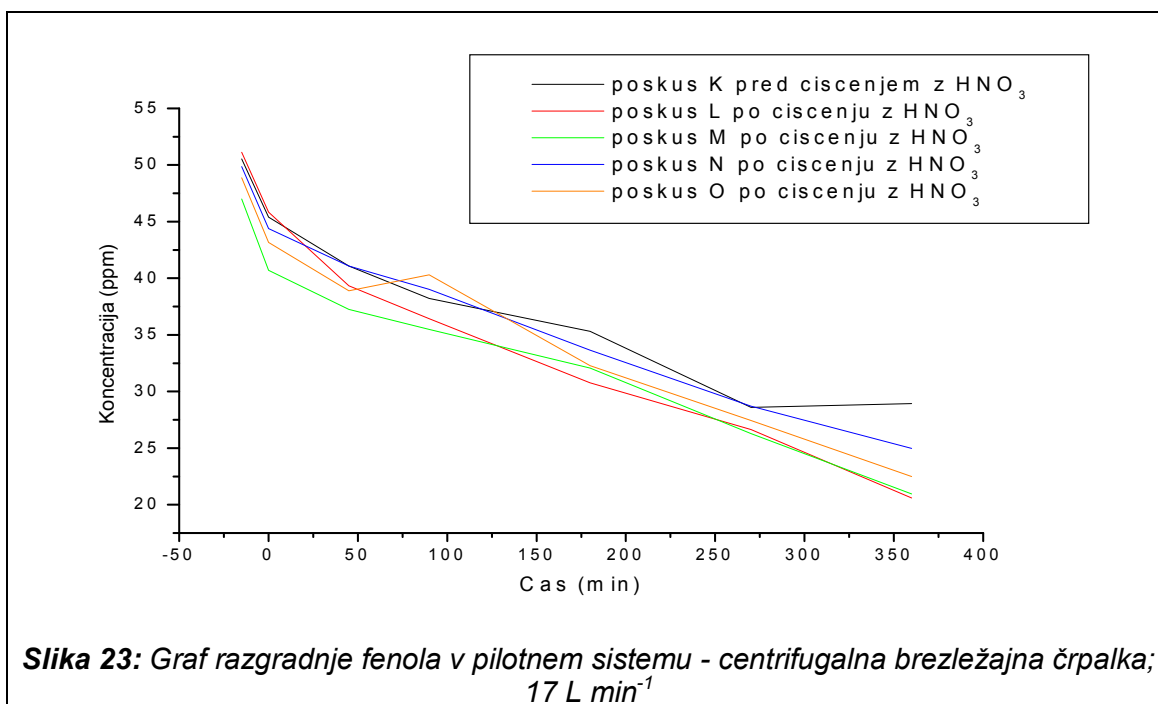




Slika 22 prikazuje razgradnjo fenola pri pretoku 5 L min<sup>-1</sup>. Pretoka nismo spreminjali med poskusi H in J, najprej smo opravili poskus H, poskus J pa je bil zadnji v tej seriji. Po vsakem opravljenem poskusu od H do I smo pilotni sistem sprali z vodovodno vodo, dodatnega čiščenja pri tej seriji nismo uporabili. Ker so bili rezultati primerljivi s predhodno opravljen serijo meritev (poskusi E2 – G), smo se odločili, da v sistemu povečamo pretok na 17L min<sup>-1</sup>, pred tem pa katalizator še očistimo z vodno raztopino dušikove(V) kisline (pH = 2,46).



Slika 23 prikazuje razgradnjo fenola pri pretoku  $17 \text{ L min}^{-1}$ . Pretok je bil med posameznimi poskusi enak, vendar pa smo po poskusu K sistem očistili z vodno raztopino dušikove(V) kisline. Po zadnjem jemanju vzorca pri eksperimentu K smo pustili sistem vklopljen (tako vrtenje kot sevanje) nadaljnjih 16 ur, da smo s tem poskusili očistiti katalizatorjevo površino. Na tak način smo dosegli trenutno izboljšanje imobiliziranega katalizatorja, kar so pokazale tudi meritve (poskus L: končna koncentracija 20,59 ppm). Tudi pri naslednjih eksperimentih (N, O) smo pustili sistem vklopljen nadaljnjih 16 ur po zadnjem jemanju vzorca, vendar se je aktivnost fotokatalitskega procesa kljub temu zmanjševala (poskus M: končna koncentracija 20,96 ppm, poskus N: končna koncentracija 22,49 ppm, poskus O: končna koncentracija 24,98 ppm).

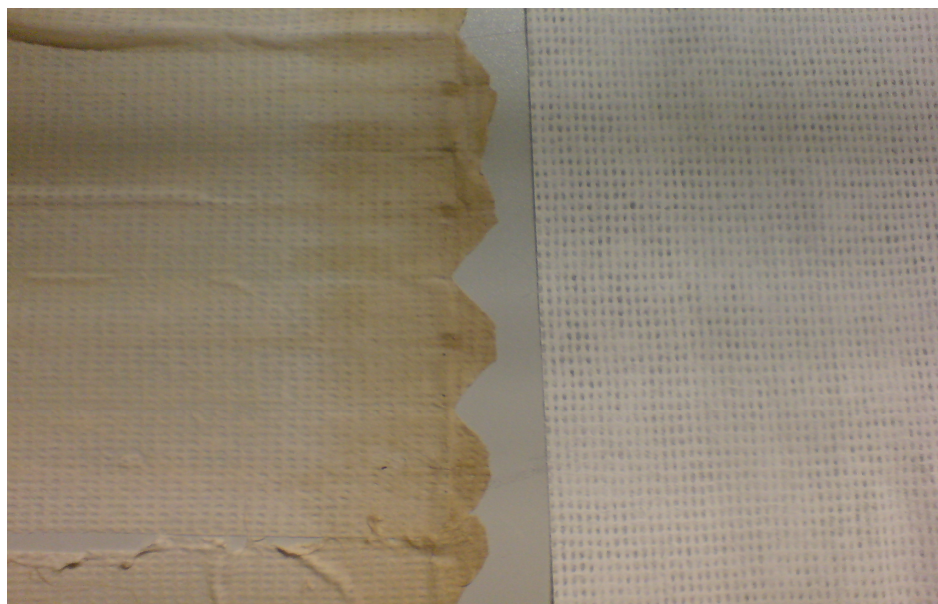


**Tabela 9: Koncentracije fenola v pilotnem sistemu**

c (ppm)	blank	0 min	45 min	90 min	180 min	270 min	360 min
Poskus C	<b>48,87</b>	44,80	46,98	39,11	31,79	27,22	<b>22,09*</b>
Poskus D	<b>52,10</b>	44,68	42,59	40,20	33,08	29,45	<b>26,30</b>
Poskus E1	<b>50,55</b>	45,21	43,31	38,35	34,57	28,03	<b>23,13</b>
Poskus E2	<b>49,88</b>	43,88	44,24	37,76	32,09	27,43	<b>24,28</b>
Poskus F	<b>52,60</b>	45,77	44,42	38,86	33,64	27,64	<b>23,89</b>
Poskus G	<b>49,48</b>	44,70	41,07	39,11	33,63	29,63	<b>23,51</b>
Poskus H	<b>51,91</b>	44,55	40,68	38,40	34,19	27,00	<b>22,63</b>
Poskus I	<b>51,35</b>	52,99	41,08	37,58	32,34	26,74	<b>23,74</b>
Poskus J	<b>62,38</b>	45,40	40,87	38,50	36,06	30,62	<b>23,62</b>
Poskus K	<b>50,53</b>	45,39	41,08	38,22	35,31	28,60	<b>28,94</b>
Poskus L	<b>51,13</b>	45,85	39,33	36,43	30,77	26,63	<b>20,59</b>
Poskus M	<b>47</b>	40,71	37,24	35,48	32,08	26,29	<b>20,96</b>
Poskus N	<b>49,05</b>	43,16	38,89	40,30	32,29	27,43	<b>22,49</b>
Poskus O	<b>49,87</b>	44,38	41,09	39,01	33,65	28,88	<b>24,98</b>

\*vzorec je bil odvzet pri 415 minuti

Kete (2008) je izvedel podobno serijo poskusov v pilotnem sistemu, kjer je ugotovil, da na slabšanje delovanja imobiliziranega katalizatorja na vlaknastem nosilcu Ahlstrom vpliva adsorpcija nečistoč iz sistema (maziva iz črpalke) kot tudi adsorpcija razgradnih produktov fenola na katalizator. Tudi pri njegovi seriji eksperimentov se je na katalizator adsorbiralo več nečistoč s ponavljajočim se številom meritev. Ugotovil je tudi, da na aktivnost vpliva tudi pretok, kjer je aktivnost kljub prisotnosti nečistoč bila boljša pri nižjem pretoku (Kete, 2008). Rezultati, dobljeni pri mojih meritvah, te ugotovitve niso potrdili.



**Slika 24:** Na levi je imobilizirani katalizator po treh mesecih uporabe, na desni nov imobilizirani katalizator

Po dolgotrajnejšem izvajanju fotokatalitskih razgradenj v pilotnem sistemu je katalizator na vlaknatem nosilcu spremenil barvo, kot prikazuje Slika 24. Vidna je očitna razlika med neuporabljenim (desna stran fotografije) in uporabljenim katalizatorjem (leva stran fotografije).

