

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

TEHNOLOŠKA PRIMJENA SUNČEVA ZRAČENJA
ZA RAZGRADNJU ORGANSKIH TVARI POVRŠINSKIH VODA

MAGISTARSKI RAD

DAVOR LJUBAS

ZAGREB, 2000.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK: 628.13 : 628.16

549.514.6

551.521

Ključne riječi: organske tvari, Sunčevo zračenje, ultraljubičasto zračenje, titan(IV) oksid, fotokataliza, obrada voda, oksidacija

Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI

Znanstveno polje: Strojarsvo

Institucija u kojoj je rad izrađen: Fakultet strojarstva i brodogradnje

Mentor rada: Prof.dr.sc. Nikola Ružinski

Broj stranica: 111

Broj slika: 127

Broj tablica: 6

Broj korištenih bibliografskih jedinica: 112

Datum obrane: 22.11.2000.

Povjerenstvo:

Prof.dr.sc. Ivan Galaso

Prof.dr.sc. Nikola Ružinski

Prof.dr.sc. Stanko Uršić

Institucija u kojoj je rad pohranjen: Fakultet strojarstva i brodogradnje



Zagreb, 2000-09-01

Zadatak za magistarski rad

Kandidat: *Davor LJubas, dipl. ing. strojarstva*

Naslov zadatka: **Tehnološka primjena Sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda**

Sadržaj zadatka:

Mnoge površinske vode koje služe kao izvor pitke vode su onečišćene organskim tvarima koje zbog svoje kompleksnosti kako u strukturi tako i u mogućnostima vezivanja i apsorbiranja drugih štetnih sastojaka predstavljaju veliki problem u tehnologiji pripreme pitke vode. Jedan od najvećih problema vezan uz njih je dezinfekcija vode prije razvoda potrošačima, koja se najčešće provodi klorom ili klor(II) oksidom i prilikom čega u vodama koje imaju povišeni sadržaj organskih tvari nastaju novi produkti, najčešće karcinogenih svojstava. Kako se organske tvari teško uklanjaju iz vode, o čemu su rađena brojna istraživanja, potrebno je tražiti rješenja kako bi se njihov sadržaj na izlasku iz postrojenja za pripremu pitke vode mogao svesti na najmanju moguću mjeru. Ovim zadatkom treba istražiti mogućnosti tehnološkog procesa primjene Sunčeva zračenja na primarno sniženje sadržaja organskih tvari u površinskim sirovim vodama.

Zadatak treba sadržavati:

1. Ocjenu postojećih i afirmiranih tehnoloških procesa za razgradnju i uklanjanje organskih tvari iz vode te analizu dosadašnjih rezultata primjene Sunčeva zračenja u tim procesima;
2. Razradu laboratorijskih ispitivanja i definiranje eksperimentalnog uređaja;
3. Rezultate dobivene eksperimentiranjem s konkretnim uzorcima jezerske vode uz praćenje intenziteta Sunčeva zračenja i njihovo objašnjenje;
4. Prijedlog primjene mogućeg tehnološkog postupka u obradi površinskih voda koristeći podatke dobivene eksperimentalnim ispitivanjima.

Zadatak zadan: *17. 09. 2000.*

Rad predan:

Mentor:

Prof. dr. sc. Nikola Ružinski



Predsjednik Odbora za
poslijediplomske studije.

Prof. dr. sc. Božo Vranješ

Voditelj smjera:

Prof. dr. sc. Nikola Šerman

Zahvaljujem svima koji su mi pomogli, pružali podršku i davali savjete kako bi ovaj rad postigao sadašnji oblik.

Najveću pomoć i podršku dobio sam od mojih najmilijih – supruge Goge i sina Marka. Neizmjerno im zahvaljujem i samo njima posvećujem ovaj rad.

SADRŽAJ

SAŽETAK/SUMMARY

PREDGOVOR.....	1
1 UVOD	2
2 TEORIJSKA OSNOVA.....	4
2.1 ORGANSKE TVARI U VODI.....	4
2.1.1 Prirodne organske tvari – POT.....	4
2.1.2 Huminske tvari	5
2.1.3 Kvantifikacija POT-a u prirodnim vodama	6
2.1.4 POT u površinskim vodama	8
2.2 UNAPRIJEĐENI OKSIDACIJSKI PROCESI – UOP	10
2.2.1 Ultraljubičasto (UV) zračenje.....	10
2.2.2 Izvori UV zračenja	11
2.2.3 Odvijanje UOP procesa s UV zračenjem.....	12
2.2.4 Produkti UOP procesa.....	13
2.3 HETEROGENI FOTOKATALITIČKI PROCESI	15
2.4 TITANOV DIOKSID TiO ₂ KAO FOTOKATALIZATOR U OBRADI VODA	17
2.5 PRIMJENA SUNČEVA ZRAČENJA U RAZGRADNJI PRIRODNIH ORGANSKIH TVARI	21
2.5.1 Sunčevo zračenje.....	21
2.5.2 Sunčevo zračenje i razgradnja POT-a.....	22
2.6 PREGLED TEHNOLOŠKIH POSTUPAKA ZA UKLANJANJE POT-A IZ PRIRODNIH VODA	23
2.6.1 Klasični postupci za smanjenje sadržaja POT-a.....	23
2.6.2 Novi postupci – UOP.....	26
2.6.3 Usporedba postojećih tehnoloških postupaka.....	26
3 EKSPERIMENTALNI DIO.....	28
3.1 OPIS EKSPERIMENTALNOG RADA.....	28
3.2 OPIS EKSPERIMENTALNIH UREĐAJA I METODA.....	30
3.2.1 Opis eksperimentalnog sustava.....	30
3.2.2 Fotokatalitički reaktor.....	32
3.2.3 Parametri praćenja odvijanja eksperimenata.....	34
3.3 PREDMET EKSPERIMENTALNOG RADA	38

4	REZULTATI	39
4.1	EKSPERIMENTI U SUSTAVU S DJELOVANJEM SUNČEVA ZRAČENJA NA UZORKE	39
4.2	EKSPERIMENTI U SUSTAVU BEZ DJELOVANJA SUNČEVA ZRAČENJA NA UZORKE	89
4.3	DODATNA ISPITIVANJA	91
4.3.1	<i>Ispitivanje utjecaja jakosti Sunčeva zračenja na fotokatalitički proces</i>	<i>91</i>
4.3.2	<i>Ispitivanje djelotvornosti TiO₂ u produženom pokusu</i>	<i>92</i>
4.3.3	<i>Ispitivanje mogućnosti ponovnog korištenja fotokatalizatora u eksperimentu</i>	<i>93</i>
4.3.4	<i>Ispitivanje brzine taloženja čestica različitih kristalnih oblika TiO₂.....</i>	<i>95</i>
4.3.5	<i>Utjecaj pH vrijednosti na boju uzoraka</i>	<i>97</i>
4.3.6	<i>Transmitancija TiO₂ bez filtracije.....</i>	<i>98</i>
4.3.7	<i>Snimanje spektra zračenja kroz stijenke reaktora.....</i>	<i>99</i>
5	RASPRAVA.....	100
5.1	POKUSI S UZORCIMA IZLOŽENIM SUNČEVU ZRAČENJU.....	100
5.1.1	<i>Pokusi obavljeni u Zagrebu.....</i>	<i>100</i>
5.1.2	<i>Procjena Sunčeva zračenja za područje otoka Krka i procjena rezultata eksperimenata.....</i>	<i>103</i>
5.2	POKUSI NA UZORCIMA ZAKLONJENIM OD SUNČEVA ZRAČENJA	104
5.3	REZULTATI DODATNIH POKUSA	105
5.3.1	<i>Ponovno korištenje TiO₂ u eksperimentu</i>	<i>105</i>
5.3.2	<i>Apsorbancija i transmitancija nefiltriranih uzoraka</i>	<i>105</i>
5.3.3	<i>Utjecaj zasjenjenja zračenja uzorka zbog apsorbancije stijenki reaktora.....</i>	<i>105</i>
5.4	PROCIJENE TROŠKA PO OBRADENOJ KOLIČINI VODE	106
5.5	PRIJEDLOG UKLJUČENJA FOTOKATALITIČKE OBRADU U POSTOJEĆI TEHNOLOŠKI POSTUPAK	107
5.6	DOPRINOS AUTORA	108
5.7	PRIJEDLOG DALJNJIH ISPITIVANJA	109
6	ZAKLJUČAK.....	110

POPIS OZNAKA

POPIS LITERATURE

KRATKA BIOGRAFIJA / SHORT BIOGRAPHY

SAŽETAK

Tema ovog rada je utvrđivanje mogućnosti primjene relativno nove skupine procesa u tehnologiji obrade voda – Unaprijeđenih Oksidacijskih Procesa (UOP), koji koriste ultraljubičasto zračenje kao izvor energije, za odvijanje procesa degradacije prirodnih organskih tvari (POT) u površinskoj vodi. Kako bi se postupak degradacije što više približio ekološkim načelima, pokušalo se kao izvor ultraljubičastog zračenja iskoristiti dio Sunčeva zračenja, koji iznosi svega 3-5% od njegovog ukupnog zračenja na površinu Zemlje, ali ipak predstavlja znatan potencijal za primjenu u praksi. Samo Sunčevo zračenje nema dovoljnu energiju za pokretanje reakcije degradacije POT-a, ali se u kombinaciji s heterogenim fotokatalizatorom titan(IV) oksidom (TiO_2) degradacija započinje odvijati.

U sklopu eksperimentalnog dijela rada proveden je niz pokusa s uzorcima jezerske vode izloženim Sunčevu zračenju i utvrđivanje kinetike fotodegradacije POT-a za različite kombinacije doza (od 0,05 g/L do 1,5 g/L) i kristalnih oblika TiO_2 (anatas i rutil) s različitim dozama vodikovog peroksida (6-54 mg/L). Isto tako, provedena su mjerenja u sustavu zaklonjenom od Sunčeva zračenja kako bi se utvrdila razlika djelovanja TiO_2 na POT sa i bez Sunčeva zračenja te stupanj adsorpcije POT-a na čestice TiO_2 .

Istraživanja su pokazala da su najučinkovitije kombinacije za degradaciju POT-a u jezerskoj vodi oba kristalna oblika TiO_2 - rutil i anatas u količini od cca 1 g/L + Sunčevo zračenje. Pokazano je da se samo u slučaju visoke doze vodikovog peroksida H_2O_2 od 54 mg/l i 1 g/L TiO_2 kristalnog oblika rutil bilježi poboljšanje procesa degradacije organskih tvari, a u svim ostalim kombinacijama H_2O_2 usporava proces. Utvrđena je i činjenica da je kristalni oblik rutil TiO_2 blago učinkovitiji u procesu degradacije organskih tvari od kristalnog oblika anatas, ali zbog boljih svojstava pokazanih pri pokušaju ponovnog korištenja u eksperimentu daje se prednost kristalnom obliku anatas TiO_2 u preporuci za praktičnu primjenu ovakvog postupka obrade vode.

KLJUČNE RIJEČI: organske tvari, Sunčevo zračenje, ultraljubičasto zračenje, titan(IV) oksid, fotokataliza, obrada voda, oksidacija

SUMMARY

The topic of this work is investigation of application possibilities of relatively new technology in water treatment – Advanced Oxidation Processes, which use ultraviolet light as energetic source, to reduce Natural Organic Matter (NOM) in surface waters. To be closer with ecological principles, it is tried to involve the ultraviolet part of solar radiation, which amounts only 3-5 percent of the global solar radiation, but still presents a respectable potential for the use in praxis. Solely solar radiation has not enough energy to start the reaction of degradation of NOM, but in combination with heterogeneous photocatalyst titanium (IV) oxide (TiO_2) the degradation is observed.

Experimental part of this work involves number of the tests with the lake water exposed to solar radiation and studying kinetics of photodegradation of NOM for various combinations of doses (0,05 – 1,5 g/L) and crystal structures of TiO_2 (anatase and rutile) with various doses of hydrogen peroxide (6-54 mg/L). It is also conducted the number of tests without solar radiation for observing the difference of photocatalyst effects on NOM with and without solar radiation, and degree of adsorption of NOM on TiO_2 particles, too.

Results of the research showed that the best performance for the NOM degradation had combination of 1g/L TiO_2 both anatase and rutile + solar radiation. Only in the case of very high dose of hydrogen peroxide of 54 mg/L and 1 g/L rutile TiO_2 + solar radiation it was observed a slight improvement of the degradation of NOM. In all other combinations hydrogen peroxide decreases the efficiency of degradation of NOM. In the competition of crystal structures of TiO_2 , rutil TiO_2 showed slightly higher efficiency, but anatase TiO_2 has better potential of recovering and reuse. That's the main reason for recommendation of anatase TiO_2 for practical purposes.

KEY WORDS: organic matter, solar radiation, ultraviolet radiation, titanium(IV) oxide, photocatalysis, water treatment, oxidation

PREDGOVOR

Bavljenje znanstveno-istraživačkim radom nosi puno odricanja, ali i puno zadovoljstva ako se posao dobro obavi, pogotovo ako su i rezultati pokusa ispunili očekivanja.

Živimo u svijetu u kojemu je ugrožen životni okoliš na gotovo cijelom planetu i vrlo je bitno doprinosti, makar i malim koracima, i razvoju tehnoloških postupaka koji ne bi narušavali osnovna ekološka načela.

Tako je i pokrenuta ideja da se Sunčevo zračenje pokuša iskoristiti na još jedan, do sada relativno slabo ispitivan način – kao izvor UV zračenja za odvijanje procesa kojima se pročišćavaju sirove vode i prerađuju na razinu pitke vode, koja postaje sve traženija roba u svijetu.

Imao sam sreću zaposliti se baš na Katedri za ekološku zaštitu, vodu, gorivo i mazivo, te tako spoznati i uhvatiti se u koštac s brojnim problemima koji prijete našem životnom okolišu. Pri tome me je najviše zainteresiralo rješavanje problema uklanjanja štetnih organskih tvari iz vode. U nadi da ću uspjeti, uz stručno i znanstveno vodstvo, doći do novih spoznaja koje će biti na opću korist, pokrenut je i ovaj rad i nadam se da se nećemo zaustaviti samo na njemu.

1 UVOD

Rastuća potreba za novim, efikasnijim metodama pročišćavanja vode i zraka, kao rezultat mnogobrojnih faktora - ponajprije povećanja broja stanovnika na Zemlji, ali i razvijanja ekološke svijesti u ljudi, rezultirala je nastankom velike skupine procesa – unaprijeđeni oksidacijski procesi (UOP) (engl. Advanced Oxidation Processes), namijenjenih prvenstveno za degradaciju ili čak potpunu mineralizaciju štetnih organskih tvari sadržanih u vodi i/ili zraku.

Dosadašnje metode koje su se primjenjivale, i koje se još uvijek primjenjuju, u tehnologiji obrade vode s visokim sadržajem organskih tvari temeljile su se na obradi s jakim oksidacijskim reagensima, najčešće na bazi klora ili ozona, koji bi u postupku oksidacije razgrađivali organske tvari te na relativno skupim membranskim postupcima i postupcima s ionskim izmjenjivačima. Za razliku od njih, UOP obrada vode zahtijeva visokoenergetski izvor koji će inicirati redoks reakciju u području organskih tvari. Dovoljnu energiju za takve reakcije može dati ozračivanje vode elektronskim snopom, ultrazvučnim snopom ali i fotopobuda nastala kao rezultat ultraljubičastog (UV) zračenja. Zbog prikladnijeg načina primjene više se u praksi, za sada pretežno u laboratorijskim ili pilot mjerilima, koriste izvori UV zračenja – UV svjetiljke te laseri [1].

Primjena UOP procesa sve više dobiva na značaju jer se tu mogu koristiti i izvori UV zračenja viših valnih duljina uz prisutnost heterogenih fotokatalizatora, a čak se može primijeniti i dio Sunčeva zračenja koje dolazi na površinu Zemlje. Naime, heterogeni fotokatalizatori (titanov dioksid TiO_2 , cinkov oksid ZnO , ...) su poluvodiči koji postaju pobuđeni i potiču proces degradacije organskih tvari ozračivanjem već u tzv. bliskom UV području (UV-A područje, valnih duljina $320 < \lambda < 400 \text{ nm}$).

Udio Sunčeva zračenja u području valnih duljina $\lambda < 400 \text{ nm}$ je u prosjeku samo 3-5% od globalnog Sunčevog zračenja koje dopijeva na površinu Zemlje, ali ipak predstavlja značajan potencijal za primjenu u tehnologiji obrade vode [2].

Ovim radom pokušalo se doći do osnovnih saznanja i zakonitosti u primjeni TiO_2 kao fotokatalizatora za degradaciju prirodnih organskih tvari u površinskim vodama, konkretno u

vodi iz jezera "Jezero" kod Njivica, otok Krk, uz korištenje Sunčeva zračenja za pobudu katalizatora.

U prvotnoj analizi problema i načina njegova rješavanja, procijenjeno je da je "Jezero" kod Njivica svojim sastavom, zemljovidnim položajem i ljudskim aktivnostima gotovo idealno mjesto za pokušaj uvođenja fotokatalitičke obrade vode tijekom procesa pripreme pitke vode upravo opisanim UOP procesom: Sunčevo zračenje + TiO_2 kao fotokatalizator.

Voda iz "Jezera" koristi se za opskrbu sjevernog dijela otoka Krka pitkom vodom. Ona sadržava znatan udio prirodnih organskih tvari koje predstavljaju problem kako u pripremi tako i distribuciji vode potrošačima. Imajući u vidu činjenicu da je to vrlo atraktivno turističko područje, znači da se u ljetnim mjesecima naglo povećava broj ljudi koji borave na tom području, što za posljedicu ima i višestruko povećanje potrošnje vode. Upravo u tom periodu je i najjače Sunčevo zračenje, tako da se povećava energija kojom se aktivira proces heterogene fotokatalize pa se može i obraditi veća količina vode u jedinici vremena. Izvan turističke sezone potrebu za pitkom vodom domaćeg stanovništva zadovoljavaju lokalni izvori, čija voda nije problematična tijekom obrade (mali sadržaj organskih tvari) i relativno lako se obrađuje na nivo pitke vode klasičnim, i jeftinim postupcima.