## 4.2 Razgradnja azo barvila Plazmakorint B v pretočnem fotoreaktorju

### 4.2.1 Vzorci Degusse P25 v pretočnem fotoreaktorju

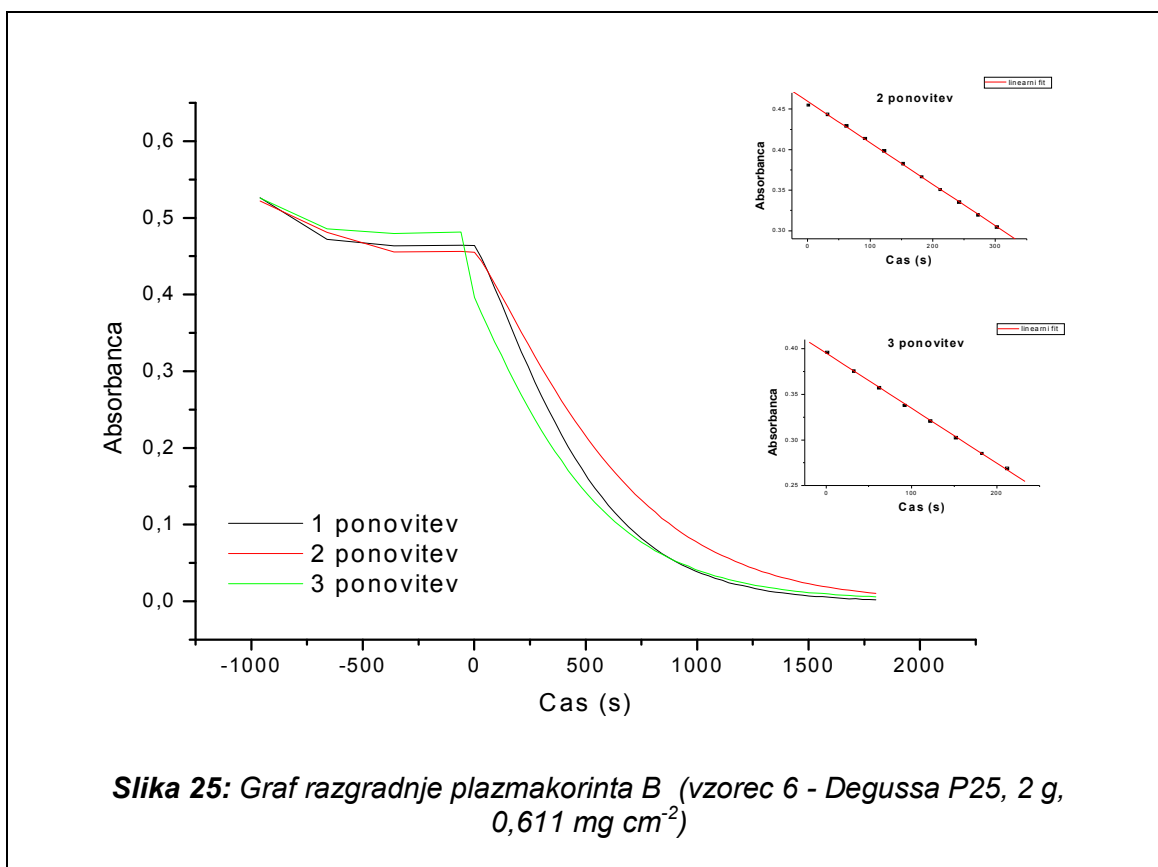
Po tehničnih podatkih proizvajalca (Priloga B), je življenjska doba imobiliziranega katalizatorja 12 mesecev. Opravljeni poskusi so pokazali, da se je njegova učinkovitost v obdobju treh mesecev močno zmanjšala ob vsakodnevni uporabi (katalizator smo obsevali 8 ur na dan), zato smo začeli z razvojem lastnega produkta. Ker je potrebno nove produkte primerjati z določenim standardom, smo morali najprej pripraviti t.i. standardne tanke plasti, s katerimi smo potem primerjali novo razvite plasti. V ta namen smo izbrali Degusse P25. Tako smo na stekelca nanašali čisti prah tega katalizatorja brez vsakršnih veziv. Tako dobljene tanke plasti niso obstojne, z lahkoto jih fizično odstranimo s stekelca, ampak uporabljali smo jih izključno kot referenčne tanke plasti za primerjavo z našimi plastmi. Z eksperimenti v pretočnem fotoreaktorju smo želeli preveriti učinkovitost tankih plasti Degusse P25 na razbarvanje azo barvila plazmakorint B. Pri tem smo na mikroskopska stekelca nanašali različno število slojev Degusse P25 in tako dobili različne debeline in posledično mase katalizatorja. Ugotovili smo, da najbolj homogene plasti prahu Degusse nastanejo, če ta prah suspendiramo v etanolu, potem pa vlečemo tanke plasti na mikroskopska stekelca iz tako pripravljene suspenzije. Debelina plasti Degusse je odvisna od količine suspendirane Degusse v etanolu. Ker je bil naš namen pripraviti čim bolj aktivne plasti, morajo biti dovolj debele, da absorbirajo vse vpadne fotone. Zato smo pripravili tanke plasti Degusse različnih debelin in smo preučevali, do katere mase Degusse P25 narašča aktivnost pripravljenih plasti. Da smo lahko primerjali različne katalizatorje med sabo, smo se odločili, da podajamo količino  $\text{TiO}_2$  v tankih plasteh v površinski koncentraciji. Ta je definirana kot masa nanešenega  $\text{TiO}_2$  na enoto površine mikroskopskega stekelca. V Tabelah 2 do 4 so prikazani vsi vzorci Degusse P25, ki smo jih pripravili. Tisti, ki so krepko poudarjeni, so bili uporabljeni tudi v fotokatalitskih eksperimentih. Pri vsakem fotokatalitsko analiziranem vzorcu sem izračunal vrednost razpadne konstante in odstotek temne adsorpcije. Kinetike posameznih analiziranih vzorcev so prikazane v Prilogi A.

Na Slikah 25–27 so prikazani grafi kinetik posameznih vzorcev Degusse P25. Najprej je potrebno poudariti, da razgradnja barvila pri enakih pogojih, kot so uporabljeni v opisanih eksperimentih, ne poteka v odsotnosti katalizatorja. Te krivulje nismo prikazali na grafu. Za vsak vzorec smo izvedli po najmanj dve ponovitvi in s tem smo preverjali ponovljivost meritev. Iz grafov je opaziti, da so ponovitve pri posameznih vzorcih zelo blizu skupaj, kar pomeni, da ni opazen bistven padec aktivnosti katalizatorja.

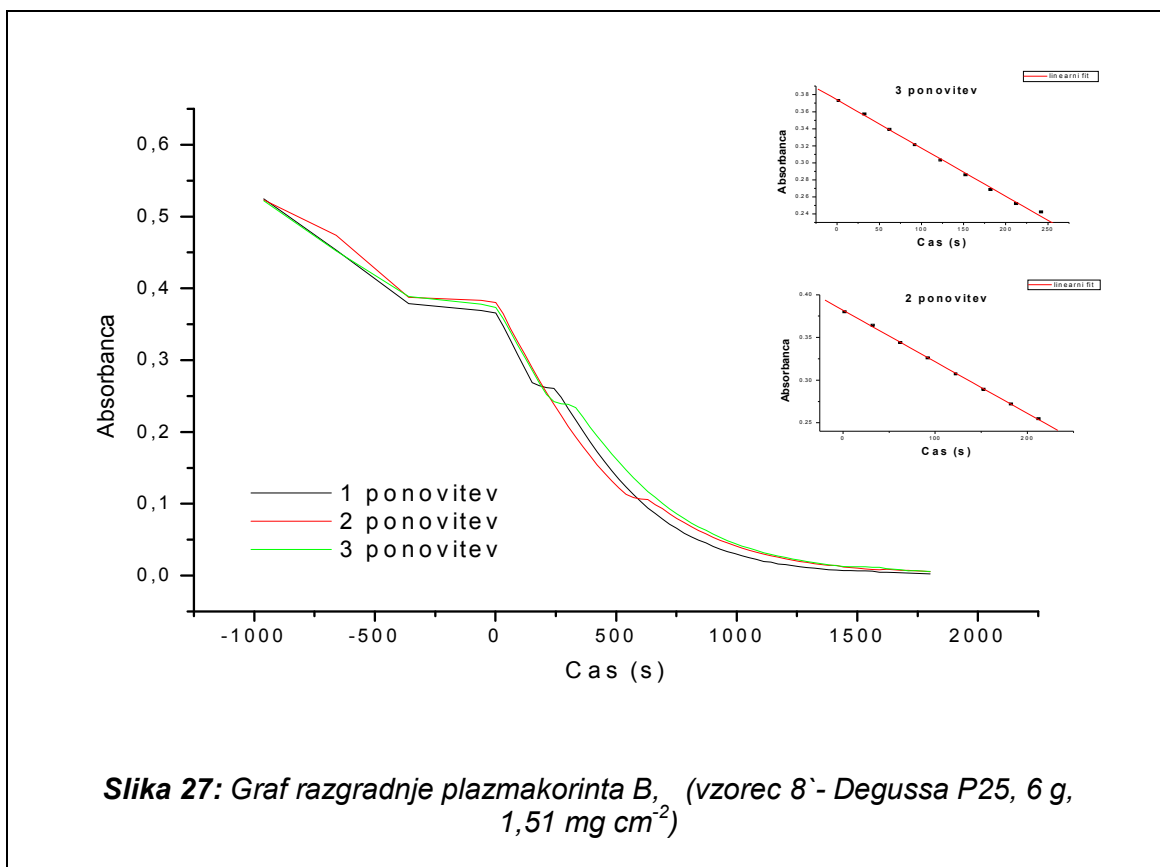
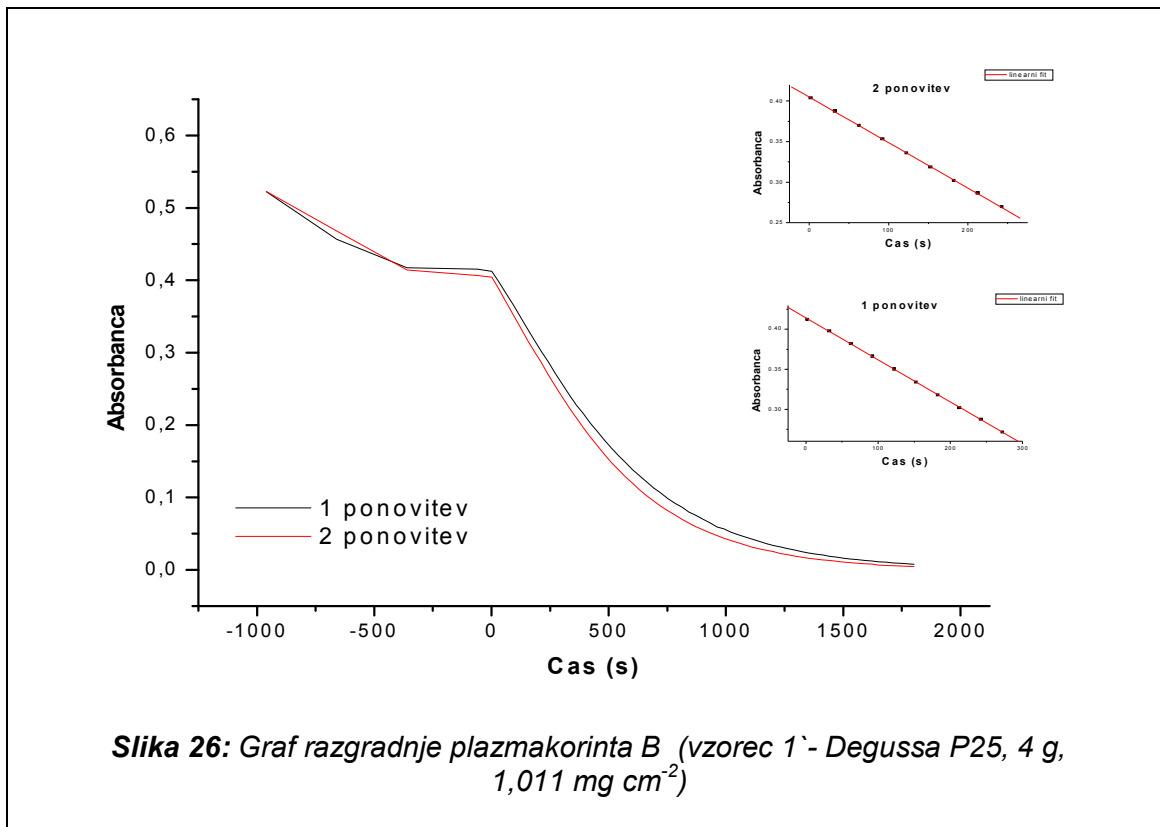
Med vsemi vzorci se je izkazala kot najboljša suspenzija, kjer smo v 50 ml tehničnega etanola suspendirali 6 g  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25). Ker je suspenzija vsebovala najvišjo koncentracijo  $\text{TiO}_2$ , ni bilo potrebno nanašati večjega števila tankih plasti, kar je v praksi izjemno zamudno, hkrati pa prihaja pri tehniki vlečenja večjega števila slojev do tvorbe razpok, ki onemogočijo nadaljnjo vleko. Na Sliki 29, kjer graf prikazuje kinetike vzorcev različnega števila tankih plasti, vidimo, da je pri vzorcu 8' kinetika razgradnje