2 TEORIJSKA OSNOVA

2.1 Organske tvari u vodi

Organske tvari u prirodnim vodama – jezerima, podzemnim vodama, rijekama, morima – su tvari koje se nalaze u organizmima nastanjenim u vodi, produktima metabolizma tih organizama, produktima raspadanja tih organizama te druge organske tvari iz okoliša (npr. u blizini naftnih ležišta), [3]. Pojednostavljeno rečeno to su sve tvari koje sadrže element ugljik (C) i koje nastaju u samoj vodenoj sredini, ulaze u vodu iz tla – tresetišta, humus, i/ili su rezultat čovjekova djelovanja, najčešće putem komunalnog ili tehnološkog otpada. Ovakva zagađenja nastala djelovanjem faktora čovjek su nepredvidiva kako po sastavu tako i po dinamici pojavljivanja i neće biti predmetom razmatranja u ovom radu. Sve ostale organske tvari, koje su otopljene ili suspendirane u vodi prirodnim putem bit će označene kao prirodne organske tvari – POT.

2.1.1 Prirodne organske tvari – POT

POT je pojam kojim se, zapravo, obuhvaća i opisuje vrlo kompleksan skup organskih tvari prisutnih u prirodnim vodama [4], koje nisu nastale antropogenim utjecajem. One imaju bitan utjecaj na mnoge fizikalne i kemijske procese u vodozahvatima i oko njih. Niz zdravstvenih istraživanja potvrdilo je njihov direktni štetan utjecaj na živa bića [5-7], kao i indirektni - jer su sklone stvaranju opasnih nusprodukata (trihalometani) prilikom primjene oksidacijskih sredstava u procesu obrade vode (poznati problemi s dezinfekcijom pitke vode) i/ili su sklone kompleksaciji s raznim toksičnim tvarima u vodi pa služe kao njihov prenosilac [8-15].

Uobičajena je podjela POT-a [16,17] na nekoliko karakterističnih grupa:

- huminske tvari;
- hidrofilne kiseline;
- karboksilne kiseline;
- aminokiseline;
- karbohidrati;
- ugljikovodici.

Za razliku od POT-a, u vodama se, dakle, mogu naći i organske tvari nastale djelovanjem čovjeka, koje se obično dijele u slijedeće grupe:

- pesticidi;
- haloformi;
- organska otapala;
- fenoli i derivati;
- klorirane organske tvari;

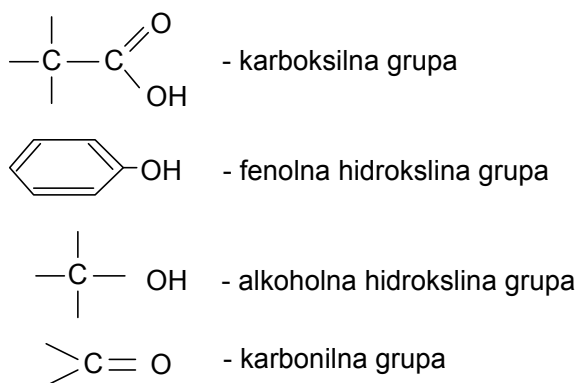
- policiklički aromatski ugljikovodici;
- poliklorobifenili;
- detergentski ...

POT se u prirodnim vodama obično dijeli na huminski i nehuminski dio [4, 18]. Nehuminski dio je manje hidrofoban od huminskog i obuhvaća hidrofilne i karboksilne kiseline, aminokiseline, karbohidrate i ugljikovodike. Huminski, pak, dio obuhvaća humusne tvari, huminske i fulvinske kiseline.

Mnogobrojna istraživanja pokazala su da je udio huminskih tvari u POT-u obično iznad 50%, ne rijetko i do 80% [19]. Proučavanje njihovog sadržaja i strukture dovelo je, i dovodi, do brojnih zaključaka koji potvrđuju činjenicu da su one jedan od najvažnijih konstituenata u sustavima prirodnih površinskih voda.

2.1.2 Huminske tvari

Huminske tvari (HT) predstavljaju kategoriju produkata za koje ne postoji jedinstven način opisa. Karakterizira ih – heterogenost, kompleksna multikomponentna struktura, nemogućnost opisa specifičnim molekularnim terminima... One su skup polimernih molekula s molekularnim masama reda veličine od nekoliko stotina do nekoliko tisuća. Glavne funkcionalne grupe HT-a su prikazane na slici 1 [17, 19, 20], a od ostalih, zastupljenih u manjoj mjeri, najčešće su – ketonska karbonilna, aldehidna karbonilna, aminogrupa, amidna, eterska,...



Slika 1. Glavne funkcionalne grupe huminskih tvari

Dugogodišnja istraživanja na području izolacije i karakterizacije HT-a rezultirala su brojnim podgrupama huminskih tvari. Kao najopćenitije, odnosno glavne podgrupe, pokazale su se tri frakcije [20, 21]: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humus.

Huminske kiseline – su frakcije HT-a koje nisu topive u vodi pri $\text{pH} < 2$, ali su topive na višim pH vrijednostima;

Fulvinske kiseline – su frakcije HT-a koje su topive u vodi pri svim pH vrijednostima;

Humus – frakcija HT-a netopiva u vodi pri bilo kojoj pH vrijednosti vode.

Tipične prosječne molarne mase fulvinskih kiselina iznose 800-1000 daltona, a huminskih 2000-3000 daltona. Prosječna veličina fulvinskih kiselina je oko 2 nm, s međusobnim razmakom u vodi oko 60 nm, dok su huminske kiseline 2-10 puta veće.

Prisutnost HT-a u prirodnim vodama koje služe kao vodozahvati pitke vode je nepoželjna. Glavni problemi koji se pojavljuju u svezi s njima, odnosno tijekom prerade sirove, prirodne vode na kvalitetu pitke vode su, [20]:

- stvaraju estetski problem, daju vodi žuto do smeđe obojenje;
- imaju direktan štetni utjecaj na zdravlje ljudi [5-7]. Naime, imaju sposobnost izmjene iona, kao i kompleksacije s gotovo svim tvarima u vodi, uključujući toksične elemente i mikropolutante. Stoga mogu djelovati kao mobilizatori, odnosno, prenositelji toksičnih tvari, netopivih tvari kao i mikropolutanata od vodozahvata, kroz uređaje za obradu vode do krajnjih potrošača;
- predstavljaju potencijal za stvaranje karcinogenih produkata trihalometana – produkata koji nastaju tijekom dezinfekcije vode s klorom ili ozonom[8-13], [22], [23], ali predstavljaju potencijal i za stvaranje drugih molekula, i velike i male molarne mase, koji su potencijalno opasni po zdravlje ljudi [24-29]. Jednim imenom ih se naziva - dezinfekcijski nusprodukti;
- stabiliziraju i time onemogućavaju taloženje koloidnih čestica tijekom procesa koagulacije i flokulacije;
- iako same teško biorazgradive, predstavljaju potencijal za stvaranje biorazgradivih organskih spojeva tijekom obrade vode (najčešće tijekom ozonizacije). Ako ih se u tehnološkim postupcima djelimično oksidira, nastaju od velikih male organske molekule koje u slučaju nedovoljno dobrog tehnološkog procesa lako prolaze kroz uređaje za obradu vode i tako postaju potencijal za razvoj mikroorganizama i stvaranja biofilmova na unutrašnjim stijenkama distribucijskih sustava pitke vode;
- mogu bitno zagaditi filtracijske mase na uređajima za obradu vode, posebice kada je riječ o aktivnom ugljenu u granulama;
- mogu se taložiti u distribucijskom sustavu i tako lokalno umanjiti kvalitetu pitke vode.

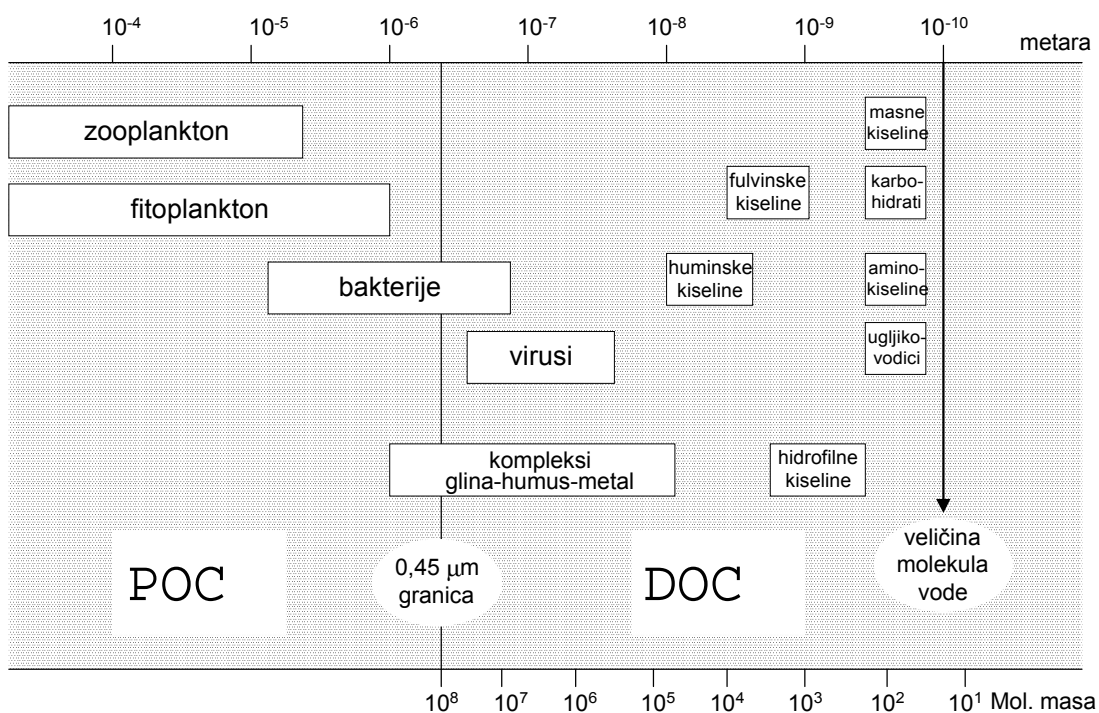
2.1.3 Kvantifikacija POT-a u prirodnim vodama

Jasna i potpuna kvantifikacija HT-a, a pogotovo ukupnih prirodnih organskih tvari u nekoj prirodnoj vodi jednom mjernom metodom nije moguća. Za kvantifikaciju HT-a u vodozahvatima koriste se u praksi tzv. skupni (engl. bulk) parametri:

- a) određivanje sadržaja organskog ugljika, uz kojega je u literaturi [17] vezano više podgrupa. Najvažnije od njih su:
 - DOC – otopljeni organski ugljik (engl. dissolved organic carbon), odnosi se na organski ugljik koji ostane u vodi nakon filtracije kroz 0,45 µm membranu;
 - SOC – suspendirani organski ugljik (engl. suspended organic carbon), odnosi se na organski ugljik koji zaostane na 0,45 µm filteru od srebrnih vlakana;

- POC – suspendirani organski ugljik (engl. particulate organic carbon), praktički isto što i POC, ali se u ovom slučaju radi o filtraciji na 0,45 µm filteru od staklenih vlakana pa je tu uključena i mogućnost prolaska nešto većih čestica nego pri filtraciji sa srebrnim vlaknima;
 - TOC – ukupni organski ugljik (engl. total organic carbon), predstavlja sumu DOC-a i POC-a, ili sumu DOC-a i SOC-a;
 - VOC – hlapivi organski ugljik (engl. volatile organic carbon), predstavlja količinu hlapivih organskih spojeva koji se izdvajaju i mjere propuhivanjem uzorka inertnim plinom uz prisutnost prikladnih adsorbenata za njihovu adsorpciju i odvajanje od struje plina. Velika većina prirodnih voda ima jako mali sadržaj VOC-a – najviše do 0,05 mg/l;
 - NPOC – nehlapivi organski ugljik (engl. non purgeable organic carbon), koji predstavlja količinu organskog ugljika koja zaostane u uzorku nakon sniženja pH vrijednosti uzorka na 2 i propuhivanja inertnim plinom. Zbog toga što zbroj VOC-a i NPOC-a predstavlja ukupni organski ugljik TOC, a za prirodne vode je VOC jako nizak, to je često prikladno zaključiti da NPOC odgovara TOC vrijednosti. Ili, ako je uzorak filtriran s 0,45 µm membranom, onda NPOC odgovara vrijednosti DOC;
- b) određivanje sadržaja otopljenih organskih tvari DOM (engl. dissolved organic matter), koji predstavlja ukupnu masu organske tvari, uračunavajući uz organski ugljik još i pripadajući kisik i vodik u spojevima organskih tvari, čima se dobiva približan prosječan odnos $DOM = 2 \cdot DOC$ [17];
- c) kemijska potrošnja kisika COD (engl. chemical oxygen demand) predstavlja količinu kisika potrošenu od strane nekog jakog oksidansa, obično dikromata. COD je kvalitativna mjera za sadržaj organskog ugljika u vodi i ne smije se koristiti kao jedini parametar za mjerenje organskog opterećenja vode [17];
- e) spektroskopske metode (apsorbancija na 254 nm – $A(254nm)$) se zasnivaju na činjenici da je UV apsorbcija organskih tvari (posebno dvostrukih veza C=C i C=O) u području valnih duljina 200 do 400 nm znatna, a dogovorom je odabrana valna duljina od 254 nm kao relevantna, [30]. Također je utvrđeno da postoji mogućnost procjene iznosa DOC-a na temelju poznavanja vrijednosti apsorbcije kod 254 nm valne duljine $A(254)$ za sirovu vodu, da je čak ponekad, u nekim užim geografskim područjima, za uzorke vode iz različitih jezera moguće utvrditi vrlo jaku korelaciju između ta dva parametra [31];
- f) potrošak $KMnO_4$ ili permanganatni broj je metoda prikladna za jeftina laboratorijska ispitivanja, ali koja sve više gubi na značaju zbog razvijanja i usavršavanja prije nabrojanih metoda. Određuje se metodom titracije otopine $KMnO_4$ s oksalnom kiselinom nakon termičke obrade uzoraka, [32];
- g) boja, iskazana različitim jedinicama – ADMI, mg/L Pt-Co ljestvice (s naglaskom na kojoj valnoj duljini je metoda izvođena: 455 ili 465 nm, ako je korišten spektrofotometar), koja je korisna metoda samo za brzu, orijentacijsku procjenu sadržaja organskih tvari;

Skupni prikaz rasporeda organskog ugljika u vodi s pripadajućim grupama tvari i dimenzijama i masom dan je na slici 2, prema [20].



Slika 2. Kontinuum suspendiranog (POC) i otopljenog (DOC) ugljika u prirodnim vodama

2.1.4 POT u površinskim vodama

Kao glavni vodozahvati za sustave pripreme pitke vode iz površinskih voda služe rijeke i jezera. Ostali mogući vodozahvati (akumulacije, potoci, more) su manje zastupljeni u praksi, posebno morska voda, koja zbog izuzetno velikog sadržaja otopljenih tvari zahtijeva najskuplju obradu i izvodi se samo na onim mjestima gdje ne postoji drugi način snabdijevanja vodom (npr. otoci). Stoga ću se u nastavku ograničiti samo na rijeke i jezera, s posebnim naglaskom na općenite karakteristike jezerskih voda, jer će i svi eksperimenti u radu biti obavljani s jezerskom vodom.

Rijeke

Najbitniji parametar za zaključivanje o količini organskog ugljika u rijekama je svakako otopljeni organski ugljik, DOC, ali bitnu ulogu ovdje ima i suspendirani organski ugljik, POC.

Prosječna koncentracija DOC-a u manjim rijekama (do 100 m³/s) varira u granicama 1-4 mg C/L, a u većima (od 100 do 1000 i više m³/h) 2-10 mg C/L. Jedino u tropskim područjima se te vrijednosti penju i do 30 mg C/L.

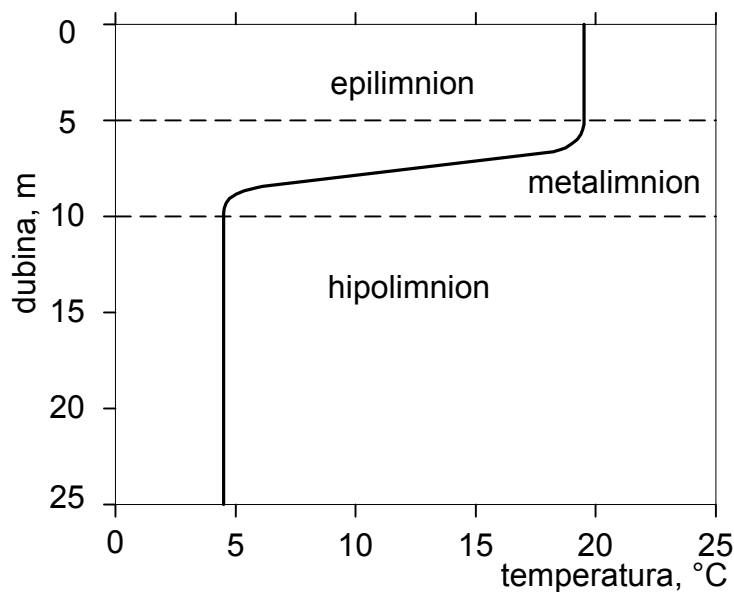
S vrijednostima suspendiranog organskog ugljika, POC, je situacija drugačija – više su varijabilne u koncentraciji, a i samo uzorkovanje je teže nego za DOC. U prosjeku, za manje

riječne tokove se POC kreće od 0,1 do 0,3 mg C/L, a u većim rijekama od 2 do 5 mg C/L. Ponekad POC učestvuje u sadržaju ukupnog organskog ugljika čak i do 50% [17].

Riječne vode sklone su velikim varijacijama u sastavu, ovisno o godišnjem dobu i trenutnim vremenskim uvjetima.

Jezera

Sastav jezerske vode znatno manje oscilira od riječnih voda. Najveći dio organskog ugljika je otopljen – DOC, a na suspendirani organski ugljik otpada u prosjeku 10 % od TOC-a. Redoks uvjeti u jezerima određeni su ravnotežom između razgradnje organske tvari, obično fotosintezom, i dotokom kisika cirkulacijom ili vertikalnim mješanjem vode. Cirkulacija u jezerima je uglavnom kontrolirana razlikama u gustoći, što je zapravo posljedica postojanja temperaturnih slojeva u jezeru. Tipični vertikalni temperaturni profil jezera s umjerenom klimom u ljetnom razdoblju prikazan je na slici 3, prema [33].



Slika 3. Temperaturni profil jezera u umjerenom klimatskom području u ljetnim mjesecima.

Područje epilimniona je zagrijano zbog Sunčeva zračenja, a kako njegov domet opada, tako se smanjuje i temperatura slojeva vode. Neka plitka jezera mogu imati samo područja epilimniona ili samo epilimniona i metalimniona.

Jezera s malom ili nikakvom aktivnošću algi (oligotrofna jezera) u prosjeku imaju sadržaj DOC-a u granicama 1-3 mg C/L, a jezera s povećanom aktivnošću algi (eutrofna) imaju povećani sadržaj DOC-a – u granicama 3-34 mg C/L, [17]. Osim algi, važnu ulogu u količini i obliku organskog ugljika ima i vegetacija uz obale, kao i sam kemijski sastav tla uz jezero.

U području epilimniona je izrazito povećan sadržaj POC-a, zbog fitoplanktonske aktivnosti.

"Jezero" kod Njivica bi se moglo svrstati u klimatsko područje na granici umjerene i mediteranske klime. Njegova prosječna temperatura u epilimnionu je $24 \pm 1^\circ\text{C}$ u ljetnim mjesecima.

2.2 Unaprijeđeni oksidacijski procesi – UOP

Skupina novorazvijenih metoda zajedničkog naziva “unaprijeđeni oksidacijski procesi” (UOP), (engl. Advanced Oxidation Processes – AOP) koristi visokoenergetske izvore zračenja poput elektronskih snopova, ultraljubičastog (UV) zračenja i ultrazvučnih valova za pokretanje procesa oksidacijske razgradnje različitih neželjenih spojeva sadržanih u vodi. Poseban naglasak u razvoju UOP tehnologije prerade vode dan je upravo u razvoju oksidativnih postupaka za degradaciju različitih organskih tvari i to uz primjenu UV izvora zračenja.

Dosadašnja primjena UV zračenja u realnim postrojenjima za pripremu pitke vode uglavnom se odnosila, i to u relativno skromnoj mjeri, na dezinfekciju pitke vode, pri čemu se koristilo UV C zračenje, s maksimumom zračenja na valnoj duljini 254 nm, kojeg daju živine svjetiljke niskog tlaka. Proučavanje UOP-a sve više zaokuplja znanstvene krugove i, posebno u posljednjih 10 godina, uočava se snažna težnja iznalaženju novih izvora UV zračenja, konstrukcijskih rješenja fotokemijskih reaktora i proučavanje novih fotokatalizatora s ciljem povećanja učinkovitosti procesa.

2.2.1 Ultraljubičasto (UV) zračenje

Količina energije kvanta zračenja ili fotona dana je Planckovom jednadžbom:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad [\text{J/foton}], \quad (1)$$

pri čemu je:

h – Planckova konstanta ($6,62608 \times 10^{-34}$ J·s/foton)

ν – frekvencija zračenja (s^{-1})

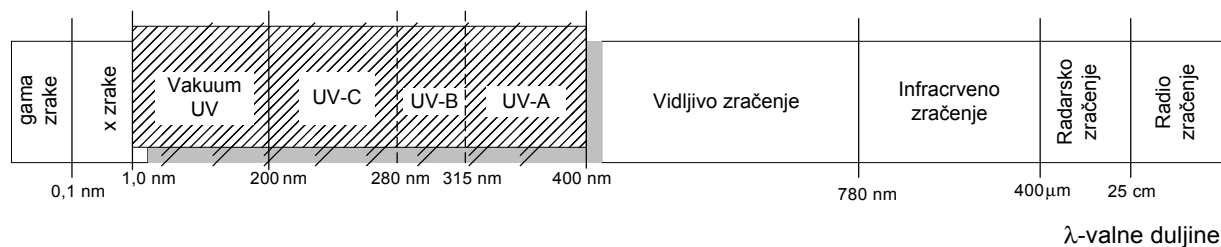
c – brzina svjetlosti ($2,9979 \times 10^8$ m·s $^{-1}$)

λ – valna duljina zračenja (m)

Interakcija fotona i molekule neke tvari može rezultirati apsorpcijom fotona producirajući elektronski pobuđeno stanje molekule (kasnije označavano s *).

Kvant energije UV zračenja sadrži dovoljnu energiju da u kontaktu s molekulom (općenito - neželjenom tvari u vodi) izazove pobudu te eventualno cijepanje kemijskih veza (fotodegradacija). Što je zračenje niže valne dužine, sadrži veću energiju, te se uspješnije odvija proces fotodegradacije. Ujedno, za izvor zračenja nižih valnih duljina potreban je i veći potrošak energije.

UV zračenje se odnosi na dio elektromagnetskog spektra u području valnih dužina od 1 do 400 nm, *slika 4*.



Slika 4. Elektromagnetski spektar zračenja

2.2.2 Izvori UV zračenja

UV – A i UV – B zračenje

Za emitiranje UV-A i UV-B zračenja, odnosno u području valnih dužina od 320-380 nm i 280-320 nm koriste se živine svjetiljke srednjeg i visokog tlaka. Prema literaturi [1], [34], [35], zračenja ovih valnih dužina imaju skroman učinak u izravnoj fotolizi različitih organskih polutanata. UV zračenje kod viših valnih dužina ima praktičnu primjenu u kombinaciji s fotokatalizatorima kao što je TiO_2 .

UV-A i UV-B područje zračenja su posebno zanimljivi zbog činjenice da je na površini Zemlje dostupan i prirodni izvor zračenja ovog valnog područja – Sunce. Osim štetnog djelovanja, posebno UV-B zračenja, na organizme na Zemlji, postoje i slučajevi gdje je takvo zračenje korisno i poželjno, npr. s gledišta UOP procesa Sunčevo zračenje predstavlja značajan potencijal za primjenu u praksi.[36-39].

UV – C zračenje

Najčešći izvori zračenja u UV– C području su svjetiljke sa živinom parom niskog tlaka. Ukupno zračenje ovih izvora sastoji se od skupine gotovo monokromatskih zračenja kod nekoliko specifičnih valnih duljina. Najveći intenzitet zračenja, više od 80% ukupnog, je kod 253,7 nm, odnosno 254 nm, dok se ostali nalaze kod većih valnih duljina (313 nm, 366 nm, 405 nm, 436 nm i druge).

Vrlo važna primjena UV zračenja ove valne dužine je kod procesa dezinfekcije. Prema podacima iz literature za uklanjanje organskih tvari, UV kod 253,7 nm se uglavnom koristi u kombinaciji s vodikovim peroksidom H_2O_2 ili ozonom O_3 ili u kombinaciji s oba. Samo zračenje, bez dodatka oksidansa ili katalizatora nije uvijek dovoljno efikasno za smanjenje sadržaja organskih tvari.

Visokoenergetsko UV zračenje

Izvori zračenja specijalizirani za fotorazgradnju organske tvari, gotovo u pravilu dio zračenja emitiraju u djelu spektra valne dužine manje od 200 nm.

Osim vrlo djelotvorne izravne fotohomolize organskih molekula, UV zračenjem kod $\lambda < 200$ nm dolazi do fotolize molekule vode, što rezultira stvaranjem znatnih koncentracija hidroksilnih radikala.

Kako je apsorpcija vode u ovom području valnih dužina vrlo velika, dolazi do lokalno enormnog stvaranja HO^\bullet radikala koji intenzivno troše kisik. Stoga je u određenim slučajevima nužan dodatak te brzo miješanje kisika za ove procese, [40, 41].

Plinoviti kisik znatno apsorbira zračenje ovog valnog područja, stvarajući određen postotak ozona u ovisnosti o brzini i kočini protjecanja uz UV svjetiljku, kao i o intenzitetu svjetiljke. Ovaj podatak može se iskoristiti za postavljanje istovremenog procesa: fotokemijsko generiranje ozona u plinskoj fazi i fotolitička degradacija organskih tvari u vodenoj fazi.

2.2.3 Odvijanje UOP procesa s UV zračenjem

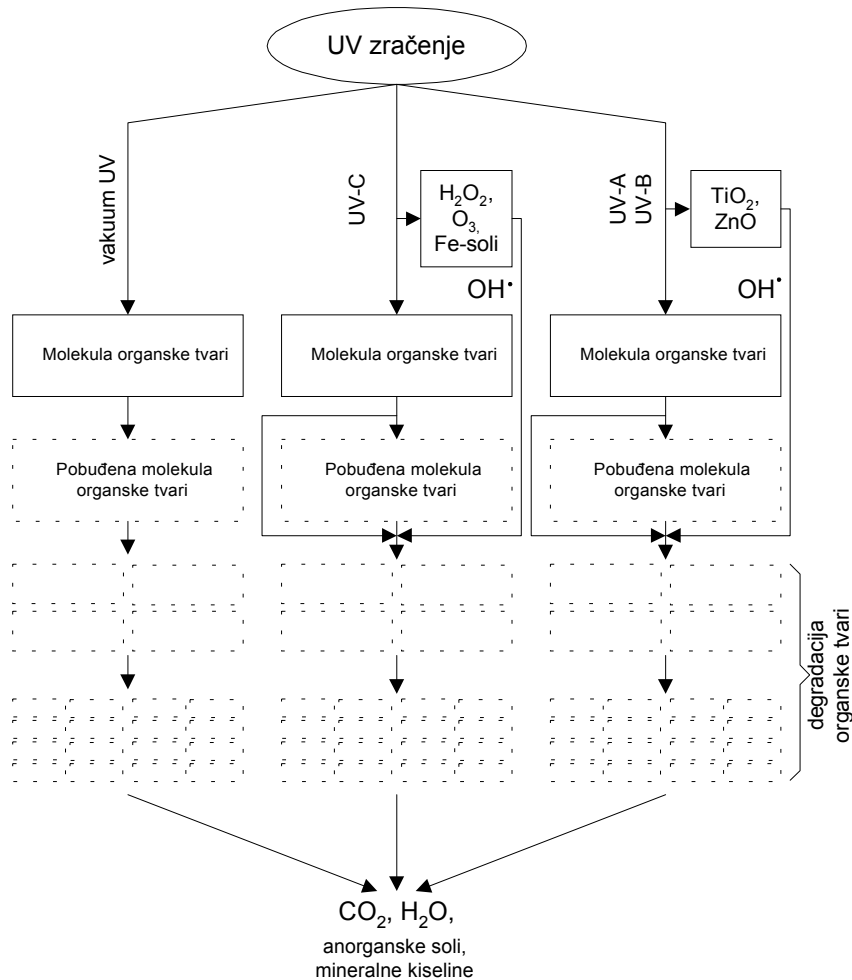
Ultraljubičasto zračenje se može koristiti na više načina (*slika 5*):

- izravna fotoliza organske tvari;
- fotoliza uz prisutnost ozona ili vodikova peroksida;
- fotoliza uz prisutnost heterogenih fotokatalizatora.

Nužan uvjet za primjenu UV zračenja izravnom fotolizom je da kontaminant mora apsorbirati UV zračenje jer se tek tada odvija proces degradacije polazeći od fotokemijski pobuđenog stanja.

Uz prisutnost vodikova peroksida ili ozona, apsorpcija UV zračenja ima drukčiju važnost budući da se oksidativni učinak ostvaruje putem generiranja izrazito reaktivnih hidroksilnih radikala HO^\bullet . Ovi hidroksilni radikali vrlo brzo stupaju u reakciju s organskim molekulama u vodi, inicirajući proces degradacije organske tvari.

S druge strane, upotrebom heterogenih fotokatalizatora (TiO_2 , ZnO , ...) dolazi do apsorpcije većeg udjela UV zračenja i do generiranja kemijskog oksidansa (hidroksilnih radikala) na samom mjestu procesa (*in situ*) iz otopljenog kisika ili vode, a na samoj površini fotokatalizatora stvaraju se i oksidativne šupljine koje čine još jedan mehanizam razgradnje organskih tvari. Katalizatori omogućuju jednako dobru učinkovitost UV zračenja i na višim valnim duljinama, uz znatno manju energiju zračenja.



Slika 5. Načini korištenja UV zračenja za razgradnju organskih tvari u vodi

2.2.4 Produkti UOP procesa

Ovisno o unešenoj energiji UV zračenja, proces degradacije, odnosno mineralizacije organskih tvari može se voditi do željenog stupnja. Često nije potrebno proces voditi do potpune mineralizacije, odnosno do konačnih produkata CO_2 , H_2O , mineralnih soli i mineralnih kiselina, *slika 5*. Produkti fotokemijske degradacije kao što su niskomolekularne karboksilne kiseline (npr. octena) ne predstavljaju problem s toksikološkog stanovišta, a ujedno im je sklonost biorazgradnji povećana te se mogu konačno ukloniti iz vode na pješčanim filterima s razvijenom biološkom masom. Ovo je posebno povoljno zbog činjenice da se UV reaktori vrlo jednostavno mogu uključiti u postojeće sustave za obradu vode koji već sadrže filtracijski stupanj pa se ne zahtijeva velika potrošnja energije u UV reaktoru do potpune mineralizacije organske tvari. Isto tako, pretpostavlja se da bi djelomično razgrađen POT iz vode mogao povoljno utjecati na primjenu membranskih tehnologija za pročišćavanje vode jer bi manje organske molekule trebale manje opterećivati membrane i stvarati manje količine naslaga.

Iako se na temelju brojnih istraživanja smatra da primjenom UOP procesa ne nastaju nikakvi štetni nusprodukti, za takvu tvrdnju bi trebalo provesti još brojne dodatne eksperimente. Naime, neki znanstvenici tvrde da tijekom UV zračenja, neke tvari stvaraju još štetnije

međuprodukte. Tako npr. pri fotokatalitičkoj degradaciji aromatskih kloriranih spojeva pomoću TiO_2 kao katalizatora autori bilježe mogućnost nastanka još toksičnijih nusprodukata, posebno kada su cilj klorirani fenoli. Dakle, pri fotokatalitičkoj obradi nekih toksičnih spojeva nije dovoljno pratiti koncentraciju tvari koja se želi razgraditi da bi se ustanovila efikasnost procesa. Potrebno je istovremeno pratiti i prijelazne organske međuprodukte i tako osigurati pravilan uvid u detoksifikacijsku efikasnost, [42].

Za slučaj da su u vodi koja se obrađuje prisutne huminske tvari, tijekom odvijanja UOP procesa one se razgrađuju na molekule manje molekularne mase. Istovremeno nastaje, i razgrađuje se, veliki broj različitih niskomolekularnih organskih spojeva. Degradacijski produkti se mogu svrstati u 3 glavne grupe:

- alifatske mono i dibazične kiseline;
- keto kiseline;
- aromatske hidroksi-karboksilne kiseline i aldehidi.

Autori ne primjećuju nastanak toksičnih spojeva ili međuspojeva za slučaj prisutnosti huminskih tvari u vodi, [43].

2.3 Heterogeni fotokatalitički procesi

U znanstvenoj literaturi se još uvijek vode prepirke oko samih termina "fotokataliza" i "fotokatalitički procesi", jer prvi dio složenice – foto – implicira tvrdnju da je svjetlo katalizator. U stvarnosti je drugačije – svjetlo, odnosno elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina, je reaktant koji se troši u kemijskom procesu. Dodatni problem oko usuglašavanja termina za jednu te istu pojavu je izrazita multidisciplinarnost ovog područja. Oko fotokatalitičkih procesa su uključeni znanstvenici s brojnih područja znanosti, prvenstveno iz područja koloidne kemije, elektrokemije, zatim poluvodičke fizike... Ipak, većina prihvaća općeniti naziv *fotokataliza* za proces koji će biti opisan u nastavku.

Fotokatalitički procesi obuhvaćaju početnu apsorpciju fotona:

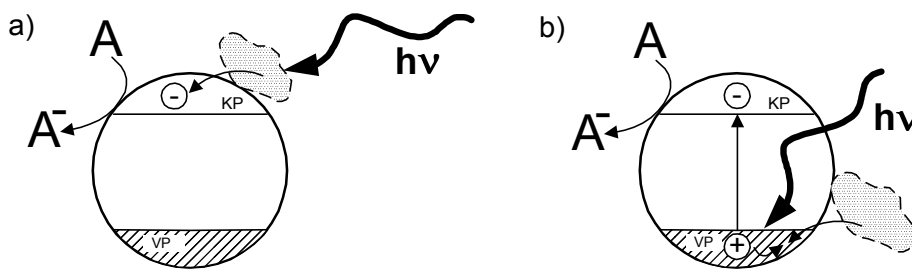
- u molekuli neke tvari koja se želi razgraditi; ili
- na površini fotokatalizatora.

Ako se apsorpcija fotona dogodila u molekuli neke tvari, ona prelazi u reaktivna elektronski pobuđena stanja kojima se pokreću primarne fotokemijske reakcije. Prije pobude molekula se nalazi u stanju najniže energije, uobičajeno nazivanom nepobuđeno stanje (engl. ground state). To stanje je karakterizirano distribucijom elektrona u molekularnoj orbitali (MO) najniže energije. Svaka MO sadrži najviše dva elektrona sa suprotnim, odnosno antiparalelnim spinom. Kod molekula POT postoji znatan broj elektrona sparenih u elektronsku konfiguraciju nepobuđenog stanja (najniža energija). Da bi se ostvarilo elektronski pobuđeno stanje, molekula mora apsorbirati foton s energijom većom ili jednakom razlici energija između najniže nepopunjene molekularne orbitale LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital) i najviše popunjene molekularne orbitale HOMO (engl. highest occupied molecular orbital). U trenutku apsorpcije fotona energije $h\nu = \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ dolazi do prebacivanja elektrona iz HOMO u LUMO. Takvo pobuđeno stanje posjeduje energiju, strukturu i trajanje koji su ovisni o samoj tvari koja apsorbira kao i o interakcijama s okolišem, [1, 44].