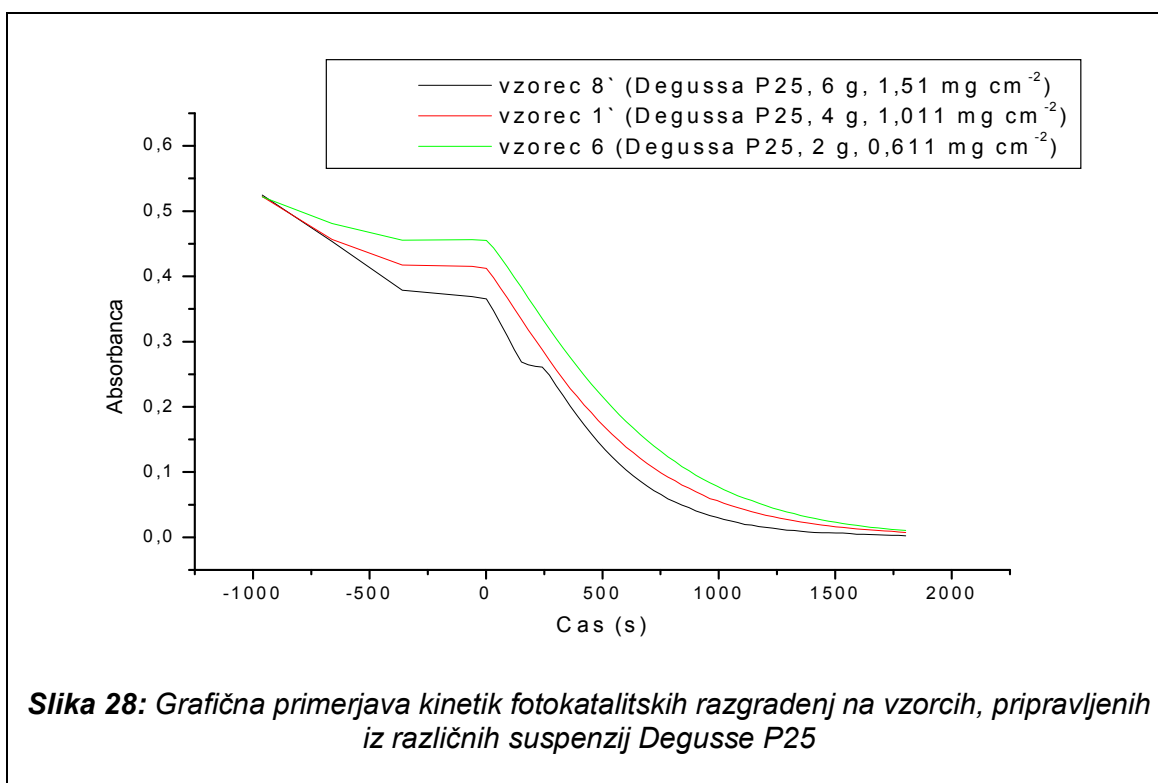
azo barvila plazmakorint najhitrejša. Še bolj kot sama kinetika razgradnje barvila je razvidna razlika v temni adsorpciji posameznih vzorcev. Vzorec z največjo površinsko gostoto  $\text{TiO}_2$  (vzorec 8) adsorbira v temni fazi (brez obsevanja) mnogo več barvila kot ostala dva vzorca.

Na Slikah 25–27 je poleg osnovnega grafa vstavljen za vsako posamezno ponovitev tudi graf, ki prikazuje prvih 300 sekund obsevanega eksperimenta, kjer je razgradnja barvila potekala linearno. Iz tega dela smo za vsak posamezen vzorec izračunali koeficient premice, ki ustreza povprečju razgradnih točk. V prvem delu razgradnje kinetika poteka kot pri reakcijah ničelnega reda, nato pa se kinetika spremeni. Zato ne moremo govoriti, da gre pri analiziranih vzorcih za kinetiko ničelnega in tudi ne prvega reda, vseeno pa smo v začetni fazi lahko predpostavili, da imamo opraviti z reakcijo ničelnega reda.



**Slika 25:** Graf razgradnje plazmakorinta B (vzorec 6 - Degussa P25, 2 g,  $0,611 \text{ mg cm}^{-2}$ )





**Tabela 10:** Odstotek temne adsorpcije in vrednosti razgradnih konstant za analizirane vzorce imobilizirane Degusse P25

Vzorec	Odstotek temne adsorpcije (%)	Razgradna konstanta ( $s^{-1} \times 10^{-4}$ )
6	13,5	6,70
1`	21,2	5,24
8`	30,8	4,32

#### 4.2.2 Fotokatalitska aktivnost tankih plasti iz sola 397U v pretočnem fotoreaktorju

Tudi pri tankih plasteh iz solov, ki smo jih razvili v laboratoriju, smo primerjali fotokatalitske aktivnosti plasti z različnimi površinskimi gostotami katalizatorja. Sol 397 U je sol, sestavljen iz več posameznih komponent, od katerih ima vsaka svojo funkcijo. Glavna sestavina je Degussa P25, ki prispeva največji fotokatalitski efekt. Ker pa so tanke plasti čiste Degusse neobstoje, smo morali za večjo trdnost imobiliziranih vzorcev pripraviti tudi dodatke. Sol 396W je hidroliziran  $SiO_2$ , ki po odhlapitvi topil služi kot vezivo, ki povezuje med sabo posamezna zrna Degusse. Ker pa se je hidroliziran  $SiO_2$  po daljšem namakanju v vodi začel raztapljati, smo v sol 397U dodali tudi koloidni  $SiO_2$ , ki je prisoten v komercialnem produktu Levasil 200/30 %. Da bi zmanjšali količino uporabljenega sola 396W in posledično količino fotokatalitsko neaktivnega  $SiO_2$  v solu, smo se odločili, da poskušamo del  $SiO_2$  sola zamenjati s fotokatalitsko aktivnim nizkotemperaturnim  $TiO_2$  solom. In to nam je tudi uspelo. Nizkotemperaturni  $TiO_2$  sol tako v končnem solu služi hkrati kot vezivo in hkrati kot fotokatalitsko aktiven katalizator. Etanol služi v solu kot topilo in omogoča, da se sol enakomerno razlije čez

stekleno površino substrata. Pripravljen sol je dober za uporabo nekaj dni po tem, ko med sabo zmešamo vse komponente, potem pa začne gelirati in postane neuporaben. Razvoj tankih plasti pri nizkih temperaturah termične obdelave se je pokazal kot zahteven proces. Predvsem je bil problem pripraviti dovolj debele plasti, ne da bi se le-te luščile. Najpogostejši in najbolj trdovraten problem, ki se je pojavljal, je bil mehanska obstojnost vzorcev. Mehansko obstojnost vzorcev smo poskušali izboljšati z dodajanjem anionskega surfaktanta Brij 56, ki sodi v skupino polietilen glikolnih topil in emulzij, in ki naj bi služil za zmanjševanje napetosti pri rasti tridimenzionalne mreže  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  kompozita, vendar mehanske obstojnosti pri večjem številu tankih plasti nismo dosegli (tanke plasti so se po termični obdelavi pričele luščiti), zato smo to metodo opustili.

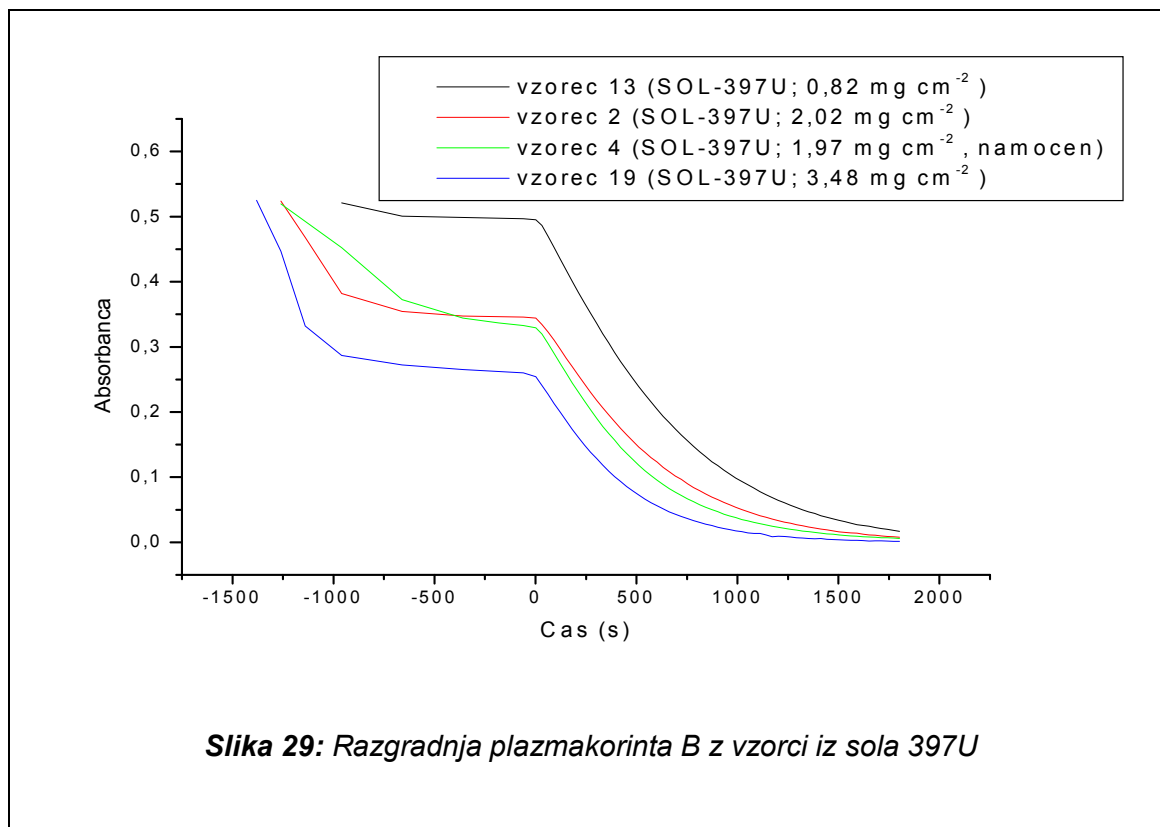
Po drugi strani je bilo potrebno pripraviti dovolj viskozen sol, da je bila nanešena plast dovolj debela. Po vrsti poskusov, kjer smo spreminjali tako razmerja med posameznimi komponentami sola kot tudi same komponente, smo le razvili sol 397U, ki je ustrezal vsem zastavljenim ciljem:

- relativno stabilen sol;
- poceni kemikalije;
- visoka koncentracija fotokatalitsko aktivne Degusse v solu in hkrati čim nižja koncentracija ostalih dodatkov;
- nizka temperatura utrjevanja plasti (pod  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
- debele plasti;
- dovolj trdne plasti, da jih turbulentna voda ne raztaplja;
- obstojnost pripravljenih plasti v vodi najmanj 1 mesec brez nabrekanja, raztapljanja;
- visoka fotokatalitska aktivnost.

Kot je razvidno iz Slike 29, je razgradnja azo barvila plazmakorint B potekala efektivno tudi pri vzorcih iz sola 397U. Pri teh vzorcih je najhitrejša razgradnja pri vzorcu 19, ki je imel tri nanose sol suspenzije. Razlike v sami kinetiki razgradnje pa niso velike. Temno adsorpcijo smo merili toliko časa, dokler na spektrometru nismo več zaznali spremembe koncentracije barvila v raztopini, nato smo pričeli z obsevanjem. Temna adsorpcija je pri posameznih vzorcih potekala različno, največ adsorbiranega barvila pa je bilo pri vzorcu z najvišjo površinsko gosototo  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

Vzorec 4 smo predhodno namočili v deionizirani vodi in ga predhodno obsevali z UVA sijalkami 24 ur, da bi preučili, ali namakanje in predhodno obsevanje vplivata na aktivnost tanke plasti. Izkazalo se je, da ni bilo zaznati nikakršne razlike med vzorcem 4 (namočen, obsevan) in vzorcem 2, oba z enakim številom nanosov.