Da bi se fotokatalitički proces pokrenuo drugim putem, na površini katalizatora mora doći do apsorpcije svjetla (tj. fotona) dovoljne energije da pobudi prelazak elektrona iz valentnog područja (VP) u vodljivo područje (KP), pri čemu se u valentnom području stvara oksidativna šupljina. Fotogenerirani elektroni i šupljine su sposobni za oksidaciju i redukciju adsorbiranih tvari na njegovoj površini, ali i sudjelovati u redukciji prvotno pobuđenih molekula.

Poluvodički katalizatori u fotokemijskim reakcijama mogu, dakle, sudjelovati na dva načina – direktno i indirektno, [44]. Odnosno, u ovisnosti o tome gdje se početna pobuda odvija fotokemijski procesi se dijele u dvije klase procesa, *slika 6*:

- a) ako se početna pobuda dogodila u molekuli koja se zatim adsorbirala na česticu katalizatora i koja zatim reagira s nepobuđenim katalizatorom predajući preko njega elektron kroz vodljivo područje na druge adsorbirane tvari, proces se naziva *katalizirana fotoreakcija*, (engl. catalyzed photoreaction), *slika 6a*;
- b) ako se početna pobuda događa u česticama fotokatalizatora i fotopobuđeni katalizator prenosi elektrone ili energiju u nepobuđenu adsorbiranu molekulu neke tvari proces se tada naziva *pobuđena fotoreakcija*, (engl. sensitized photoreaction) *slika 6b*.



Slika 6. Osnovni oblici fotokatalitičkih procesa: a) katalizirana fotoreakcija, b) pobuđena fotoreakcija.

Najbitniji parametri za odvijanje fotokemijskih reakcija su energije vodljivih (KP) i valentnih područja (VP), odnosno njihova razlika, koja predstavlja energiju energetskog procijepa E_g (engl. band gap), fotokatalizatora te redoks potencijal adsorbirane molekule [45].

U tehnologiji obrade voda do sada su se koristila, i daju najbolje rezultate, ispitivanja uz primjenu heterogenih poluvodičkih fotokatalizatora. Ovdje se pojam *heterogen* odnosi na fotokatalizator i označava da je on drugačije faze (krute) od sustava koji se izvrgava reakciji – kapljevine (voda – sirova, tehnološka, otpadna...). Kao heterogeni fotokatalizatori koriste se čestice poluvodičkih materijala, kao npr. TiO_2 , ZnO [46], WO_3 , CdS , SiC , $GaAs$, ili vodljivih materijala, kao npr. $Fe(III)$, $Fe(II)$ [47-49]...

U električnom smislu osnovno svojstvo materijala je vodljivost. Materijali u tom smislu se dijele na vodiče ($\gamma=0,5 \cdot 10^8$ S/m) i izolatore ($\gamma \leq 10^{-10}$ S/m). Poluvodiči, osim što im je vodljivost unutar tog raspona moraju još zadovoljiti dodatni kriterij – vodljivost im mora snažno ovisiti o nekim unutarnjim (čistoća, sastav) i/ili vanjskim, s energijom povezanim faktorima (ozračenost, temperatura), [50].

Da bi neka tvar – npr. poluvodič - bila uspješan fotokatalizator u tehnologiji obrade voda mora zadovoljavati nekoliko osnovnih principa za primjenu [51-54]:

- mora imati što je moguće niži energetski procjep E_g ;
- mora biti kemijski i biološki inertan;
- mora biti netopiv u vodi;
- mora biti pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja;
- mora biti otporan na koroziju;
- mora biti jeftin ...

U dosadašnjim brojnim istraživanjima na području degradacije organskih tvari iz vodenih otopina pomoću fotokatalizatora [55-89], kao tvar koja najbolje ispunjava navedene uvjete pokazao se titan(IV) oksid, TiO_2 .

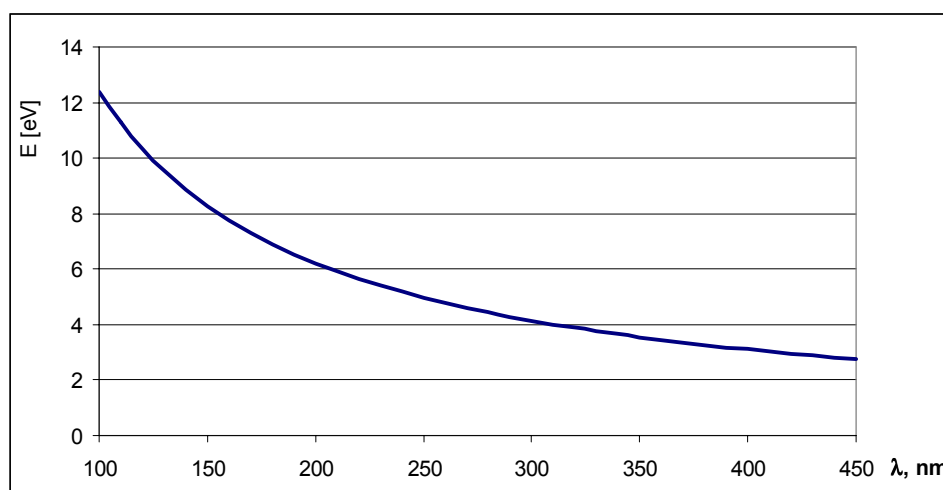
2.4 Titanov dioksid TiO_2 kao fotokatalizator u obradi voda

Spektralna apsorpcijska karakteristika TiO_2 omogućuje njegovu aktivaciju u svim UV područjima, od A do C, što znači da se za njegovo korištenje kao fotokatalizatora može primjeniti dijelom i Sunčevo zračenje, kao i umjetni UV izvori zračenja – UV svjetiljke. Također se proces može voditi kombinacijom oba izvora zračenja, pri čemu Sunčevo zračenje ne iziskuje materijalni trošak u procesu, nego utječe upravo na smanjenje eksploatacijskih troškova, jer je moguće, pri povoljnim vremenskim uvjetima, 1/3 do 1/4 dana u umjerenim klimatskim područjima koristiti samo Sunčevo zračenje za aktivaciju fotokatalizatora.

Energetski procjep E_g za TiO_2 iznosi prosječno 3,2 eV [51-54], a elektromagnetsko zračenje koje ima jednaku ili veću energiju može se jednostavno procijeniti na temelju Planckovog zakona:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6256 \cdot 10^{-34} \cdot 2,9979 \cdot 10^8}{\lambda_{[m]}} = \frac{1,986 \cdot 10^{-16}}{\lambda_{[nm]}} \quad [\text{J/foton}]$$

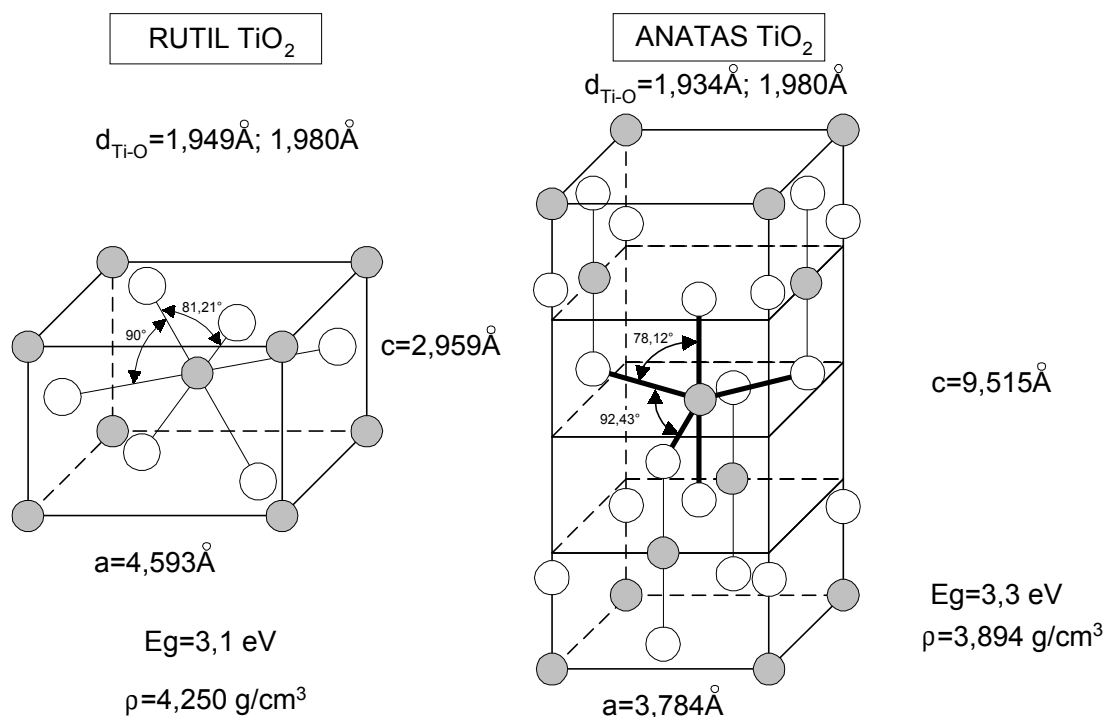
Razlika u energiji fotona različitih valnih duljina vidljiva je iz *dijagrama 1* (jedinica za energiju na slici 7 je [eV]; 1 [eV] = $1,6 \cdot 10^{-19}$ [J]). Ovdje je korištena jedinica [eV] jer gotovo sva dostupna literatura iskazuje vrijednosti energetske procjepa E_g poluvodiča u [eV]).



Slika 7. Energija zračenja u ovisnosti o valnoj dužini

Ekperimentalnim ispitivanjima i usklađivanjem s pretpostavkama poluvodičke fizike modelirao se mehanizam djelovanja TiO_2 u vodenim suspenzijama koje sadrže organske tvari. Fotokatalizator se može nalaziti u obliku koloidnih čestica suspendiran u vodi (što su čestice manjih dimenzija veća im je aktivna površina), ili je nanešen na stijenke posude u kojoj se fotokatalitički proces odigrava. U ovom drugom slučaju je manja učinkovitost procesa po volumenu reaktora zbog manjeg površinskog kontakta katalizator/adsorbirana organska tvar.

TiO₂ se pojavljuje u tri kristalna oblika – anatas (engl. anatase), rutil (engl. rutile) i brukit (engl. brookite), [90], a u fotokatalitičkim procesima uglavnom se primjenjuju prva dva, *slika 8*. Većina eksperimenata potvrđuje činjenicu da je kristalni oblik anatas učinkovitiji u razgradnji organskih tvari u vodi, no proces degradacije organskih tvari ovisi o puno parametara, tako da se ne može za konkretni uzorak, bez eksperimenta, apriori tvrditi da će kristalni oblik rutil pokazati slabije rezultate. Iako ih je znatno manji broj, postoje radovi koji dokazuju da je u nekim slučajevima učinkovitiji kristalni oblik rutil [2].



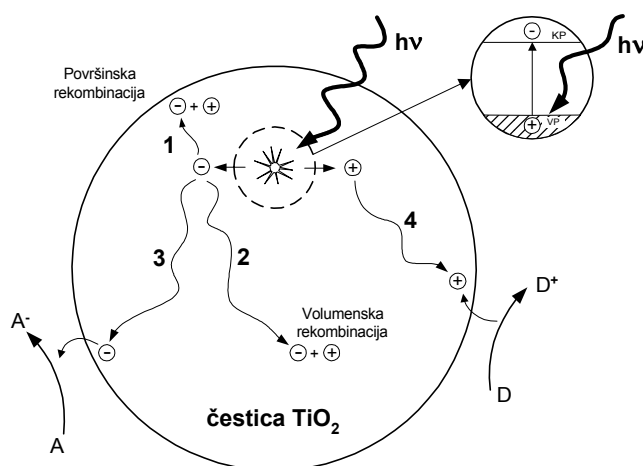
Slika 8. Kristalni oblici TiO₂ – rutil i anatas

Korisno je uočiti, prema slici 8, [51], da R TiO₂ ima niži energetske procijep E_g od A TiO₂ i prema tome potrebuje manju energiju za aktivaciju.

λ , [nm]	300	310	320	330	340	350	360	370	380	390	400	410
E , [eV]	4,14	4,00	3,88	3,76	3,65	3,55	3,45	3,35	3,27	3,18	3,10	3,03

Tablica 1. Ovisnost energije zračenja o valnoj duljini

Elektromagnetsko zračenje valnih duljina ispod 400 nm pri ozračivanju čestice TiO₂ pokreće prijelaz elektrona iz valentnog područja (VP) u vodljivo područje (KP), što je vidljivo i iz dijagrama 1 ili iz tablice 1. Na slici 8 naveden je i podatak za energetske procjep poluvodiča, E_g . Slikovita predodžba o događanju na površini TiO₂ može se vidjeti na *slici 9*.



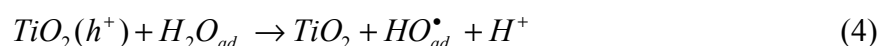
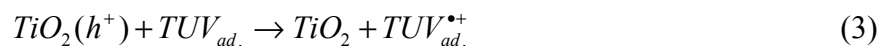
Slika 9. Događanja na čestici TiO_2 u vodenoj suspenziji pri ozračivanju UV zrakama

Javlja se jak oksidacijski potencijal između stvorenih parova elektron (e^-)- šupljina (h^+):



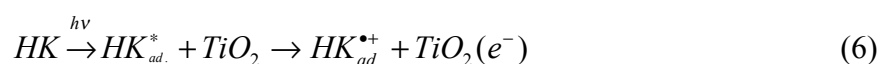
Nakon pobude događaju se oksidacijski procesi:

- adsorbiranih organskih tvari, ili općenito *tvari otopljenih ili dispergiranih u vodi* (TUV), jednadžba (3);
- adsorbiranih molekula vode (H_2O) jednadžba (4);
- adsorbiranih hidroksidnih iona OH^- , jednadžba (5).



Jednadžba (prva) pretpostavlja *primarnu oksidaciju TUV*, [56], tj. direktno primanje elektrona iz TUV od strane oksidativnih šupljina na površini katalizatora. Pretpostavlja se da je oksidacija adsorbiranih molekula vode od većeg značaja za degradaciju organskih tvari i to prvenstveno zbog velike koncentracije adsorbiranih molekula vode na površini TiO_2 , pri čemu nastaje hidroksilni radikal OH^{\bullet} koji dalje oksidira TUV, što se može okarakterizirati kao *sekundarni oblik oksidacije TUV*.

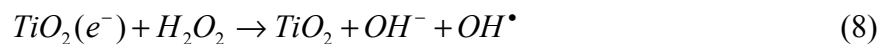
Uvjetno bi se na prethodnu podjelu oksidacijskih procesa pod trećim putem odigravanja procesa degradacije organskih tvari mogao dodati i proces fotokatalitičke reakcije u užem smislu, odnosno, pobuđena molekula npr. huminske kiseline - HK, se adsorbira na TiO_2 , predaje mu elektron u vodljivo područje (KP) bez da je prelazak elektrona potekao s površine TiO_2 , jednadžba (6), [56] Dalje se reakcije odvijaju sličnim mehanizmom kako je opisano u nastavku.



Da bi se spriječila površinska i volumenska rekombinacija šupljina i elektrona, odnosno smanjila na najmanju moguću mjeru i tako povećala učinkovitost procesa oksidacije TUV, potrebno je odvoditi elektrone s površine TiO_2 , odnosno "zatvoriti" male strujne krugove na površini TiO_2 kako bi se oksidacija organskih tvari mogla kontinuirano odvijati, *slika 9*, putevi 3 i 4. U vodenim otopinama je molekularni kisik čestica koja se reducira primajući na sebe elektron iz vodljivog područja (KP) TiO_2 stvarajući superoksid anion, jednadžba (7).



Ako je u suspenziju dodan i vodikov peroksid, pojavljuje se, dakle nova tvar koja ima dvostruku ulogu – prima elektron s površine TiO_2 , ali se pri tome i stvara visokoreaktivni hidroksilni radikal, jednadžba (8).



Osim toga, HO^\bullet radikal se može stvarati u suspenziji još jednim putem, reakcijom direktno superoksid radikala i dodanog H_2O_2 , jednadžba (9).



Prikazani slijed događanja na površini TiO_2 odgovara samo tzv. korisnom dijelu reakcije, odnosno putevim 3 i 4, *slika 9*. U stvarnosti se događa još nekoliko puteva aktivacije i deaktivacije (rekombinacije) koje nisu "korisne" za proces koji se promatra, *slika 9*. Može se dogoditi da se parovi elektron-šupljina rekombiniraju, bilo na površini (put 1) ili po cijelom volumenu TiO_2 (put 2) odajući energiju u obliku topline.

Za primjenu TiO_2 u realnim sustavim obrade voda, radi ekonomičnosti procesa mora postojati efikasan i učinkovit sustav odvajanja čestica TiO_2 iz vode, kako bi njegov gubitak na masi bio što manji, ali i zbog sprječavanja njegove distribucije do potrošača, ako je riječ o pitkoj vodi. Za sada su tehnike izdvajanja TiO_2 još u eksperimentalnoj fazi, a kao najperspektivnije pokazale su se:

- taloženje uz dodatak koagulanata (na bazi željeza ili aluminijska), [91], [92];
- fiksacija čestica TiO_2 na staklenim pločama ili na gelovima, [66];
- izrada tankih filmova od TiO_2 , [84], [85].

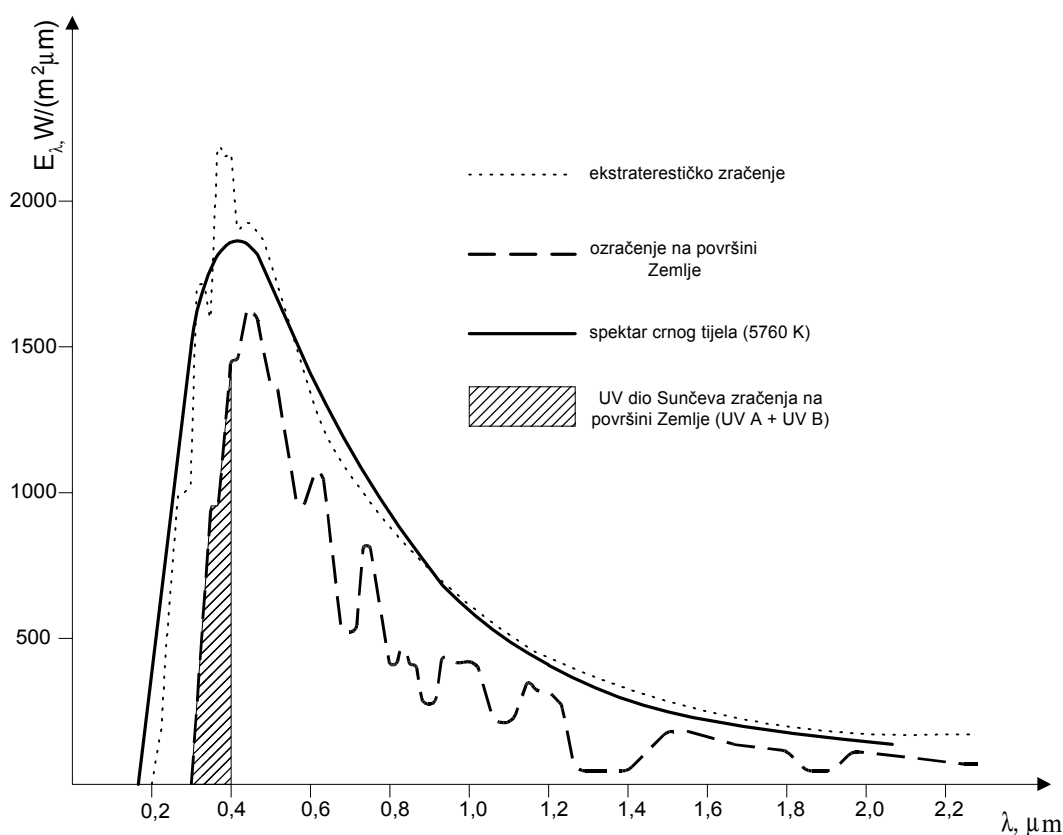
Ova dva zadnja načina imaju veliku prednost što zapravo ne ulaze u volumen vode i ne stvaraju probleme oko izdvajanja iz vode, ali im je učinkovitost po volumenu reaktora u odnosu na suspenzije smanjena.

2.5 Primjena Sunčeva zračenja u razgradnji prirodnih organskih tvari

2.5.1 Sunčevo zračenje

Sunčevo zračenje koje dolazi do Zemljine atmosfere naziva se ekstraterestičkim zračenjem. Ono se opisuje gustoćom energijskog toka koji upada na određenu površinu, okomitu na smjer Sunčevih zraka i naziva ozračenjem (engl. irradiance), [93], [94], a spektar Sunca približno odgovara spektru crnog tijela zagrijanog na 5760 K. Srednja vrijednost ekstraterestičkog ozračenja naziva se solarna konstanta i iznosi $E_0 = 1353 \text{ W/m}^2$.

Na putu kroz Zemljinu atmosferu Sunčevo zračenje slabi zbog raspršenja na molekulama plinova, na česticama prašine i dima, apsorbira se zbog interakcije s molekulama te apsorbira i raspršuje na oblacima. Osim toga, Sunčevo zračenje je različito na različitim mjestima na Zemlji, ovisi o klimatskim uvjetima i mijenja se tijekom sata, dana, mjeseca i godine. Zbog toga se i oblik spektra Sunčeva zračenja na površini Zemlje mijenja, *slika 10*. Čitav Sunčev spektar koji dopijeva na površinu Zemlje je u intervalu valnih duljina 300 nm do 2,5 μm . Dakle, prema podjelama spektra elektromagnetskog zračenja, *slika 4*, Sunce površinu zemlje ozračuje dijelom u UV B području, UV A području, vidljivom i infracrvenom području. Ovo područje UV A i UV B zračenja posebno je interesantno za heterogene fotokatalitičke procese s titanovim dioksidom kao fotokatalizatorom, jer ima dovoljnu energiju za aktivaciju titanova dioksida.



Slika 10. Spektralna gustoća dozračene snage Sunca

Stoga je pri svakom eksperimentu gdje se koristi Sunčevo zračenje za pokretanje i odvijanje nekog procesa potrebno mjeriti ozračenje ispitivane površine kako bi se stekao uvid u količinu primljene energije od Sunca i omogućila ponovljivost eksperimenata i usporedba rezultata u drugim područjima na Zemlji.

Ukupno zračenje koje upada na površinu Zemlje sastoji se od *izravnog* zračenja, koje dolazi iz prividnog smjera Sunca, i *raspršenog* (difuznog) zračenja, koje dolazi iz svih smjerova atmosfere. Obično se uređajem *piranometrom* mjeri ukupno ozračenje horizontalne plohe iz prostornog kuta 2π . Ako se zasjeni Sunčev disk tako da do mjerne plohe ne može dospjeti izravno Sunčevo zračenje, piranometar će registrirati samo raspršeno zračenje. Podaci koji se dobivaju mjerenjem na horizontalnoj plohi prije korištenja na nagnutim plohama moraju se dodatno preračunati, najčešće prema iskustvenim formulama [95]. Isto tako, globalno Sunčevo zračenje se može proračunavati i procjenjivati na temelju podataka o *insolaciji i naoblaci*, što je prikladno za područja u kojima nisu postavljeni piranometri, dok se insolacija (trajanje sijanja Sunca) i naoblaka mogu određivati bez većih tehničkih zahtjeva. To je posebno bitno ako se uzme u obzir činjenica da već postoje podaci, tj. prosječne vrijednosti, iz dužeg vremenskog perioda za insolaciju i naoblaku za pojedina područja, na temelju čega se može raditi procjena globalnog Sunčeva zračenja bez ijednog dana mjerenja piranometrom, [96].

2.5.2 Sunčevo zračenje i razgradnja POT-a

Prema [93], [2], UV dio Sunčeva spektra koji doprije na Zemljinu površinu čini 3-5% ukupnog Sunčeva zračenja na horizontalnu plohu. Samo Sunčevo zračenje, odnosno njegov UV dio spektra, *slika 10*, nedovoljan je da aktivira proces degradacije organskih tvari u vodi. Međutim, u međudjelovanju s poluvodičkim heterogenim fotokatalizatorima UV dio Sunčeva spektra uspijeva aktivirati proces degradacije organskih tvari, i to putem više različitih mehanizama (pogledati poglavlje 2.3 i 5.1.1).

Heterogeni fotokatalitički procesi sa Suncem kao izvorom zračenja mogu se koristiti u svim područjima obrade voda gdje je potrebno razgraditi ili degradirati organske tvari iz vode, bilo da je riječ o POT-u ili organskim tvarima antropogenog podrijetla (npr. otpadne tvari iz organsko-kemijskih postrojenja, tekstilnih pogona,...) [97-101].

Da bi se pojačao, tj. fokusirao UV dio spektra Sunčeva zračenja koriste se parabolička zrcala s filterima za zaustavljanje zračenja iznad 400 nm, kako bi se smanjio toplinski utjecaj na obrađivane uzorke, a propuštao samo UV dio zračenja, obično pojačan 5 do 30, pa i 50 puta. Naravno, ovakve izvedbe znatno poskupljuju investiciju i utječu na način obrade uzoraka, [102], [39]...

2.6 Pregled tehnoloških postupaka za uklanjanje POT-a iz prirodnih voda

2.6.1 Klasični postupci za smanjenje sadržaja POT-a

Do 70-tih godina XX. st. istraživanja u području djelovanja i uklanjanja otopljenih organskih tvari u vodi su bila praktički beznačajna, [103]. Spoznavanjem važnosti koju organske tvari imaju na kvalitetu pitke vode, posebno nakon njene dezinfekcije počeo se razvijati intenzivan znanstveno-istraživački rad koji je ubrzo rezultirao definiranjem nekoliko osnovnih tehnoloških koraka u obradi vode, koje ću u daljnjem tekstu nazivati klasičnim postupcima za smanjenje sadržaja POT-a.

Najvažnije skupine klasičnih postupaka za smanjivanje sadržaja POT-a su:

- oksidacija;
- koagulacija/flokulacija;
- adsorpcija na pijesku/aktivnom ugljenu;
- membranska filtracija.

U ovisnosti o količini i sastavu POT-a, a na temelju procjene i probnih eksperimenata u umanjenom mjerilu definira se tehnološki proces kao kombinacija nekih, ili svih, od spomenutih postupaka.

Oksidacija POT-a

Oksidacija organskih tvari, najčešće kao prvi korak u složenom tehnološkom postupku smanjenja sadržaja POT-a, provodi se jakim oksidacijskim sredstvima, rjeđe kisikom O_2 (iz zraka ili iz posebnih spremnika kisika). Najčešća oksidacijska sredstva su ozon O_3 , vodikov peroksid H_2O_2 , kalijev permanganat $KMnO_4$, natrijev peroksidsulfat $Na_2S_2O_8$, ... Sredstva na bazi klora – plinoviti klor Cl_2 , klor dioksid ClO_2 , hipoklorit OCl^- , kloramini, ... imaju oksidacijski učinak, ali se uglavnom koriste za dezinfekciju vode. Dakle, koriste se prvenstveno nakon obrade vode na postrojenju i smanjenja sadržaja organskih tvari, kako bi se što je moguće više smanjio potencijal za nastajanje dezinfekcijskih štetnih nusprodukata.

Koagulacija/flokulacija POT-a

Koagulacija je tehnološki postupak obrade vode tijekom kojega se u vodu dodaju određene kemikalije, obavlja se brzo i kratkotrajno miješanje, te se polagano odvija proces stvaranja i rasta koaguliranih čestica – flokulacija. Koagulacijom se uklanja POT putem 3 različita mehanizma [103]:

- destabilizacijom koloidnih tvari, smanjenjem električkog dvostrukog sloja oko čestica;
- taloženjem pojedinačnih supstanci (engl. precipitation);
- istovremenim taloženjem cijelog niza organskih supstanci (engl. coprecipitation).

U pravilu se dispergirani dio POT-a uklanja koloidnom destabilizacijom, a stvarno otopljeni dio POT-a samo taloženjem.

Učinak smanjenja sadržaja POT-a koagulacijom ovisi o nizu parametara: tipu koagulansa, dozirnoj količini koagulansa, pH vrijednosti vode, brzini i trajanju miješanja, promjenama u kvaliteti sirove vode, redosljedu doziranja kemikalija... Kao koagulansi najčešće se u praksi primjenjuju aluminijeve i željezove soli (sulfati, kloridi), a njihov izbor i dozirna količina najbolje se utvrđuje eksperimentom, jar-testom. U slučaju da se želi pojačati efekt koagulacije, doziraju se pomoćni koagulansi – flokulansi, koji su polimeri vrlo velikih molekula koje "hvataju" koagulirane čestice organskih, i anorganskih, tvari u vodi i potpomažu stvaranje velikih čestica koje se brzo talože – flokula.

Optimiranjem procesa koagulacije može se ponekad postići učinkovitost od 70%, rijetko iznad, smanjenja POT-a i uglavnom se postiže snižavanjem pH vrijednosti na područje 5-6.

Na tehnološkim postrojenjima se obično koagulacija koristi kao predhodnica filtracijskim postupcima.

Adsorpcija na pijesku/aktivnom ugljenu

Čista, mehanička adsorpcija organskih tvari uz često primjećeno i katalitičko djelovanje filtracijskih materijala se događa i na zrnima pijeska i na česticama aktivnog ugljena, s razlikom da aktivni ugljen ima višestruko veću adsorpcijsku površinu. Zbog toga on preuzima primat u adsorpcijskim procesima za smanjenje sadržaja POT-a. Uz to, on ima i dodatni koristan efekt – predstavlja povoljnu podlogu za razvoj mikroorganizama koji su sposobni, u određenim uvjetima, razgrađivati organske tvari. Mikroorganizmi su obično nesposobni razgrađivati velike organske molekule, ali u slučaju primjene jakih oksidacijskih tvari, velike organske molekule se mogu cijepati na manje, koje su biorazgradive, npr. primjenom ozona stvaraju se biološki razgradive tvari [104-106]. Prema [30] adsorpcija i biorazgradnja se odvijaju neovisno jedna o drugoj.

Aktivni ugljen se na većim postrojenjima primjenjuje u granulama, kao filtracijski sloj, ali se može, prvenstveno na manjim postrojenjima, koristiti i ugljen u prahu, koji potpomaže proces koagulacije i flokulacije ili se koristi samostalno, [107]. Učinkovitost postupka adsorpcije POT-a se kreće u granicama 50-70% (uglavnom iskazano kao redukcija DOC-a), a poboljšanja se postižu uspostavom mikrobioloških kolonija i odgovarajućom predpripremom POT-a, [30, 103]

Membranska filtracija

Membranski postupci za uklanjanje POT-a iz vode su noviji postupci, ali ih se još uvijek može smatrati klasičnim postupcima obrade vode jer predstavljaju, pojednostavljeno rečeno, finu mehaničku filtraciju POT-a (i ne samo POT-a).

Membranski procesi se dijele u više skupina, u ovisnosti o: veličini pora na membranama, području zaustavljanja tvari određenih molekularnih masa iz vode (engl. molecular weight cutoff), materijalu i geometriji membrana, ciljanim supstancama koje se želi ukloniti, tipu vode koja se obrađuje, kvaliteti vode koja se želi postići, pogonu – tlačnom ili električnom...

U obradi voda se ustalio tlačni membranski proces, a prema dimenzijama supstanci koje se žele ukloniti iz vode razlikuju se:

- reverzna osmoza, koja se uglavnom koristi za uklanjanje soli iz bočatih voda ili iz morske vode. Za njeno odvijanje potrebne su visokotlačne crpke, s radnim tlakovima

10 – 80 bara, koji su potrebni da bi se svladala osmotska razlika tlakova čiste vode s jedne strane i vode s otopljenim tvarima s druge strane membrane;

- nanofiltracija, postupak kojim se uglavnom uklanjaju tvari iznad područja 200-1000 daltona molekularne mase. Ovdje su niži pogonski tlakovi i kreću se od 5 – 10 bara. Prednost ove tehnologije je u paralelnom uklanjanju više skupina tvari iz vode –boja, POT, čak i kationi tvrdoće vode – Ca^{++} i Mg^{++} pa je jednim korakom moguće ukloniti jednaku količinu tvari kao i tehnološki proces s više drugih različitih koraka. U ovakvim slučajevima nanofiltracija može parirati po cijeni ostalim tehnologijama;
- ultrafiltracija, postupak kojim se uklanjaju iz vode tvari širokog područja molekularnih masa – od 1000 do 50 000 daltona. Koristi još niže tlakove za pogon – 1 – 7 bara;
- mikrofiltracija, s veličinom pora $d \geq 0,1 \mu\text{m}$. Primarna namjena ovih postupaka je uklanjanje dispergiranih čestica i mikrobioloških organizama.

Za uklanjanje POT-a, prema nabrojanim karakteristikama najprikladniji postupak je nanofiltracija. Uobičajeni rezultati za ovakve postupke u uklanjanju TOC-a kreću se oko 80%, mada postoje i realni slučajevi kada se može pojaviti i bitno niži učinak membrana, od svega ca 30%. U smanjenju potencijala za nastanak trihalometana rezultati se kreću i iznad 90%.

Membranski postupci su prikladniji za obradu podzemnih voda na kvalitetu pitke vode zbog visokih predtretmanskih zahtjeva za obradu površinskih voda.

Nakon neke kombinacije nabrojanih postupaka uklanjanja POT-a, vodu je prije distribucije, odnosno tijekom distribucije potrošačima, potrebno dezinficirati.

Danas postoje dvije osnovne koncepcije u dezinficiranju vode: kemikalijama koje pokazuju rezidualno djelovanje te dezinfekcija UV svjetiljkama s maksimumom zračenja na 254 nm.

Dezinfekcija kemikalijama na bazi klora – plinoviti klor Cl_2 , klorov dioksid ClO_2 , hipoklorit OCl , kloramini - stvara u reakciji s organskim tvarima iz vode i/ili bromidima štetne dezinfekcijske nusprodukte (DNP).

Od DNP prilikom primjene plinovitog klora najštetniji za ljudsko zdravlje su trihalometani (skupina atoma metana halogeniziranih djelimično ili potpuno s Cl ili Br) te halogenizirane octene kiseline.

U slučaju primjene dezinfekcije s UV zračenjem na valnoj duljini 254 nm ne postoji opasnost od stvaranja štetnih nusprodukata. UV zračenje razara staničnu strukturu mikroorganizama, konkretno - najjače razara DNA molekule i praktički ne sudjeluje ni u kakvim drugim kemijskim reakcijama u vodi ili s vodom. Jedina mana ovakvim sustavima je što nema rezidualnog djelovanja i postoji mogućnost naknadne kontaminacije vode mikroorganizmima. U slučaju ispravnog održavanja distribucijske mreže (redovno ispiranje, bez prodora vanjske obloge kroz cijevi do vode...) niti taj parametar (rezidualno djelovanje) više ne može tehnologijama kloriranja dati izrazitu prednost nad UV dezinfekcijom.

2.6.2 Novi postupci – UOP

Detalji o primjeni unaprijeđenih oksidacijskih procesa mogu se vidjeti u poglavlju 2.2 i 2.3. Ako se koristi umjetno UV zračenje (a mora, ako postoji potreba opskrbe potrošača 24 h/dan), onda je jedan od najbitnijih podataka njegova potrošnja i period korištenja jedne svjetiljke.