**Tabela 11: Odstotek temne adsorpcije in vrednosti razgradnih konstant za analizirane vzorce iz sola 397U**

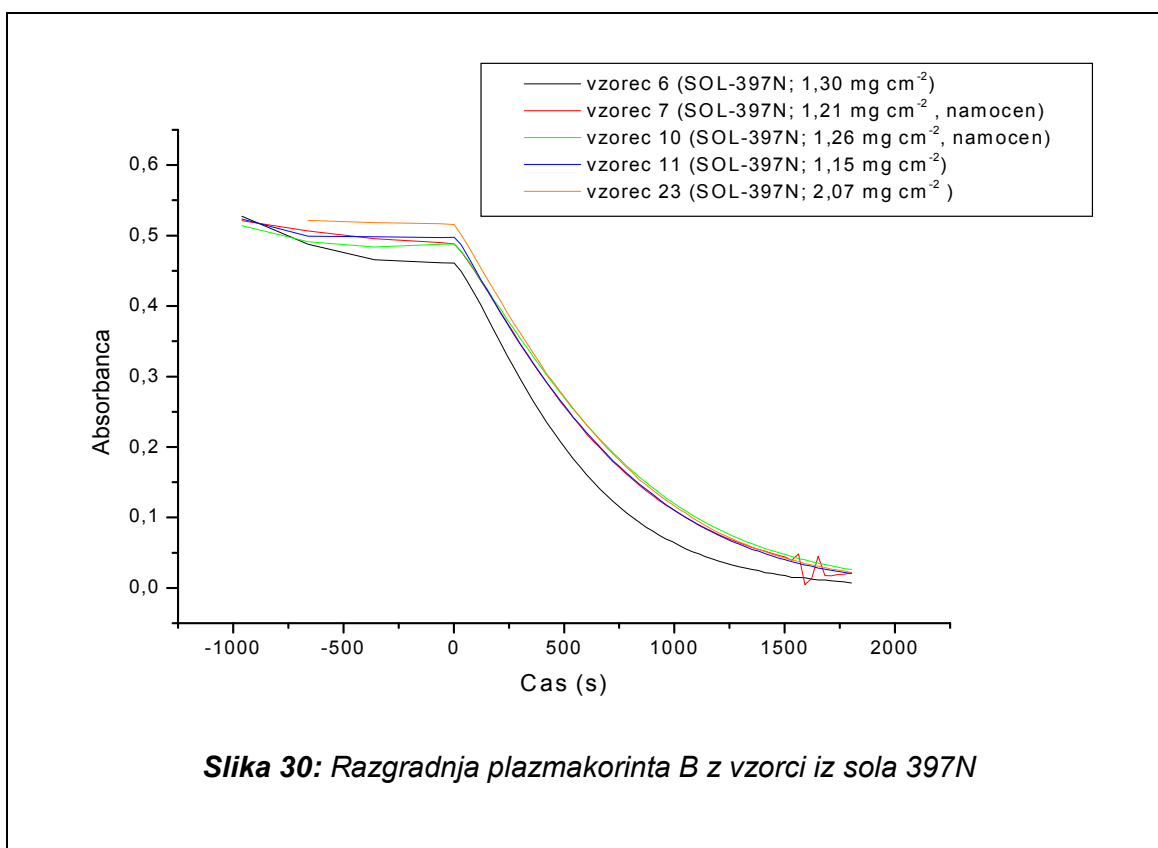
Vzorec	Odstotek temne adsorpcije (%)	Razgradna konstanta ( $s^{-1} \times 10^{-4}$ )
19	51,9	5,03
2	34,6	4,31
4	38,5	4,81
13	5,8	5,49

#### 4.2.3 Fotokatalitska aktivnost tankih plasti iz sola 397N v pretočnem fotoreaktorju

Sol 397N je bil pripravljen analogno kot sol 397U, le da pri tem solu nismo uporabili veziva iz osnovnega  $TiO_2$  sola, ampak smo kot vezivo uporabljali le  $SiO_2$  sole. S tem smo pridobili relativno bolj trdne vzorce kot iz sola 397U, ki pa vsebujejo več  $SiO_2$ . Želeli smo preveriti, kako je s fotokatalitsko aktivnostjo teh vzorcev.

Pokazalo se je, da na fotokatalitsko razgradnjo azo barvila ne vpliva število nanosov, ker so pri vseh vzorcih kinetike razgradnje bile primerljive in niso kazale večjih odstopanj. Tudi vzorci, ki smo jih predhodno obsevali za 24 ur z UVA sijalkami in jih pustili namočene v deionizirani vodi, niso pokazali znatnejših odstopanj.

Pri vzorcih iz sola 397N je zanimivo, da je temna adsorpcija precej nižja kot v primeru tankih plasti iz 397U in kot v primeru tankih plasti iz čiste Degusse.



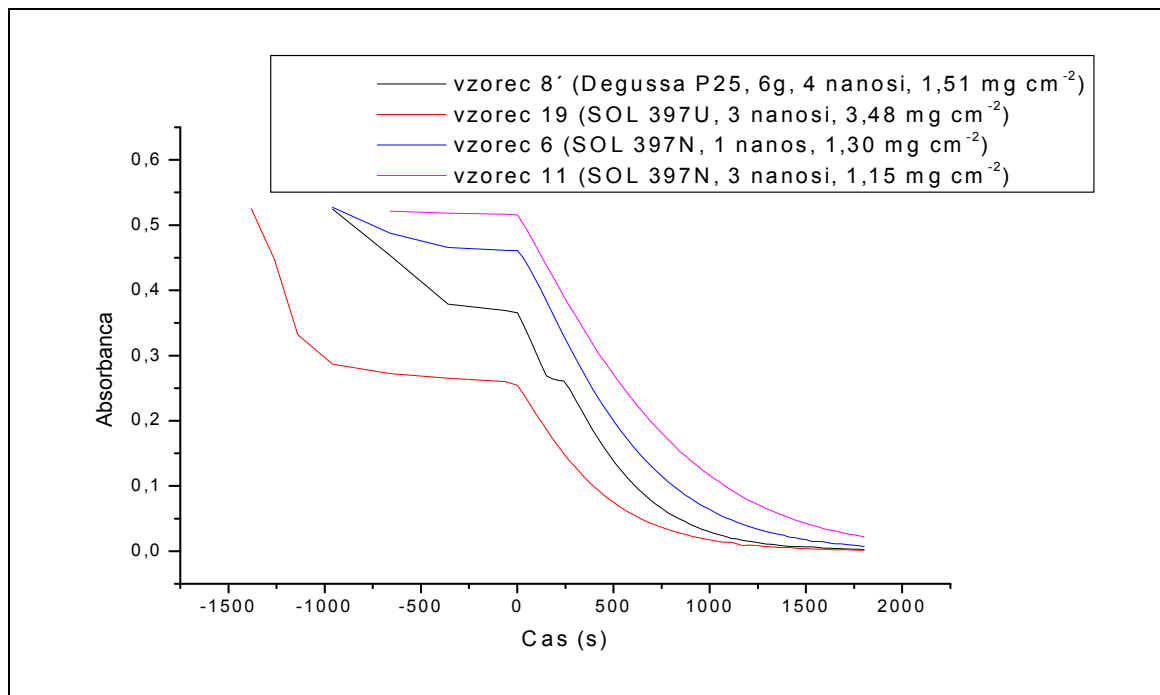
**Tabela 12: Odstotek temne adsorpcije in vrednosti razgradnih konstant za analizirane vzorce iz sola 397N**

Vzorec	Odstotek temne adsorpcije (%)	Razgradna konstanta ( $s^{-1} \times 10^{-4}$ )
23	1,9	5,18
11	5,8	5,17
10	3,9	4,56
7	7,7	4,82
6	11,5	5,64

#### 4.2.4 Primerjava med vzorci Degusse P25, vzorci iz sola 397U in iz sola 397N v pretočnem fotoreaktorju

Kot primerjavo med posameznimi  $TiO_2$  smo si izbrali vzorce s podobno površinsko gostoto  $TiO_2$ , ker se nam je to zdelo najprimernejše. Kot je razvidno iz Slike 31, je pri primerjavi potrebno primerjati najprej del temne adsorpcije, potem pa še del fotokatalitske razgradnje. Daleč najučinkovitejši vzorci za adsorpcijo plazmakorinta B so pri izbranih pogojih vzorci iz sola 397U, kjer pride do adsorpcije polovice molekul Plazmakorinta B na površino katalizatorja. Nasprotno je adsorpcija zelo nizka pri vzorcu iz sola 397N. Ko pa primerjamo samo fotokatalitsko aktivnost, je najhitrejša kinetika razgradnje plazmakorinta B pri vzorcih čiste Degusse, kar smo tudi pričakovali (ni veziva med posameznimi zrni, zato je tudi aktivna površina večja kot v primeru ostali dveh solov). Razlika med posameznimi vzorci pa ni velika, kar pomeni, da kljub

utrjevanju novorazvitih vzorcev nismo izgubili veliko njihove fotokatalitske aktivnosti, kar je bil eden izmed glavnih ciljev diplomske naloge.



**Slika 31:** Primerjava fotokatalitske aktivnosti vzorcev iz različnih suspenzij TiO<sub>2</sub>

**Tabela 13:** Odstotek temne adsorpcije in vrednosti razgradnih konstant posameznih vzorcev različnih suspenzij TiO<sub>2</sub>

Vzorec	Odstotek temne adsorpcije (%)	Razgradna konstanta (s <sup>-1</sup> ×10 <sup>-4</sup> )
8`	30,8	4,32
19	51,9	5,03
11	5,8	5,17
6	11,5	5,64

## 5 ZAKLJUČKI

Diplomska naloga je bila zastavljena tako, da smo v prvem delu ovrednotili fotokatalitsko aktivnost imobiliziranega katalizatorja na vlaknatem nosilcu (Br 1048: 75), pri čemer smo uporabljali fenol kot modelno spojino. Poskusi so se izvajali v pretočnem reaktorju tipa Carberry in pilotnem sistemu.

Pri eksperimentih, opravljenih v fotoreaktorju tipa Carberry in pilotnem sistemu, smo ugotovili, da se je aktivnost imobiliziranega katalizatorja s ponavljajočim številom poskusov zmanjševala. Pri tem nismo dosegli trajnejših izboljšav, če smo celoten sistem spirali po vsakem opravljenem eksperimentu tako z deionizirano kot vodovodno vodo.

V eksperimentih, opravljenih v pilotnem sistemu, smo pri čiščenju sistema uporabljali vodno raztopino dušikove(V) kisline ter pri vsakem posamičnem poskusu pustili sistem delovati dalj časa tudi po zadnjem jemanju vzorca (izpostavljen je bil UVA sijalkam), vendar tudi ta metoda ni prinesla trajnejših izboljšav aktivnosti imobiliziranega katalizatorja.

Glavni razlog je prenizka fotokatalitska aktivnost komercialnega katalizatorja. Zato smo se odločili za razvoj lastnih solov, iz katerih smo pripravili imobilizirane tanke plasti  $\text{TiO}_2$  in  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Fotokatalitsko aktivnost posameznih vzorcev tankih plasti smo merili v pretočnem fotoreaktorju.

Poskusi, ki smo jih opravili v pretočnem fotoreaktorju, so pokazali, katera izmed suspenzij  $\text{TiO}_2$  je fotokatalitsko najbolj aktivna, tanke plasti, ki smo jih pri tem nanašali, pa niso smele biti termično obdelane pri visoki temperaturi. Poskusi so pokazali, da so vzorci iz sola 397U fotokatalitsko aktivnejši kot vzorci iz sola 397N. Tako aktivnost enih kot drugih pa se ne razlikuje veliko od aktivnosti tankih plasti iz čiste Degusse P25, ki smo jo uporabili kot standard, kar je za nas vzpodbuden rezultat. Tako vzorci iz sola 397U in sola 397N so mehansko dovolj obstojni, da jih lahko uporabljamo v fotokatalitskih reaktorjih dalj časa. Za razliko od teh vzorcev so bile tanke plasti čiste Degusse P25 zelo občutljive pri mehanskih obremenitvah. To je eden izmed glavnih razlogov, zaradi katerega bi težko aplicirali tanke plasti, prevlečene s  $\text{TiO}_2$  brez veziva, v fotokatalitske reaktorje za čiščenje vode.

Onesnaževanje okolja je pereč problem, ki ga ne smemo zanemarjati, ker ima velik vpliv na naše vsakdanje življenje. Odstranjevanje onesnaževal pomeni porabo energije, ki posledično povečuje emisije  $\text{CO}_2$ , ki prispeva h globalnemu segrevanju. Ena izmed rešitev je tudi uporaba kemičnih polprevodnikov, ki vpeljuje pojem okoljske harmonije (uporaba za okolje neškodljivih oksidantov, izkoriščanje sončne energije pri katalizi). Ker ima pri teh procesih prednostno vlogo  $\text{TiO}_2$ , je potrebno razširiti raziskave, ki ne temeljijo na osnovni uporabi v laboratorijih, temveč se osredotočajo na komercialno uporabne produkte.

Ker so stroški uporabe naprednih oksidacijskih metod za čiščenje odpadnih vod visoki, je njihova aplikacija trenutno cenovno neopravičljiva. Vendar z razvojem novih tehnologij, ki bodo dosegale boljše rezultate pri čiščenju vod, zraka, bodo nadomestile že obstoječe, ki za delovanje uporabljajo agresivne kemikalije in dodatno prispevajo k onesnaževanju okolja. Učinkovitejši imobilizirani fotokatalitski katalizatorji bodo mogoče v prihodnosti omogočili kontinuirani tok obdelave vode.

## 6 VIRI

- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53: 51–59
- Arslan I., Blacioglu I. A. 2001. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C versus TiO<sub>2</sub>/UV-A treatment for reactive dye wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76: 53–60
- Baird C. 1999. *Environmental Chemistry*. 1st edition. New York, W. H. Freeman and Company: 555 str.
- Blanco I., Avila P., Bahamonde A., Alvarez E., Sanchez B., and Romero M. 1996. Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst. *Catalysis Today*, 29: 437–442
- Brinker C. J., Scherer G. W. 1989. *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. Elsevier Science: 2–59
- Carp O., Huisman C. L., Reller A. 2004. Induced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33–177
- Council Directive 96/61/EC. Concerning integrated pollution prevention and control 1996. <http://eper-prtr.kvvm.hu/docs/96L0061.pdf>
- Crittenden J. C., Liu J., Hand D. W., and Perram D. L. 1997. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*, 31, 3: 429–438
- Černigoj U. 2007. Photodegradation of organic pollutants in aqueous solutions catalyzed by immobilized titanium dioxide: novel routes towards higher efficiency. Dissertation.
- Černigoj U. 2005. Povzetki določenih poglavij iz knjige »Sakka S. 2005. Sol-gel science and technology: Processing, characterization and applications, Vol. I: Sol-gel processing. Kluwer Academic Publishers, strani: 41 – 49, 77 – 115, 348 – 360; Vol. III: Applications of sol-gel technology. Kluwer Academic Publishers, strani: 355 – 397«. Seminarska naloga. Podiplomski študij Fakultete za znanosti o okolju. Univerza v Novi Gorici. 2005
- deLasa H., Serano B., Salaiques M. 2005. *Photocatalytic reaction engineering*, Springer Science Business Media, LLC, New York, USA, 17–27
- Devipriya S., Yesodharan S. 2005. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86: 309–348
- Direktiva 2000/60/EC. Uradni list Evropskih skupnosti 2000. Direktiva Evropskega parlamenta in sveta o odločitvi okvira za ukrepe Skupnosti na področju vodne politike 2000. 5: 275 str.

- Directiva 91/271/EGS. Uradni list Evropskih skupnosti 1991. Direktiva sveta o čiščenju komunalne odpadne vode 1991. 2: 32 str.
- Directiva 67/548/EGS. Uradni list Evropskih skupnosti 1967. Direktiva sveta o približevanju zakonov in drugih predpisov v zvezi z razvrščanjem, pakiranjem in označevanjem nevarnih snovi 1967. 196 str.
- Gogate P. R., Pandit A. B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advanced Environmental Research*, 8: 553–597
- Hammer M. J., Hammer M. J. Jr. 1996. *Water and Wastewater Technology*. 3rd edition. New Jersey, Prentice-Hall Inc.: 519 str.
- Herrmann J. M. 2004. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53: 115–129
- Hoigne J. 1998. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. *The handbook of environmental chemistry 5, Part C*. Hutzinger O. Berlin, Springer-Verlag: 84–141
- Joss A., Zabczynski S., Göbel A., Hoffmann B., Löffler D., McArdell C. S., Ternes T. A., Thomsen A., Siegrist H. 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, 40:1686–1696
- Kete M. 2008. Razvoj pilotnega sistema za čiščenje odpadne vode na principu TiO<sub>2</sub> fotokatalize. Diplomsko naloga
- Legrini O., Oliveros E., Braun M. 1993. Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews*, 93: 671–698
- Linsebigler A. L., Guangquan L., and Yates (Jr), T. J. 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms and selected results. *Chemical Reviews*, 95: 735–758
- Litter M. I. 2003. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. V: *Environmental photochemistry. Part II*. Boule P., Bahnemann D.W., Robertson P. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag: 325–366
- López C. R., Gutarra E. A., Litter M. 2002. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, 48: 393–399
- Lu CH. and Wu WH. 2004. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films prepared via a high-pressure crystallization process. *Material Science and Engineering*, B 1: 42–45
- Malato S., Blanco J., Herrmann J. M. 1999. Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catalysis Today*, 54: 191–201
- Malato S. 2004. Photocatalytic reactors for the treatment of liquid wastewater in the presence of solar irradiation. *Thessalonica*

- Moseley P. T. 1987. Solid state gas sensors. *Measurement Science and technology*, 8: 223–237
- Murray C. A., Parsons S. A. 2003. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*, 54: 1017–1023
- Neyens E., Baeyens J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, B98: 33–50
- Oppenländer T. 2003. *Photochemical purification of water and air*, Viley-VCH, Verlag, 368
- Pruden L., Ollis D. F. 1983. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, 82: 404–417
- Ray M. B. 2003. Photodegradation of the volatile organic compounds in the gas phase. A review, *Developments in Chemical Engineering Mineral Processing*, 8: 405–439
- 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. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 367–423
- Roš M. 2001. *Biološko čiščenje odpadne vode*. 1 natis. Ljubljana, GV založba: 243 str.
- Scott J. P., Ollis D. F. 1995. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress*, 14: 88–103
- Šauta Ogorevc J., Lavrenčič Štangar U., Bukovec P. 2008. Enhancement of photocatalytic activity of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films with P25. *Acta Chimica Slovenica*, 55: 889–896
- Tanaka K., Capule M. F. V., Hisanaga T. 1991. Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*, 187: 73–76
- Vigneswaren S., Visvanathan C. 1995. *Water Treatment Processes: Simple Options*. 1st edition. Boca Raton, CRC Press Inc.: 215 str.
- Zhou L., Yan S., Tian B., Zhang J., Anpo M. 2006. Preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> film with high photocatalytic activity on PET substrate. *Materials Letters*, 60: 396–399
- Watanabe T., Hashimoto K., Fujishima A. 1997. *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications*. 1st edition. Tokyo, BKC Inc. : 167 str.
- Wyness P., Klausner J. R, and Goswami D. Y. 1994. Performance of non concentrating solar photocatalytic oxidation reactors. Shallow pond configuration. *Solar Energy Engineering*, 116: 8–13

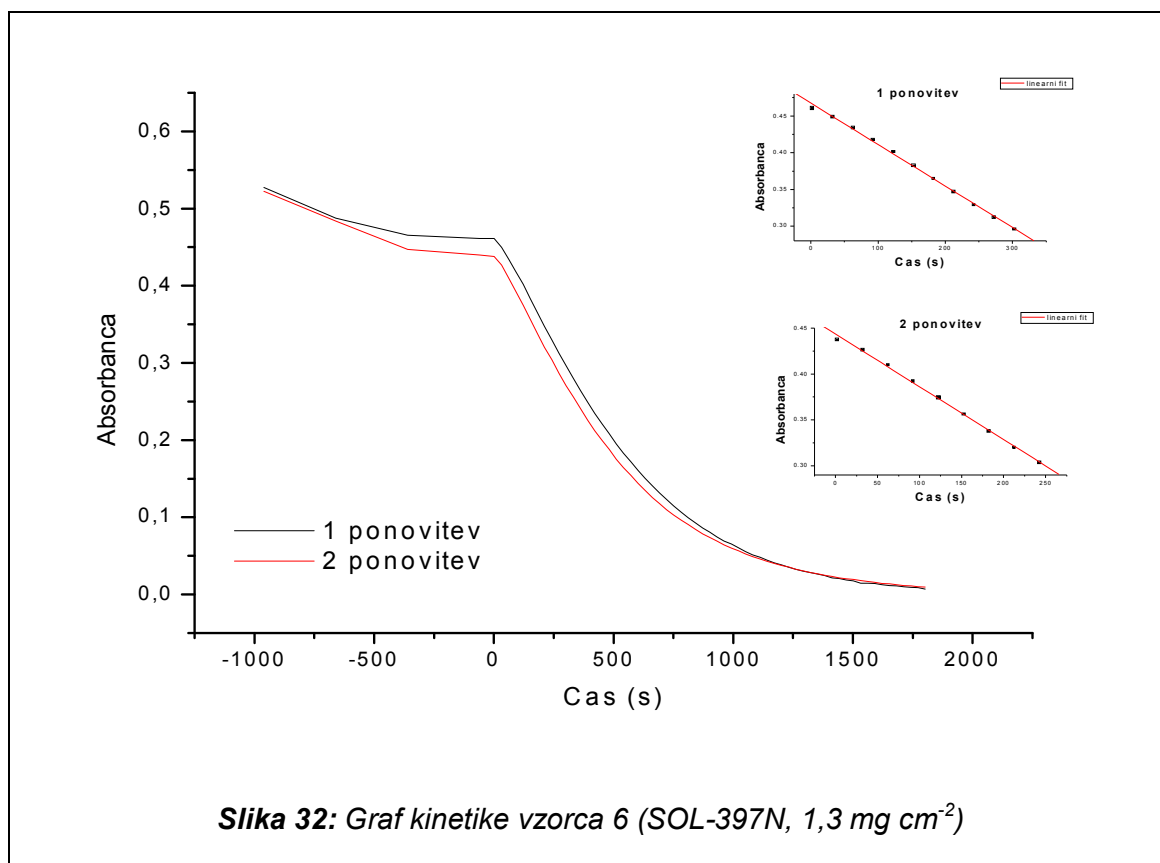
- Yonggang S., Liping L., Yao X., Dong W. and Yuhan S. 2008. Low-temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via a modified sol-gel route. *Optical Materials*, 8: 1310–1315
- Yoshiya K., Shin-ya M., Hiroshi K., Bunsho O. 2002. Design, preparation and characterization of highly active metal oxide photocatalysts. V: *Photocatalysis: science and technology*. Kaneko M., Okura I. Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag: 29–49
- Young J. Y., Jin S. C., Sunwook K., Sung H. H. and Eui J. K. 2004. Low temperature coating of sol-gel anatase thin films. *Materials Letters*, 58: 3703–3706