Električna iskoristivost η UV svjetiljki se kreće oko 35 – 40 %. Njihova trajnost je ovisno o tipu i proizvođaču između 5000 i 15000 radnih sati (najčešće se navodi 8000- 9000 h). Nakon isteka tog vremena, intenzitet UV zračenja opada, odnosno η se bitno smanjuje, te ih je potrebno zamjeniti.

Čest problem kod obrade vode UV zračenjem jest polimerizacija ili stvaranje naslaga Fe hidroksida, karbonatnih krutih slojeva i dr. na stijenci kvarcne cijevi unutar koje se nalazi UV svjetiljka. Stoga su mnogi UV reaktori opremljeni klizajućim čistačima kvarcnih cijevi. Samo čišćenje se provodi ručno ili motorno nakon određenog vremena ili po smanjenju intenziteta zračenja lampe.

2.6.3 Usporedba postojećih tehnoloških postupaka

Osnovne prednosti fotokatalitičkih procesa unutar UOP procesa, a pogotovo prema "klasičnim" postupcima mogu se nabrojati kroz više točaka:

- fotokatalitička reakcija nije specifična, što znači da posjeduje kapacitet za degradacijom ili mineralizacijom širokog spektra organskih tvari;
- proces je vrlo snažan, u ovisnosti o izboru izvora UV zračenja može se postići potpuna mineralizacija organskih tvari;
- proces je otporan na organska zagađenja;
- postoji mogućnost primjene fotokatalize ne samo na onečišćene vode, već i na onečišćeni zrak;
- mogućnost izbora stupnja razgradnje organske tvari;
- proces bez pojave, odnosno s minimaliziranim iznosom, štetnih nusprodukata;
- mali investicijski troškovi;
- jednostavna ugradnja u već postojeće sustave za obradu vode i kombinacija s ostalim tehnologijama obrade;
- mogućnost utjecaja na brzinu reakcije, u ovisnosti o unešenoj energiji u sustav
- postoji potencijal korištenja Sunčeva zračenja za aktivaciju procesa degradacije organskih tvari.

- postoji potencijal kombiniranja, i dobivanja sinergističkog efekta, TiO_2 i aktivnog ugljena u prahu, odnosno adsorbensa i fotokatalizatora, što doprinosi ekološkom rješavanju problema POT-a u vodi, [99], [108].

Kod većine klasičnih oksidacijskih postupaka, nužno je određeno kontakno vrijeme, koje obično iznosi 10 do 15 minuta. Dakle, da bi se osigurao kontakt dozirano sredstvo za oksidaciju (npr. ozon) - molekula organske tvari, potrebno je odgovarajuće dimezionirati reakcijsku posudu, odnosno spremnik.

Kod primjene UV tehnologije, kontakno vrijeme nije od primarnog značaja. Nastali hidroksilni radikali HO^\cdot stupaju u reakciju 10^6 do 10^9 puta brže od ozona. Ulazni parametar za dimezioniranje uređaja jest količina energije UV zračenja određene valne dužine po jedinici volumena obrađene vode. Ta veličina, izražena u kJ/m^3 ovisi o vrsti organske tvari i željenom stupnju degradacije, a utvrđuje se na temelju laboratorijskog i pilot ispitivanja. Dimezioniranje uređaja ovisit će o snazi izvora zračenja, odnosno UV svjetiljke te kapacitetu uređaja.

Tablični prikaz osnovnih karakteristika pojedinih karakterističnih tehnoloških postupaka obrade vode dan je u tablici 2, prema [109].

	TEHNOLOŠKI POSTUPAK	UČINAK SMANJENJA POT-a	specifični utrošak energije, kJ/m^3	karakteristike
1	UOP	30-95	200-2000	jednostavnost sustava, bez štetnih nusprodukata
2	koagulacija/flokulacija + taloženje+filtracija	10-30(50)	200	slab učinak procesa, izdaci za kemikalije
3	kao 2 + jaki oksidansi	20-50	200	znatni izdaci za kemikalije, štetni nusprodukti
4	kao 2 + promjene pH vrijednosti	25-65	200	vrlo veliki izdaci za kemikalije, osjetljivost procesa
5	preozonizacija + +filtracija +ozonizacija +biološka filtracija	30-70	600	znatni izdaci za kemikalije, osjetljivost procesa, investicijski trošak velik
6	membranska filtracija	-100	-3000	veliki izdaci za kemikalije i veliki potrošak energije

Tablica 2. Tehnološki postupci i njihove karakteristike

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Opis eksperimentalnog rada

Eksperimentalni rad u sklopu izrade magistarskog rada sastojao se od slijedećih koraka:

1. Uzimanje uzoraka iz jezera "Jezero" kod Njivica, otok Krk;
2. Priprema ispitnih uzoraka sa jezerskom vodom;
3. Ispitivanje različitih parametara tijekom eksperimenta, (ali i nakon obrade uzoraka);
4. Bilježenje i obrada rezultata;
5. Donošenje zaključaka na temelju obrađenih rezultata.

1. Uzimanje uzoraka

Voda koja je bila predmet ispitivanja (karakteristike navedene u poglavlju) je nakon uzorkovanja u posude od polikarbonatne smole volumena 25 litara i donošenja u Laboratorij smještena u hladnjak na +4°C, kako bi se tijekom 5-7 dana uspio održati što jednoličniji sastav vode.

Prije početka eksperimenta svo posuđe koje je korišteno tijekom eksperimenta ispirano je najprije otopinom Helmanex II i demi vodom, zatim mješavinom HNO₃:H₂SO₄ 1:1. Nakon toga je posuđe ponovo ispirano demi vodom (0,05 µS/cm) i ostavljano u sušionik na 50°C na sušenje.

2. Priprema ispitnih uzoraka

12-15 sati prije eksperimenta uzorci vode iz hladnjaka pušteni su da se protemperiraju na cca 24°C. Nakon vaganja praha TiO₂ i doziranja s 800 ml vode u svaku reakcijsku posudu, reakcijska posuda je zatim prekrivena kartonskom kutijom obloženom aluminijskom folijom kako bi se spriječio svaki upad zračenja. Nakon isteka 10 minuta miješanja u mraku posuda je otkrivena i izložena Sunčevu zračenju. Brzina vrtnje magnetskog mješača iznosila je 400 o/min.

3. Ispitivanje različitih parametara tijekom eksperimenta

U svakom pokusu paralelno su izlagane 3 suspenzije Sunčevu zračenju. Uzorkovanje je obavljeno u 1., 30., 60. i 120.-oj minuti pokusa, a praćeni su parametri: temperatura suspenzije, sadržaj otopljenog kisika, apsorbancija na 254 nm uzorka profiltriranog kroz 0,45 µm membranu, apsorbancija nefiltriranog uzorka kroz područje 250-400 nm valnih duljina, boja (ADMI, mg/L Pt-Co), pH i mutnoća, također filtriranih i nefiltriranih uzoraka.

Uzimanje uzoraka za analize tijekom eksperimenta obavljalo se pipetiranjem. Uzorkovano je po 40 ml suspenzije, ili 5% ukupnog volumena suspenzije.

Uzorak od 40 ml suspenzije je zatim filtriran na 0,45 μm membrani. Jedna filter-membrana je korištena za seriju od 3 uzorka. Sama filtracija obavljala se tako da se najprije 50 ml demineralizirane vode propusti kroz filter radi ispiranja eventualnih nečistoća, zatim se po 10 ml suspenzije propuštalo kroz filter, također radi ispiranja. Tih prvih 10 ml filtrata se odbacivalo i tek onda isfiltrirao ostatak od 30 ml, što je dovoljna količina za daljnje analize.

Koraci 4. i 5. bit će opisani posredno u nastavku.

3.2 Opis eksperimentalnih uređaja i metoda

Tijekom eksperimentalnog rada korišteni su slijedeći uređaji:

1. Reaktor, koji se sastoji od kružne posude promjera 14 cm, od borosilikatnog stakla 3.3, visine 6,9 cm, sposobne za prihvat maksimalno 970 ml vode;
2. UV-VIS spektrofotometar, tip 8430, proizvođač HEWLETT PACKARD;
3. UV-VIS spektrofotometar tip DR/4000, proizvođač HACH;
4. Turbidimetar, tip 2100AN, proizvođač HACH;
5. Termostatirajuća kupka, tip 3M i L, proizvođač LAUDA;
6. Magnetske mješalice, tip IKA MAG i tip IKA RH basic, proizvođač IKA, te tip Rotamix 545, proizvođač Tehnica;
7. Digitalni termometar, tip 110, proizvođač TESTO;
8. Laboratorijski pH-metar, tip 540 GLP, proizvođač WTW;
9. Uređaj za mjerenje otopljenog kisika u vodi, tip OXI 325, proizvođač WTW;
10. Laboratorijska vaga – Sartorius MC1, s rezolucijom 0,01 mg;
11. Osobno računalo, pentium 166 MHz, 32 RAM memorije, 1,7 GB HD, tip Venturis FX, proizvođač DIGITAL;
12. TOC analizator, tip 5050, proizvođač SHIMADZU;
13. Piranometar Geofizičkog zavoda u Zagrebu, KIPP& ZONEN, ugrađen u automatsku meteorološku postaju META 801, proizvođač INSTITUT "JOŽEF STEFAN";
14. UV eritemalni radiometar, model tip UV-S-E-T, proizvođač SCINTEC.

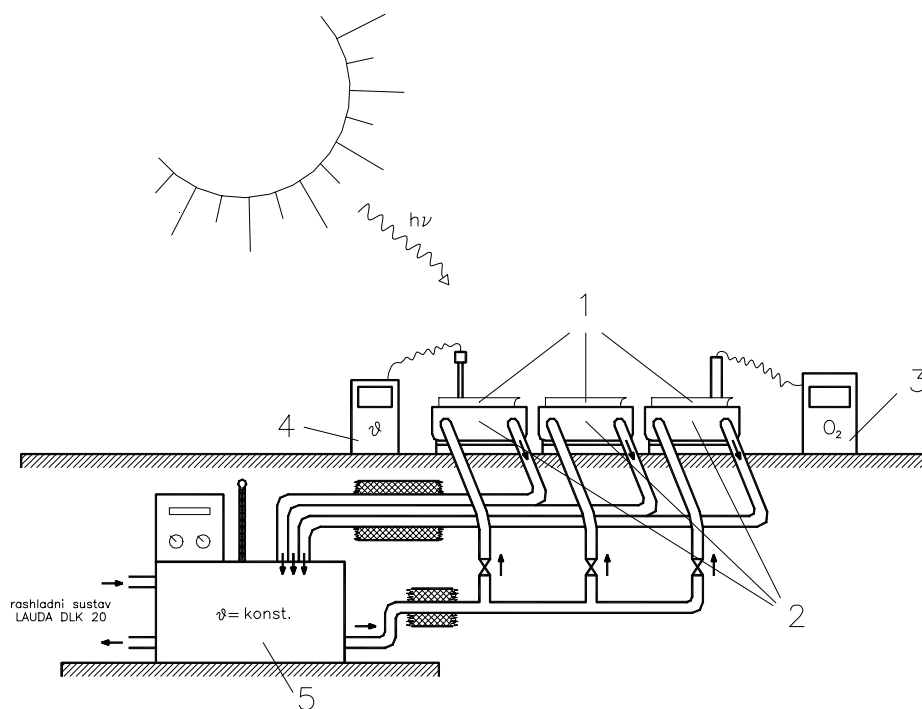
Kemikalije i laboratorijska oprema:

1. Titanov dioksid TiO_2 – kristalne forme anatas, čistoće 99,9+, proizvođač Aldrich;
2. Titanov dioksid TiO_2 – kristalne forme rutil, čistoće 99,9+, proizvođač Aldrich;
3. Vodikov peroksid, 30% (pro analysi, Kemika-Zagreb);
4. Filterske membrane od celuloznog nitrata s veličinom pora $0,45\mu\text{m}$, proizvođača Sartorius.

Sve kemikalije su korištene u izvornom, dostavljenom obliku.

3.2.1 Opis eksperimentalnog sustava

Eksperimentalni sustav se sastoji od (slika 11): reaktora (3 kom.), termostatirajuće posude (3 kom.), magnetnih mješalica (3 kom.), termostatirajuće kupke (1 kom.) te razdjelnice i crijeva za dovod i odvod protemperirane vode, kojom se održavala temperatura u reaktorima $24,0\pm 1^\circ\text{C}$.



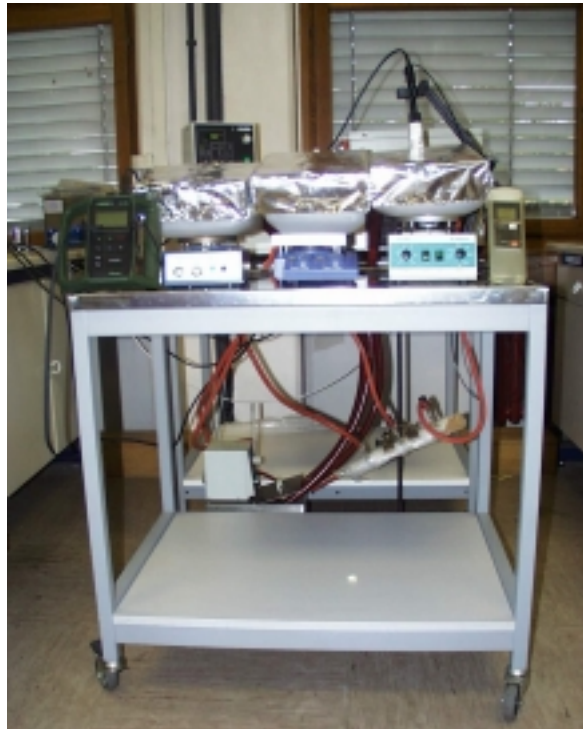
Slika 11. Eksperimentalni sustav: 1. fotokatalitički reaktor, 2. termostatorajuća posuda, 3. uređaj za mjerenje sadržaja otopljenog kisika, 4. termometar, 5. termostatorajuća kupka



Slika 12. Fotografija eksperimentalnog sustava ispred Laboratorija za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu

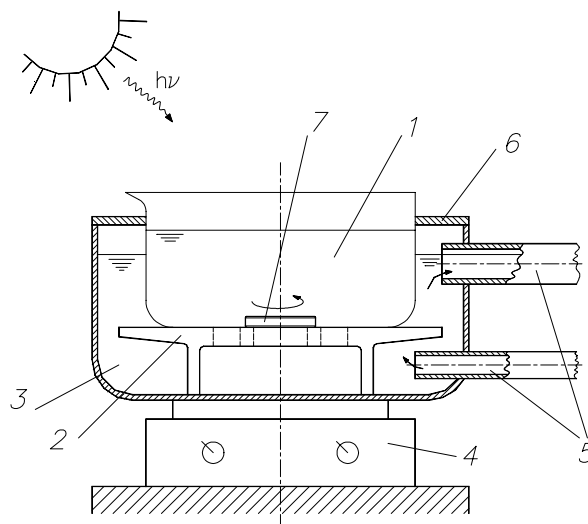
Posebna skupina pokusa odvijala se u zaklonu od Sunčeva zračenja, s dodatnim zaštitnim poklopcima od kartona presvučenog aluminijskom folijom kako bi se spriječio upad bilo kojeg zračenja na suspenziju TiO_2 . Ova skupina eksperimenata je poslužila za utvrđivanje

adsorpcijskih procesa na česticama TiO_2 , ali i kao tzv. slijepe probe pokusa sa Sunčevim zračenjem.



Slika 13. Pokusi zaklonjeni od Sunčevog zračenja

3.2.2 Fotokatalitički reaktor



Slika 14. Detalj iz eksperimentalnog sustava: 1. reaktor s ispitivanim uzorkom, 2. keramička podloga, 3. termostatirajuća posuda s demineraliziranom vodom, 4. magnetska mješalica, 5. sustav crijeva za dovod i odvod vode za termostatiranje uzorka, 6. poklopac na termostatirajućoj posudi za smanjenje upada Sunčeva zračenja u termostatirajući sustav, 7. magnetski mješlač, presvučen teflonom.

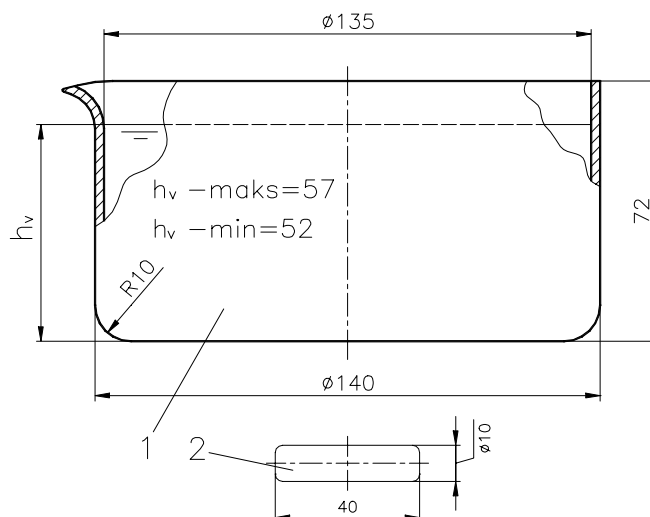
Na slici 14 prikazan je detalj iz eksperimentalnog sustava. Voda za termostatiranje uzoraka (demineralizirana voda) se dovodi i odvodi crijevima, 5. Svaki od tri reaktora je imao svoj

posebni dolazni i odlazni vod za termostatirajuću vodu, a oni su tijekom izvođenja eksperimenta, radi smanjenja upada topline od Sunca u sustav termostatiranja, bili izolirani PVC folijom sa zračnim jastučićima i prekriveni bijelim papirom, što se može vidjeti na slici 15.



Slika 15. Fotografija detalja eksperimentalnog sustava za vrijeme odvijanja eksperimenta – reaktori s termostatirajućim posudama

Reaktor je posuda, detaljno prikazana na slici 16, izrađena od borosilikatnog stakla, koje propušta zračenja iznad 300 nm valne duljine. Tijekom izvođenja eksperimenta, uzorak je miješan brzinom vrtnje cca 400 min^{-1} , jer se u tom slučaju stvarao vrtlog na sredini uzorka koji je omogućavao bolje otapanje zraka, a time i kisika u uzorak, jer kisik je jedan od bitnih elemenata za odvijanje procesa fotooksidacije organskih tvari.