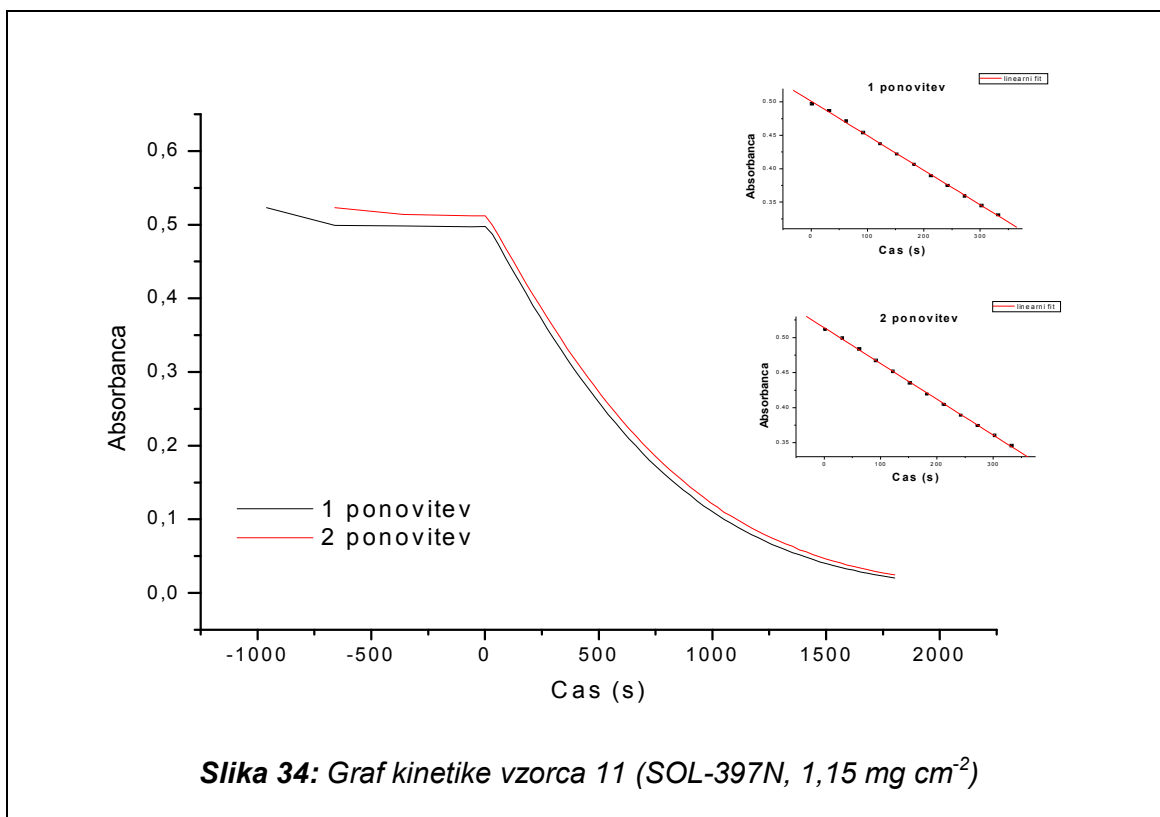
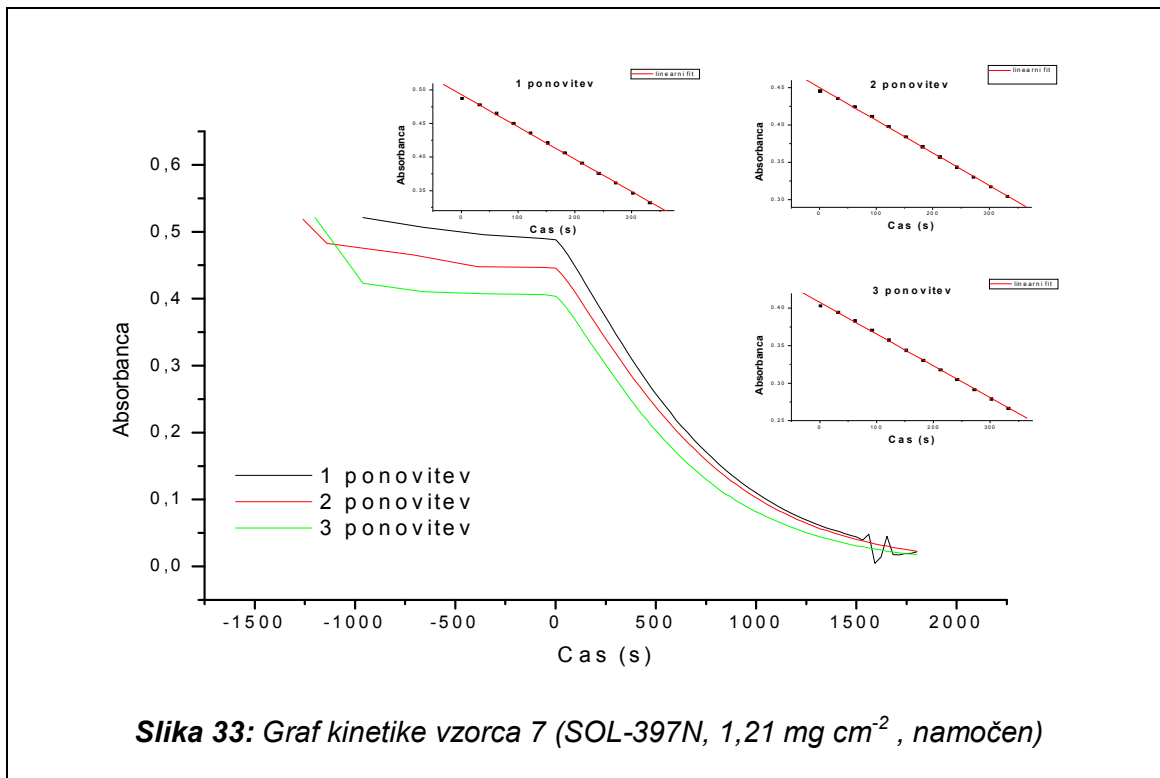


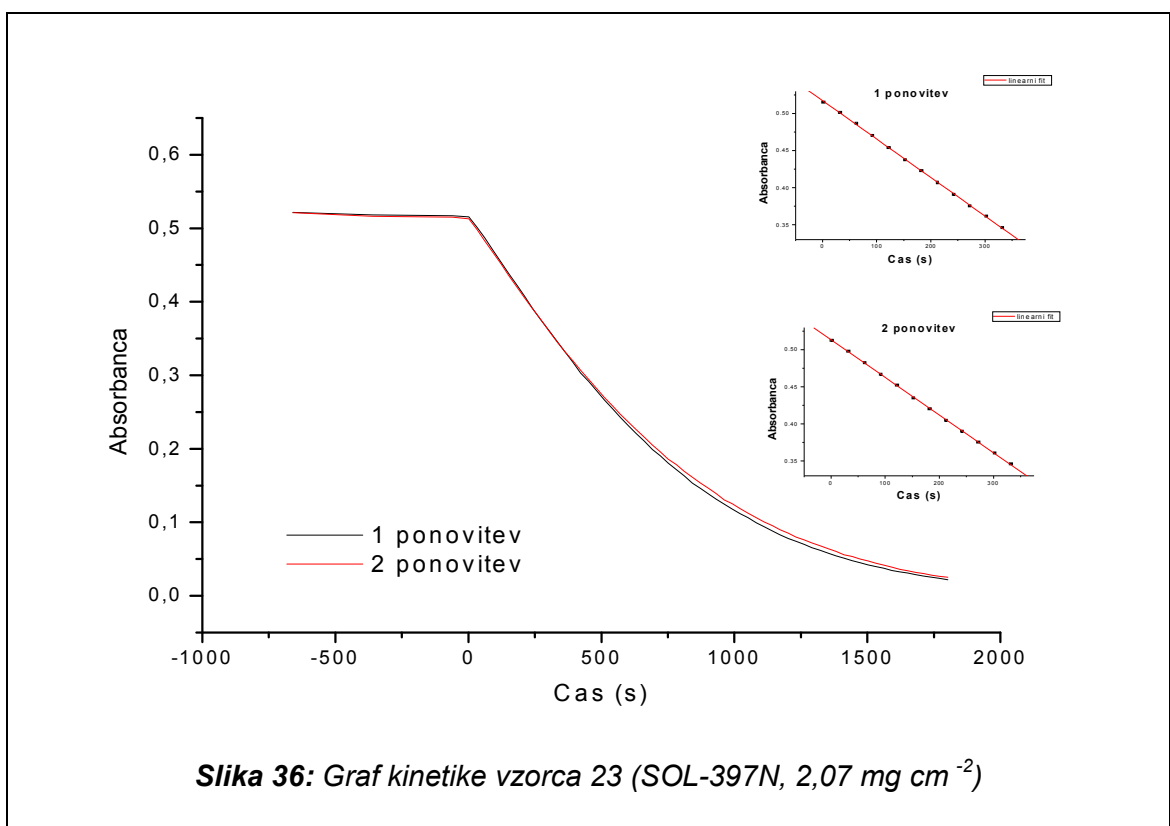
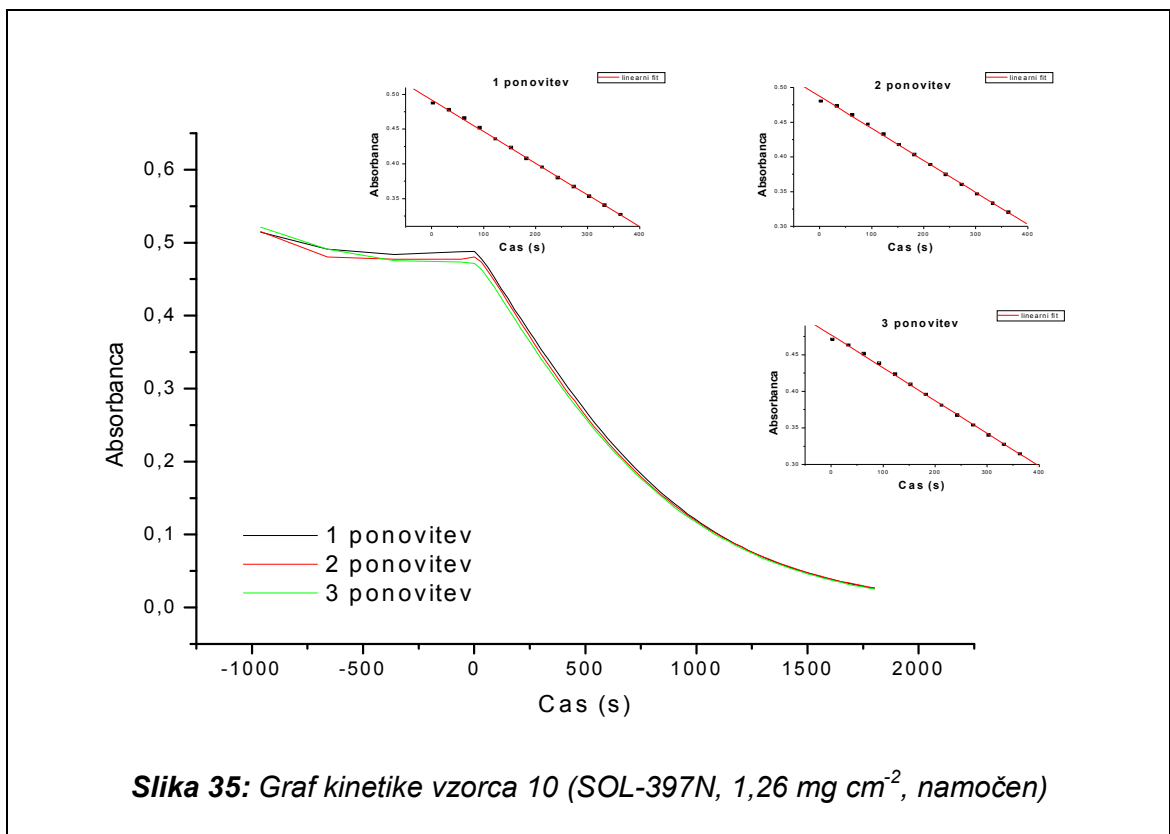
## 7 PRILOGE

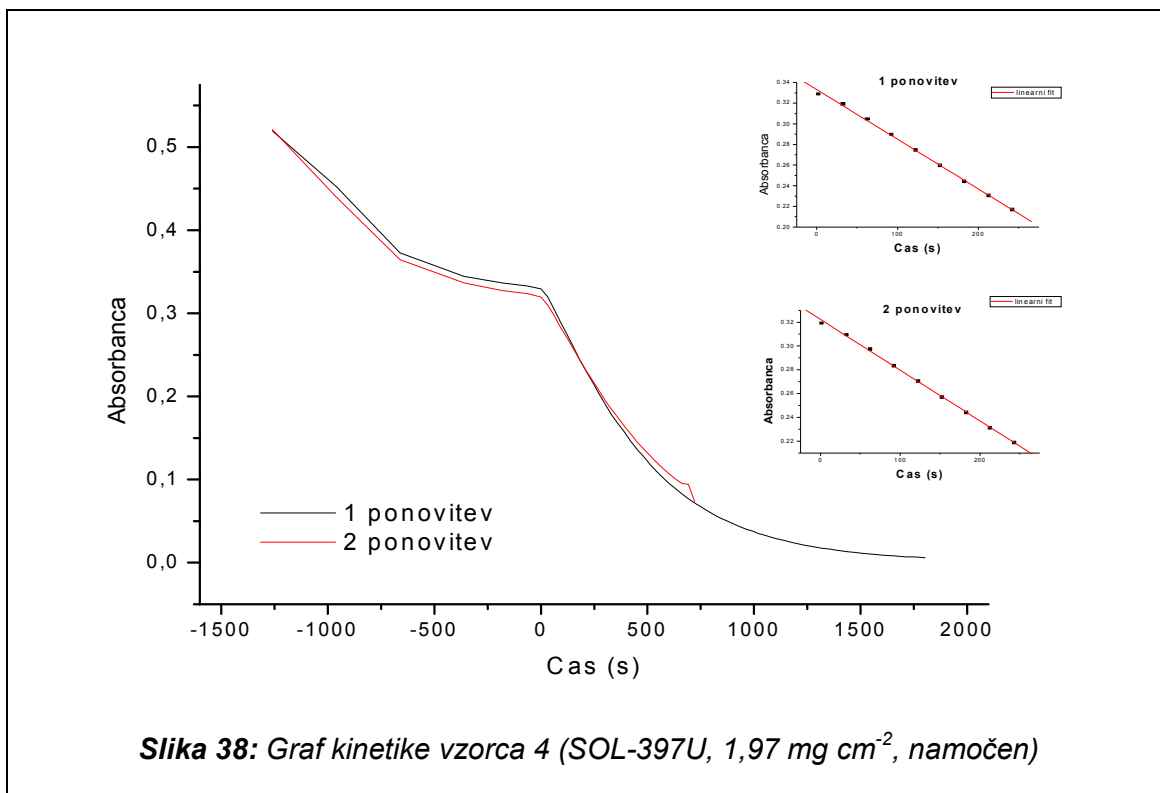
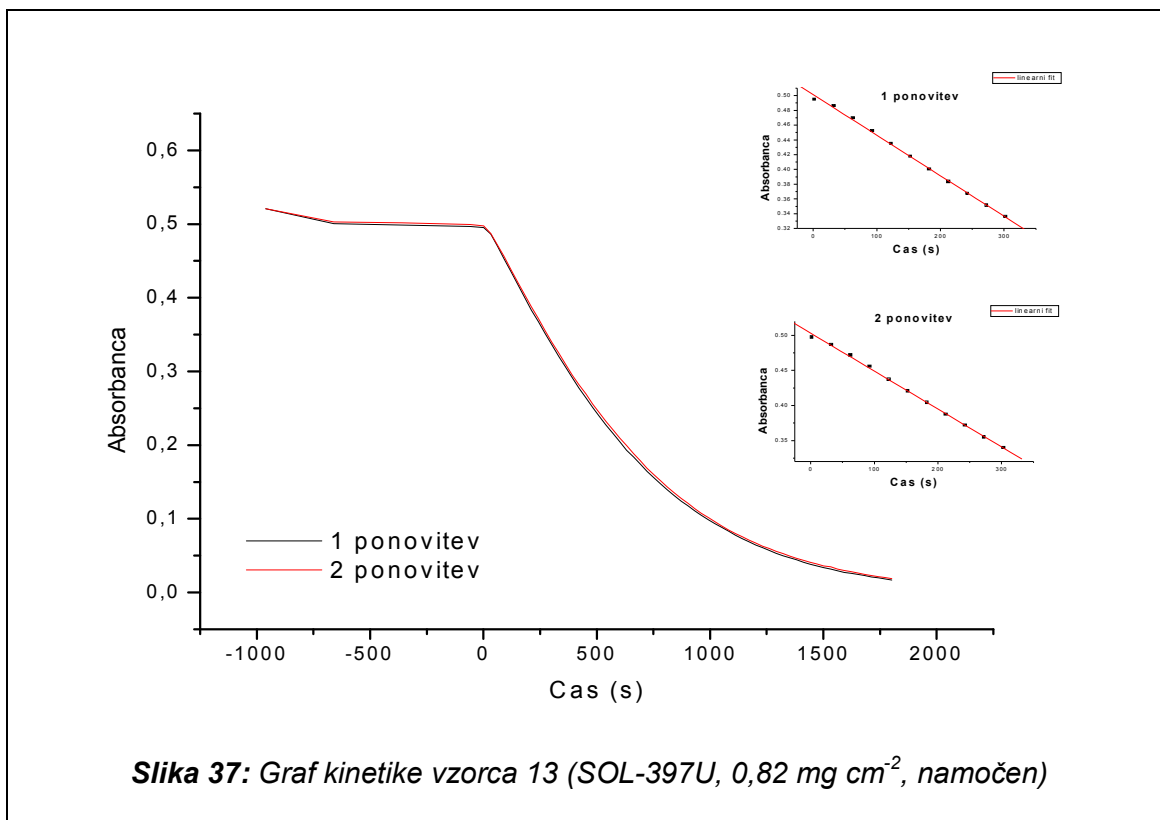
### Priloga A

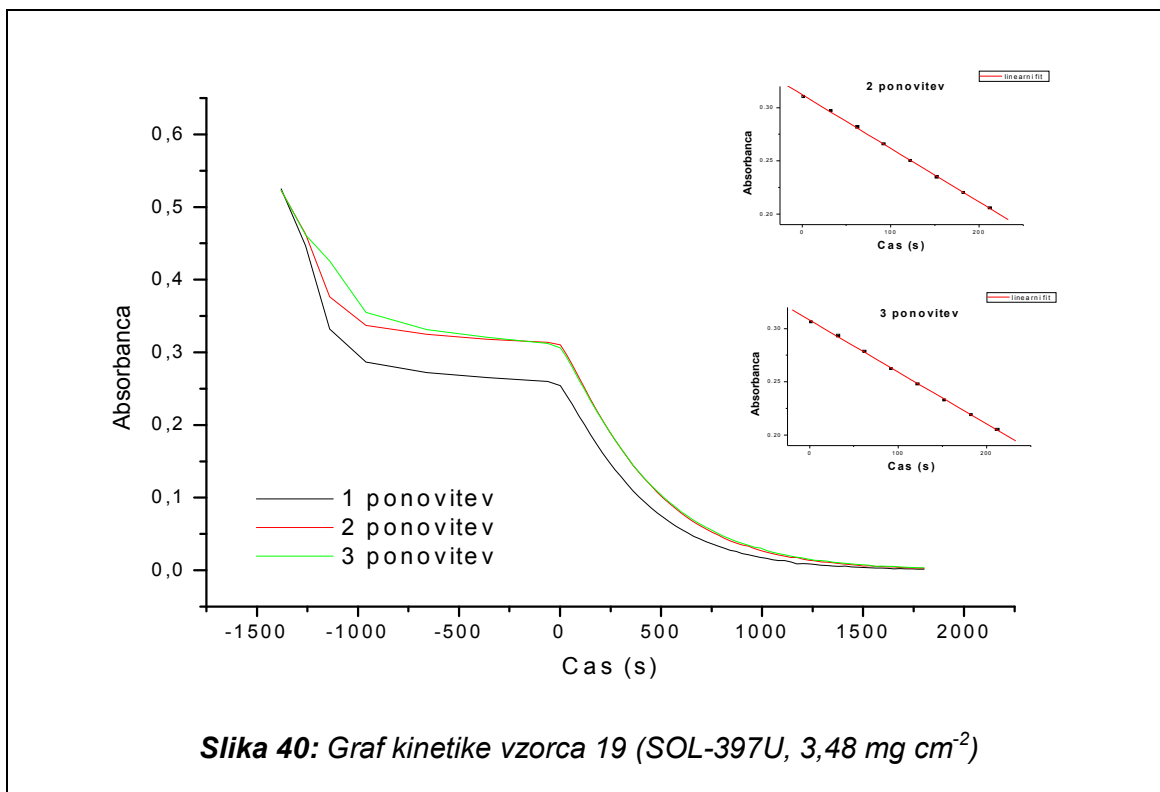
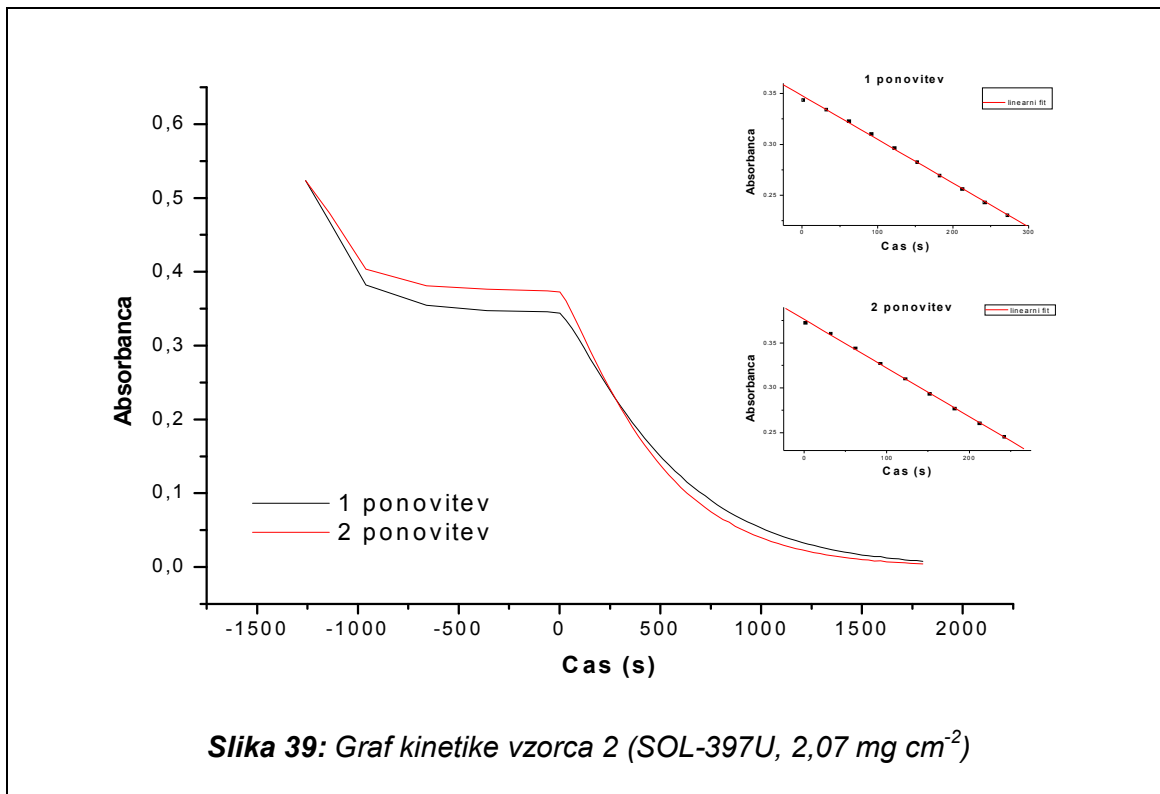
#### Grafi kinetik posameznih vzorcev