Slika 16. Detaljna skica reaktora. 1.- posuda od borosilikatnog stakla 3.3, 2. – teflonski mješač

3.2.3 Parametri praćenja odvijanja eksperimenata

Tijekom eksperimenta praćeni su slijedeći parametri na uzorcima:

- UV apsorbanacija na 254 nm - A(254), u kvarcnoj kiveti 1 cm;
- boja – u ADMI jedinicama i u jedinicama °Pt-Co ljestvice i to na dvije valne duljine: 455 i 465 nm;
- pH;
- otopljeni kisik;
- temperatura;
- mutnoća;
- DOC vrijednost.

Nakon završetka izlaganja suspenzije Sunčevom zračenju, preostala količina suspenzije je profiltrirana kroz 0,45 µm membranu (svaka suspenzija na novi filter, uz 50 ml početnog filtrata koji se baca), prelivena u staklene bočice 300 ml sa brušenim čepom, smještena u hladnjak na 4°C i gotovo u pravilu, slijedećeg dana odnošena na analizu određivanja otopljenog organskog ugljika DOC.

Opis parametara praćenja odvijanja eksperimenata

Mjerenje apsorbanacije

Intenzitet apsorpcije elektromagnetskog zračenja nekog uzorka na nekoj valnoj duljini zračenja ovisi o više parametara, prema pretpostavkama Beer-Lambertova zakona:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot [J] \cdot l \quad (10)$$

gdje je: I_0 – intenzitet ulaznog svjetla (zračenja);

I – intenzitet izlaznog svjetla nakon prolaska kroz uzorak duljine l ;

ε - molarni apsorpcijski koeficijent;

$[J]$ – molarna koncentracija apsorbirajuće supstance u uzorku;

l – put kojega svjetlost prelazi kroz uzorak (unutrašnja širina kivete).

Bezdimenzijski produkt na desnoj strani jednakosti (10) $\varepsilon[J]l=A$ naziva se apsorbanacija uzorka, a bezdimenzijski produkt na lijevoj strani $I/I_0=T$ naziva se transmitancijom.

Apsorbanacija A predstavlja negativan logaritam od transmitancije T :

$$\log T = -A \quad (11)$$

Određuje se uređajem spektrofotometrom, uz prvotno propuštanje svjetla kroz čisto otapalo (demineralizirana ili destilirana voda, ako se određuje koncentracija tvari otopljenih u vodi) za nuliranje iznosa koncentracije.

U mjerenjima apsorbancije na 254 nm (što je dogovorena vrijednost za mjerenja organskih tvari otopljenih u vodi) koristio sam kvarcne kivete duljine puta 1 cm.

Boja

Boja u vodi može biti posljedica prisutnosti prirodnih željezovih ili manganovih iona, huminskih tvari, planktona, industrijskog otpada itd. Ako dugogodišnja mjerenja pokazuju da je sadržaj željeza i mangana malen, a također je utvrđeno da u blizini nekog vodozahvata nema industrijskih zagađivača, može se zaključiti da većina boje potječe od huminskih tvari, odnosno od prirodnih organskih tvari u vodi. Prema [110] postoji više načina određivanja boje – vizualnom komparacijom sa standardnim obojenim otopinama (mg/l Pt-Co skale), spektrofotometrijske metode, tristimulusne filterske metode... Za svako određivanje "prave" boje potrebno je uzorke profiltrirati s 0,45 µm membranom kako bi se uklonila mutnoća, koja jako interferira s bojom.

Tijekom analize uzoraka koristio sam dvije metode, obje prikladne za mjerenja boje pitkih voda, i obje određivao spektrofotometrijski.

Prva metoda - ADMI vrijednost boje (American Dye Manufacturers Institute) se određuje mjerenjem transmitancije u uzorku u intervalima po 10 nm, od 400 do 700 nm. Te vrijednosti se konvertiraju u niz apstraktnih vrijednosti koje vrijednosti opisuju boju kako je vidi prosječno ljudsko oko.

Druga metoda – određivanje boje u mg/L Pt-Co skale – sastojala se u određivanju apsorbancije kloroplatinatnog iona na 455 i 465 nm i određenim algoritmom do izračunavanja vrijednosti boje koja odgovara skali mg/L Pt-Co. Izvorno, ova metoda je nastala vizualnim uspoređivanjem uzoraka s otopinom kojoj se boja određivala otapanjem 1 mg Pt/L kao kloroplatinatni ion, a udio kobalta u odnosu na platinu je davao različite nijanse boje.

pH vrijednost

pH vrijednost predstavlja logaritamsku skalu za iskazivanje kiselosti ili lužnatosti otopine. U aproksimativnom izražavanju pH vrijednost predstavlja negativan logaritam koncentracije vodikovih iona u otopini $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$. Stvarno govoreći, pH vrijednost ne ovisi o koncentraciji, nego o aktivitetu H^+ iona u otopini [111] (pojednostavljeno rečeno – aktivitet predstavlja koncentraciju neke tvari prilagođenu realnim, ne idealnim uvjetima). Eksperimentalno određivanje pH vrijednosti može se obavljati na više načina – indikatorima (mjernim trakama koje mijenjaju boju u ovisnosti o pH ili dozirnima otopinama određenih koncentracija koje također mijenjaju boju uzorka u ovisnosti o pH) ili potenciometrijski – s prikladnim indikatorom i referentnim elektrodama (kalomelova, srebro-srebro kloridna, ...). Pri tome staklena elektroda djeluje kao polovica mjernog kruga, stvarajući razliku potencijala proporcionalnu koncentraciji $[\text{H}^+]$. Taj potencijal se mjeri relativno u odnosu na referentnu elektrodu koja je u kontaktu s uzorkom (npr. kalomelova), [112].

Odeđivanje pH vrijednosti vode obavljao sam laboratorijskim pH-mV-metrom sa kalomelovom elektrodom SenTix 97T, pogodnom za mjerenja u temperaturnom području 5-

80°C. Sonda posjeduje i temperaturni osjetnik, a uređaj na temelju njegovog signala ugrađenim algoritmom provodi temperaturnu kompenzaciju pH vrijednosti.

Mutnoća

Mutnoća je izraz za optičko svojstvo otopine/suspencije da dijelom apsorbira, a dijelom raspršuje svjetlo, odnosno zračenje, a ne da ga propušta pravolinijski kroz svoj volumen. U prirodnim površinskim vodama mutnoću čine dispergirane i koloidne čestice organskih i anorganskih tvari, gline, algi i drugih mikroskopskih organizama.

Mjerenje mutnoće se temelji na usporedbi raspršenja svjetla uzorka s raspršenjem svjetla standardne otopine/suspencije pod istim mjernim uvjetima. Formazinski polimer se koristi kao primarni standard za referentnu otopinu/suspenciju, a vrijednosti mutnoće iskazuju se u nefelometrijskim jedinicama NTU (engl. nephelometric turbidity unit).

Mjerenja mutnoće uzoraka obavljao sam na laboratorijskom turbidimetru tip 2100 AN, proizvođača HACH, koji mjeri intenzitet svjetla na 4 detektora – pravocrtno, pod kutem od 90°, na području između 0° i 90° te na području između 90° i 180°.

Otopljeni kisik

Otopljeni kisik u površinskim vodama ovisi o mnogobrojnim fizikalnim, kemijskim i biološkim aktivnostima u vodi te uz vodu (trenutnim klimatskim uvjetima). Podatak o količini otopljenog kisika je vrlo bitan za brzu procjenu stanja u jezerima. Osim toga, vrlo je bitan podatak i u postrojenjima za obradu vode, pogotovo na filterskom dijelu, gdje se prati pad koncentracije u ovisnosti o razvijenosti i broju mikroorganizama u filtracijskom sloju.

U načelu postoje dva osnovna načina mjerenja otopljenog kisika – jodometrijski test, s titracijom i pomoću elektrode s membranom. Tijekom mjerenja korišten je ovaj drugi način, baš zbog njegove jednostavnosti, točnosti i prilagođenosti mjerenjima muljevitih, gušćih i mutnih uzoraka. Princip mjerenja sastoji se od slijedećeg: mjerna sonda sa selektivnom (propusna za molekularni kisik) membranom, najčešće galvanskog tipa, sastoji se od dvije metalne elektrode, razdvojene membranom i odgovarajućim elektrolitom. Difuzijska struja koja nastaje prolaskom molekularnog, otopljenog kisika kroz membranu proporcionalna je koncentraciji kisika u otopini.

Za mjerenja O₂ korišten je uređaj oksimetar, tip WTW tip Oxi 325, sa sondom Cellox 325.

Temperatura

Temperaturu uzoraka je određivana prije, tijekom i neposredno nakon eksperimenta. Korišten je mjerni uređaj tip 110, proizvođača TESTO, s NTC termistorskim osjetnikom, obloženim staklenom zaštitnom cijevi. Točnost uređaja kreće se u granicama $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ u granicama temperatura -25°C do $+74,9^{\circ}\text{C}$.

DOC vrijednost

DOC vrijednost za uzorak vode određuje se zapravo na uređaju TOC analizatoru. Ukupni organski ugljik (TOC) je mjera sadržaja ugljika u otopljenoj i neotopljenoj organskoj tvari. Anorganski ugljik pri tome mora biti ili odstranjen iz uzorka prije analize ili prvo uračunat u ukupnu vrijednost TOC-a i zatim prikladnim načinom izuzet iz ukupne vrijednosti. Filtriranjem uzorka kroz 0,45 μm filterske membrane, umjesto TOC-a dobiva se vrijednost za DOC. Dodatni oblici TOC-a su VOC (hlapivi dio organskog ugljika, koji ishlapi zakiseljavanjem i propuhivanjem uzorka inertnim plinom) i NPOC (nehlapivi dio organskog ugljika, koji zaostane u uzorku nakon zakiseljavanja i propuhivanja plinom). Korisno je napomenuti da je VOC kod površinskih voda jako nizak, tako da se praktički određivanjem NPOC-a dobiva vrijednost za DOC, odnosno TOC, [110]. Ovaj način mjerenja DOC-a, kao NPOC, korišten je, kao precizniji način za određivanje vrijednosti DOC-a u radu s jezerskom vodom, koja ima relativno visok sadržaj bikarbonata i smeta u analitičkim postupcima.

Uređaj koji je korišten za određivanje vrijednosti DOC-a je tip 5050, proizvođača SHIMADZU.

3.3 Predmet eksperimentalnog rada

Svi eksperimenti izvođeni su s originalnom sirovom vodom iz "Jezera" kod Njivica. Svakih 7 dana su donošeni novi uzorci i čuvani na +4°C.

Prosječan sastav sirove jezerske vode s parametrima bitnim za eksperimentalni rad prikazan je u *tablici 3*:

Parametar	Iznos
pH – vrijednost	8,10-8,20
Mutnoća, NTU	0,6-1,2
A(254) nm, cm ⁻¹	0,111-0,135
Potrošak KMnO ₄ , mg/L	18,50-20,50
Boja: ADMI, mg/L Pt-Co-455,465 nm (profiltrirano kroz 0,45 µm membranu)	9-13, 5-11, 4-10
Alkalitet, mg/L kao CaCO ₃	185-200
Željezo, µg kao Fe	40
Aluminij, µg kao Al	50
DOC, mg/L C (mjereno kao NPOC)	4,650-5,100

Tablica 3. Prosječan sastav sirove vode iz "Jezera" kod Njivica

4 REZULTATI

4.1 Eksperimenti u sustavu s djelovanjem Sunčeva zračenja na uzorke

A- kristalni oblik TiO₂ – anatas, R-kristalni oblik TiO₂ – rutil

Naziv pokusa	Slike za opis pokusa	Dodatak TiO ₂ , g/l	Dodatak H ₂ O ₂ , mg/l	Temperatura u reaktoru, °C	A/A ₀ (254), %, 120 minuta	DOC/DOC ₀ , %, 120 minuta
S-1	17-20	0,05 A	0	24,0±1	73,56	99,38
S-2	21-24	0,1 A	0	24,0±1	57,49	100
S-3	25-28	0,5 A	0	24,0±1	46,37	86,76
S-4	29-32	0,8 A	0	24,0±1	39,31	81,16
S-5	33-36	1,0 A	0	24,0±1	31,47	80,13
S-6	37-40	1,5 A	0	24,0±1	32,41	83,93
S-7	41-44	0,05 R	0	24,0±1	85,56	98,84
S-8	45-48	0,1 R	0	24,0±1	71,47	100
S-9	49-52	0,5 R	0	24,0±1	35,23	88,24
S-10	53-56	0,8 R	0	24,0±1	36,45	77,49
S-11	57-60	1,0 R	0	24,0±1	25,62	78,99
S-12	61-64	1,5 R	0	24,0±1	26,79	79,40
S-13	65-68	0	6	24,0±1	103,3	100
S-14	69-72	0	18	24,0±1	102,4	100
S-15	73-76	0	54	24,0±1	99,17	100
S-16	77-80	0	0	24,0±1	103,41	100
S-17	81-84	0,5 A+0,5 R	0	24,0±1	41,18	91,34
S-18	85-88	0,25 A+0,25 R	0	24,0±1	43,24	90,51
S-19	89-92	1,0 A	6	24,0±1	36,09	94,31
S-20	93-96	1,0 A	18	24,0±1	34,57	90,48
S-21	97-100	1,0 A	54	24,0±1	31,97	91,55
S-22	101-104	1,0 R	6	24,0±1	24,09	87,87
S-23	105-108	1,0 R	18	24,0±1	21,92	85,68
S-24	109-112	1,0 R	54	24,0±1	9,26	74,89

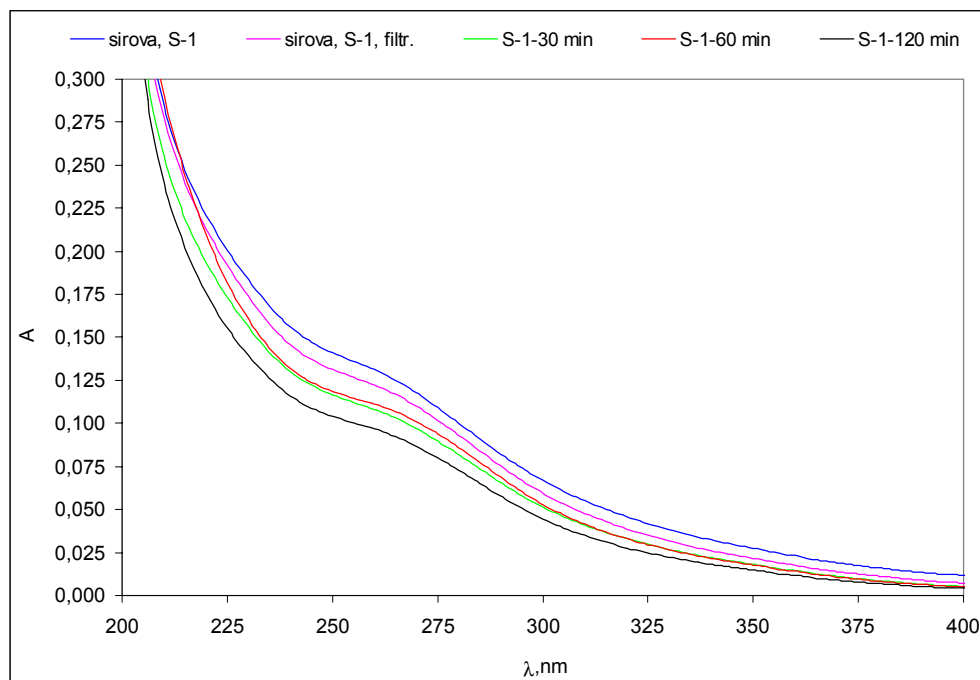
Tablica 4. Podaci o eksperimentima u sustavu s djelovanjem Sunčeva zračenja na uzorke

Pokus S-1.