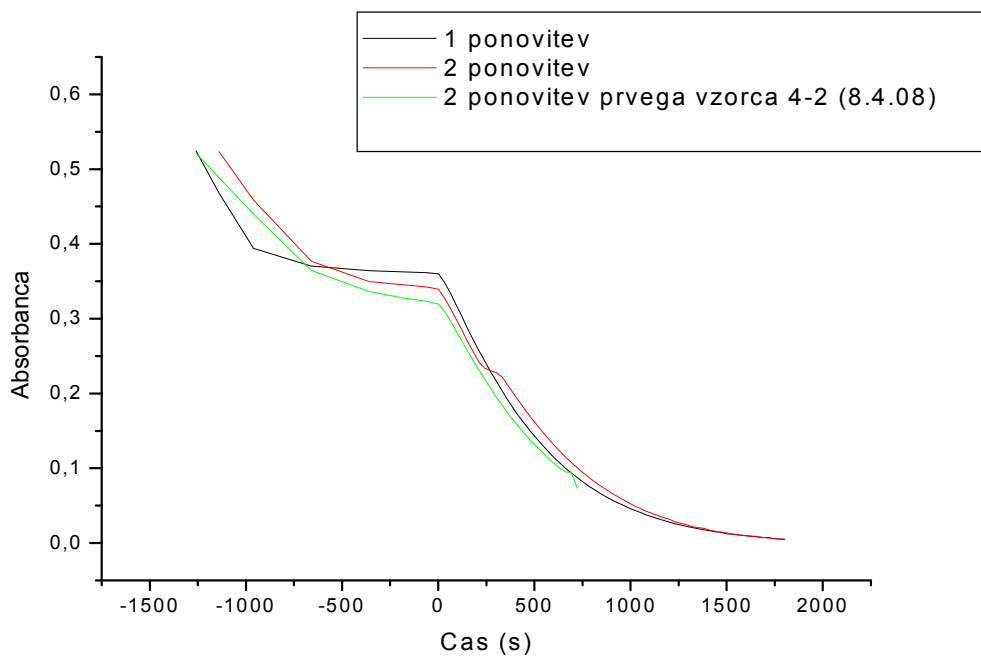




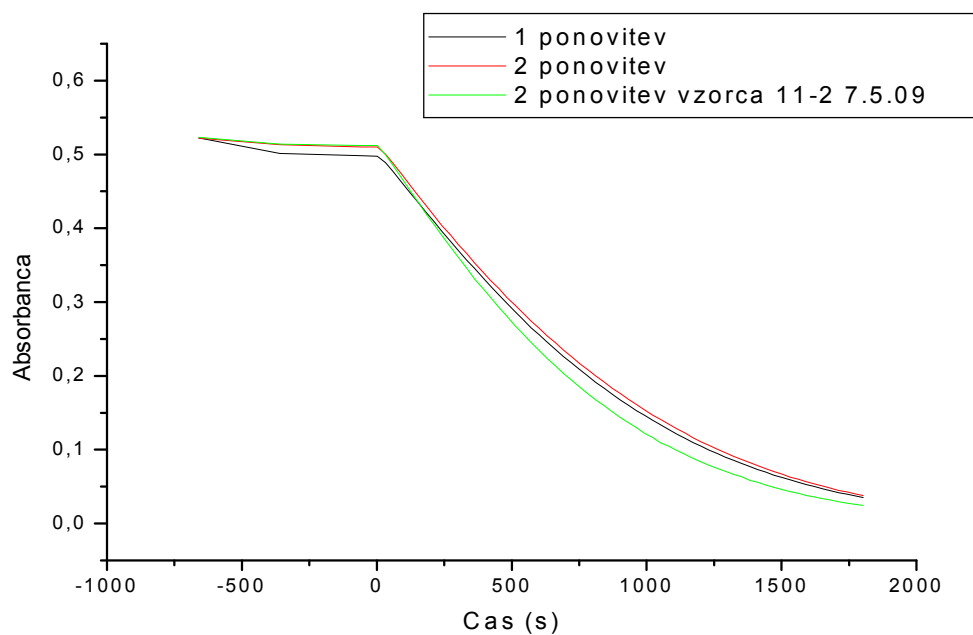








**Slika 41:** Graf kinetike vzorca 4 (SOL-397U,  $1,97 \text{ mg cm}^{-2}$ , namočen) z zamenjavo predfiltra 335 nm, z zeleno črto je prikazana kinetika enakega vzorca s starim predfiltrom



**Slika 42:** Graf kinetike vzorca 11 (SOL-397N,  $1,15 \text{ mg cm}^{-2}$ ) z zamenjavo predfiltra 335 nm, z zeleno črto je prikazana kinetika enakega vzorca s starim predfiltrom

## Priloga B

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 C

Št.	Številka CAS	Številka EU	Ime parametra*	Opredelevitev parametra
1	15972-60-8	240-110-8	alaklor	PS
2	120-12-7	204-371-1	antracen	PNS
3	1912-24-9	217-617-8	atrazin	PS
4	71-43-2	200-753-7	benzen	PS
5	se ne uporablja 32534-81-9	se ne uporablja se ne uporablja	bromirani difenileter** pentabromodifenileter (sorodne snovi 28, 47, 99, 100, 153 in 154)*	PNS***
6	7440-43-9	231-152-8	kadmij in njegove spojine <sup>5</sup>	PNS
6a	56-23-5		ogljikov tetraklorid	DO
7	85535-84-8	287-476-5	kloroalkani, C <sub>10-13</sub> **	PNS
8	470-90-6	207-432-0	klorofenvinofos	PS
9	2921-88-2	220-864-4	klorpirifos (klorpirifos-etil)	PS
9a	309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6		ciklodienski pesticidi aldrin dieldrin endrin izodrin	DO DO DO DO DO
9b	se ne uporablja 50-29-3		vsota DDT para-para-DDT	DO DO
10	107-06-2	203-458-1	1,2-dikloroetan	PS
11	75-09-2	200-838-9	diklorometan	PS
12	117-81-7	2-04-211-0	di(2-etilheksil)ftalat (DEHP)	PS
13	330-54-1	206-354-4	diuron	PS
14	115-29-7	204-079-4	endosulfan	PNS
15	206-44-0	205-912-4	fluoranten****	PS
16	118-74-1	204-273-9	heksaklorobenzen	PNS
17	87-68-3	201-765-5	heksaklorobutadien	PNS
18	608-73-1	210-158-9	heksaklorocikloheksan	PNS
19	34123-59-6	251-835-4	izoproturon	PS
20	7439-92-1	231-100-4	svinec in njegove spojine	PS
21	7439-97-6	231-106-7	živo srebro in njegove spojine <sup>5</sup>	PNS
22	91-20-3	202-049-5	naftalen	PS
23	7440-02-0	231-111-14	nikelj in njegove spojine	PS
24	25154-52-3 104-40-5	246-672-0 203-199-4	nonilfenol (4-nonilfenol)*	PNS PNS
25	1806-26-4	217-302-5	oktilfenol	PS
	140-66-9	se ne uporablja	(4-(1,1',3,3'-tetrametilbutil)fenol)*	PS



Št.	Številka CAS	Številka EU	Ime parametra*	Oprelitev parametra
26	608-93-5	210-172-5	pentaklorobenzen	PNS
27	87-86-5	231-152-8	pentaklorofenol	PS
28	se ne uporablja 50-32-8 205-99-2 191-24-2 207-08-9 193-39-5	se ne uporablja 200-028-5 205-911-9 205-883-8 205-916-6 205-893-2	poliaromatski ogljikovodiki (benzo(a)piren) (benzo(b)fluoranten) (benzo(g,h,i)perilen) (benzo(k)fluoranten) (indeno(1,2,3-cd)piren)	PNS PNS PNS PNS PNS PNS
29	122-34-9	204-535-2	Simazin	PS
29a	127-18-4		tetrakloroetilen	DO
29b	79-01-6		trikloroetilen	DO
30	se ne uporablja 36643-28-4	se ne uporablja se ne uporablja	tributilkositrove spojine tributilkositrov kation	PNS PNS
31	12002-48-1	234-413-4	triklorobenzeni	PS
32	67-66-3	200-663-8	triklorometan	PS
33	1582-09-8	216-428-8	trifluralin	PS

PS – prednostna snov

PNS – prednostna nevarna snov

DO – drugo onesnaževalo

<sup>S</sup> Parameter kemijskega stanja, ki ga je treba zaradi ugotavljanja trendov analizirati v sedimentu.

\* Pri skupinah snovi so kot indikativni parametri naštetih posamezni tipični predstavniki (v oklepajih in brez številke).

\*\* Te skupine snovi običajno zajemajo veliko posameznih spojin. Trenutno ni mogoče dati primernih indikativnih parametrov.

\*\*\* Samo pentabromobifenileter (številka CAS 32534-81-9).

\*\*\*\* Fluoranten je na seznamu kot indikator drugih, nevarnejših poliaromatskih ogljikovodikov.