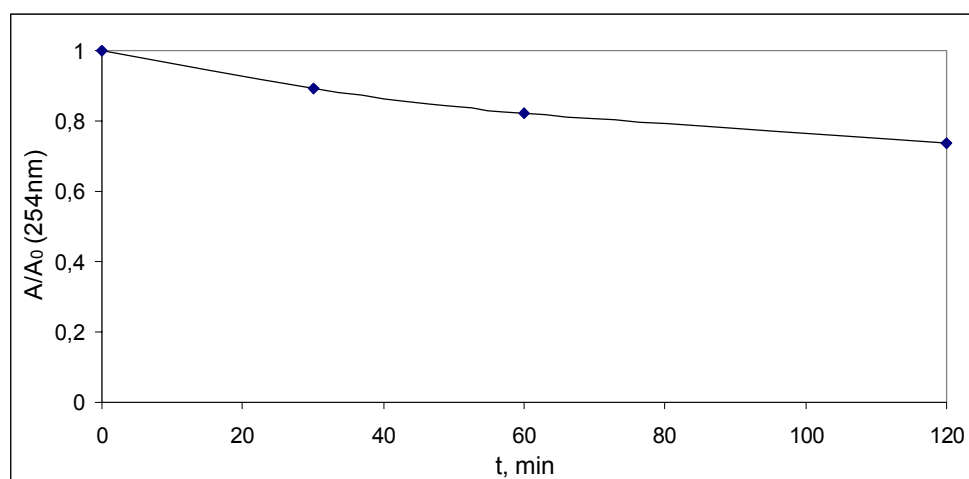
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $417,75 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

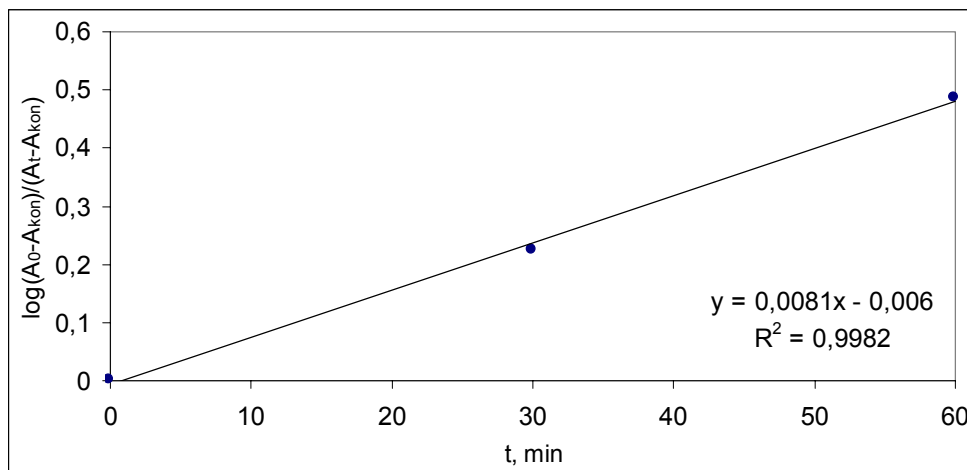
- UVI: 1,741 MED/h



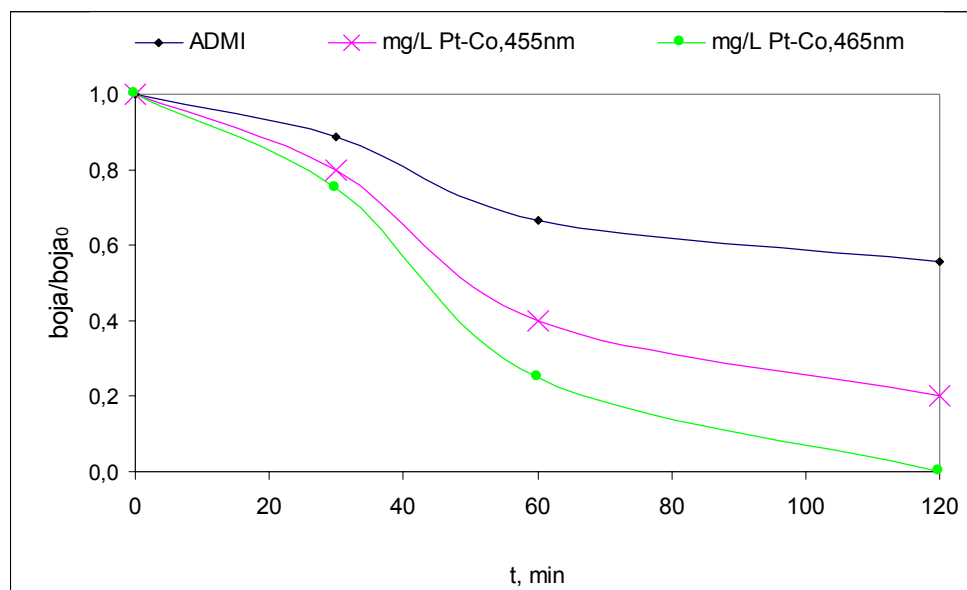
Slika 17. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 18. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 19. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 20. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

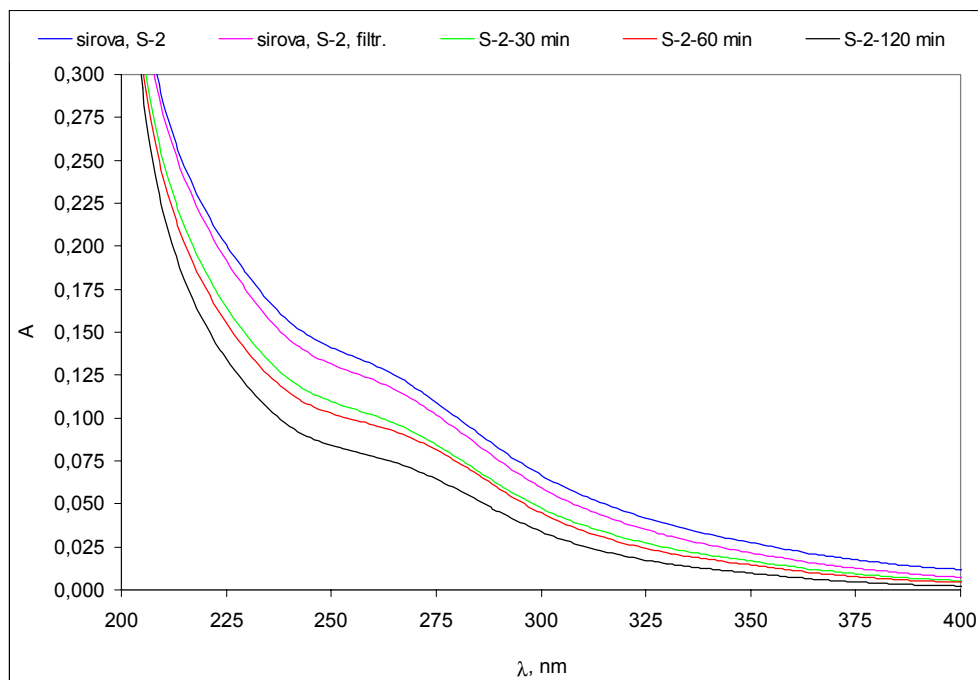
S-1: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 277,3$ min.

Pokus S-2.

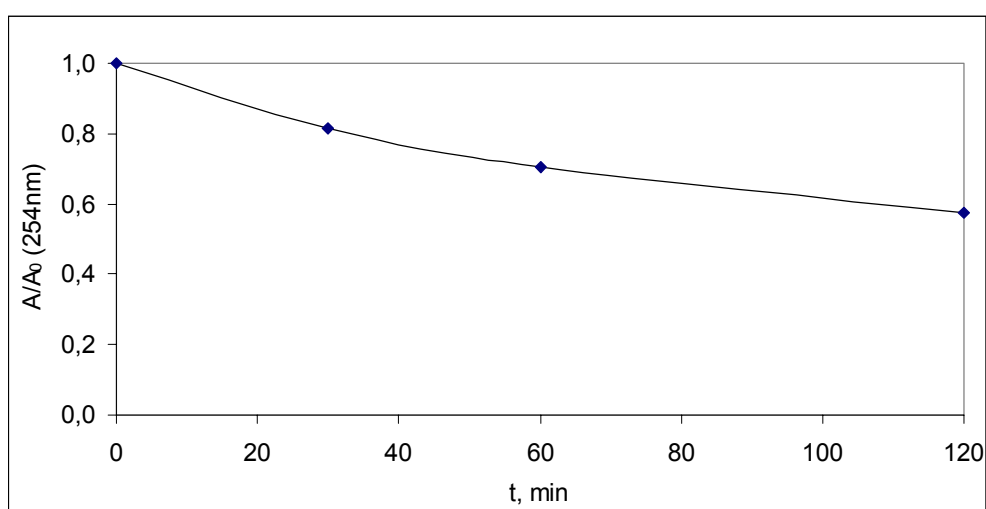
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $417, \text{J}/\text{cm}^2$ u 2h;

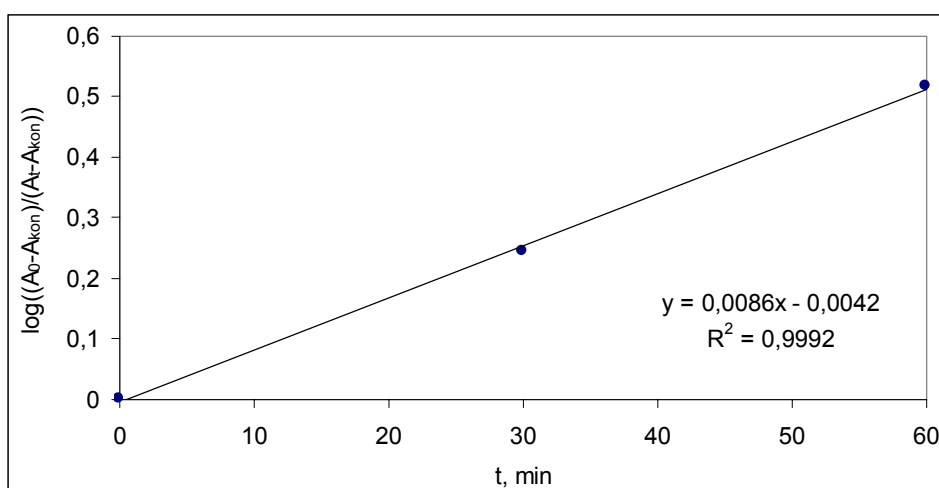
- UVI: 1,741 MED/h



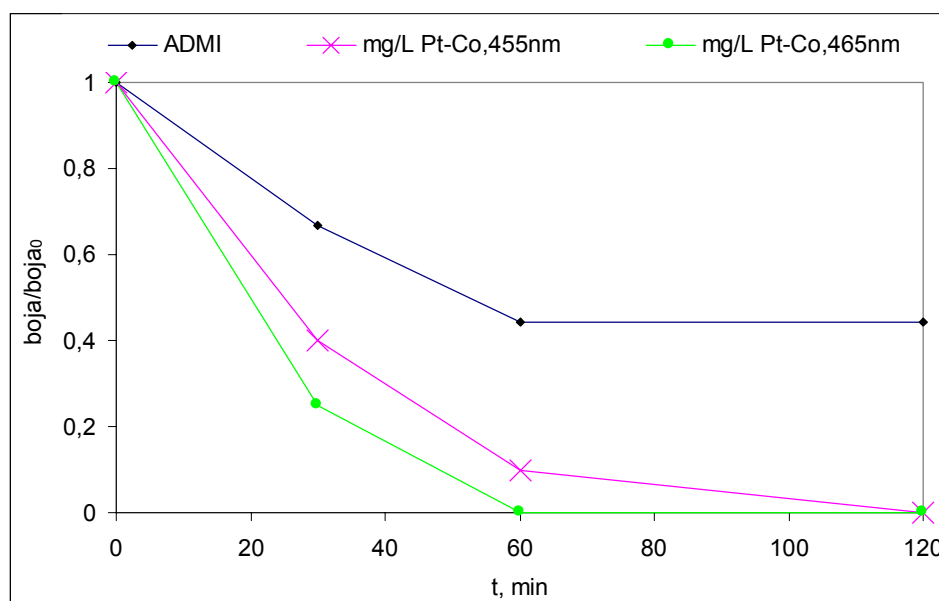
Slika 21. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 22. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 23. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 24. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

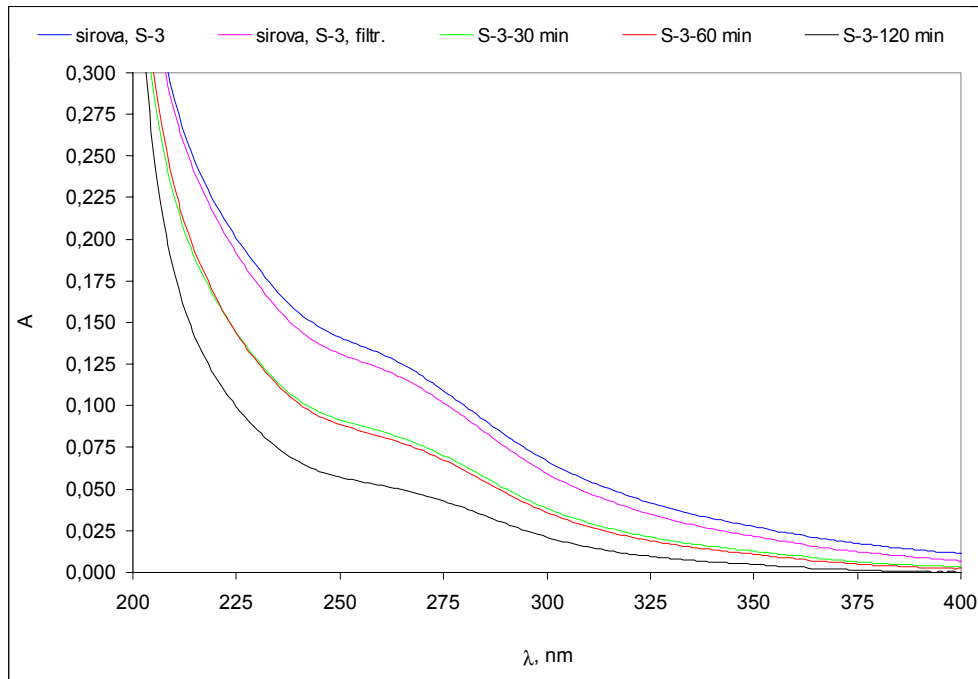
S-2: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 154$ min.

Pokus S-3.

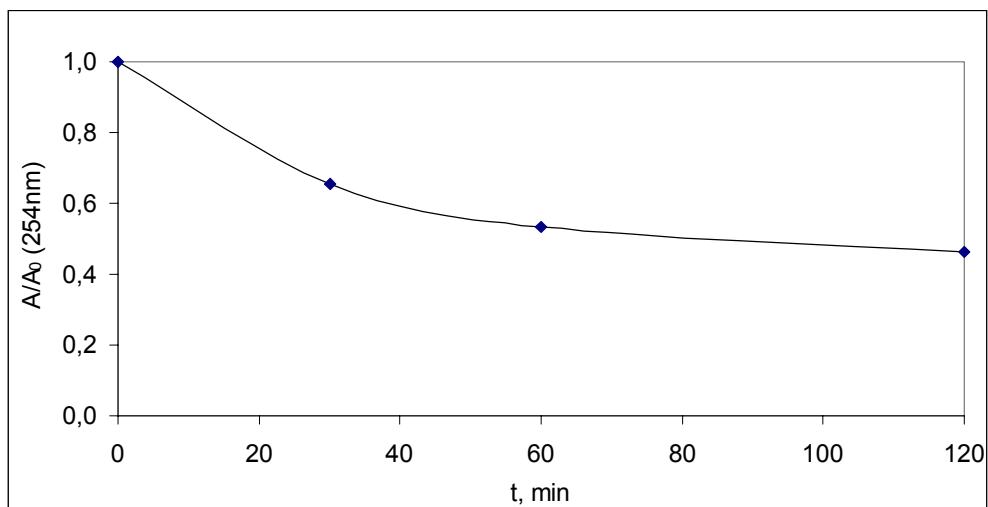
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $256,3 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

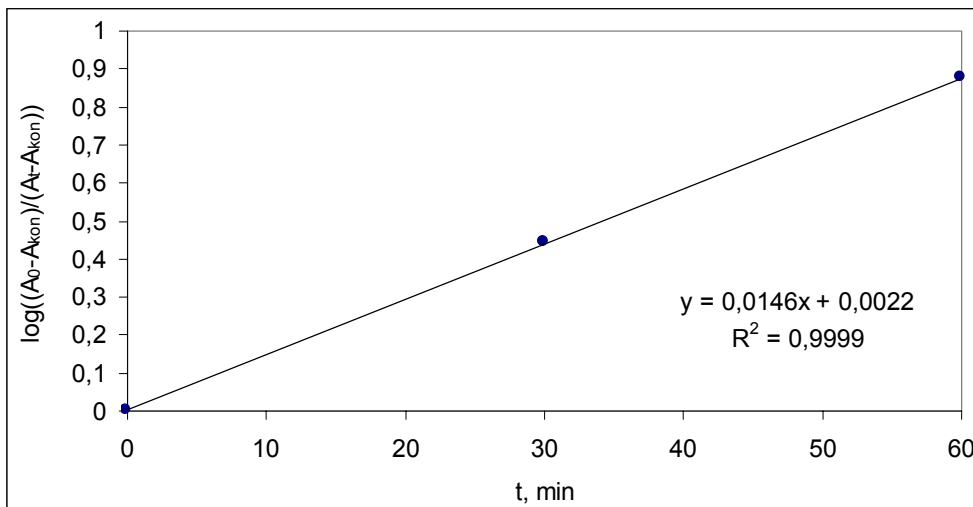
- UVI: 1,251 MED/h



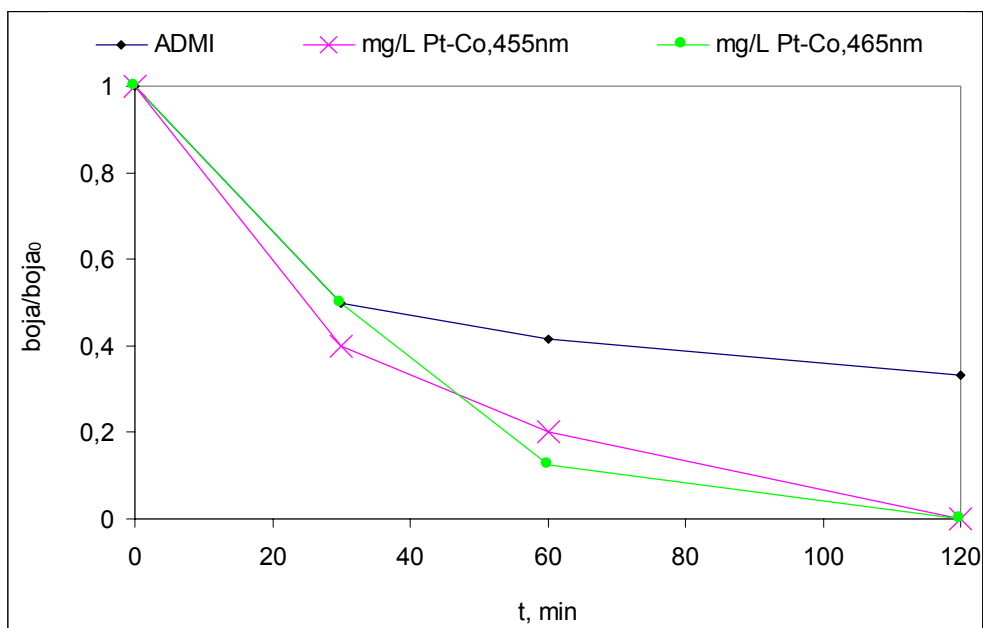
Slika 25. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 26. . Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 27. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 28. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

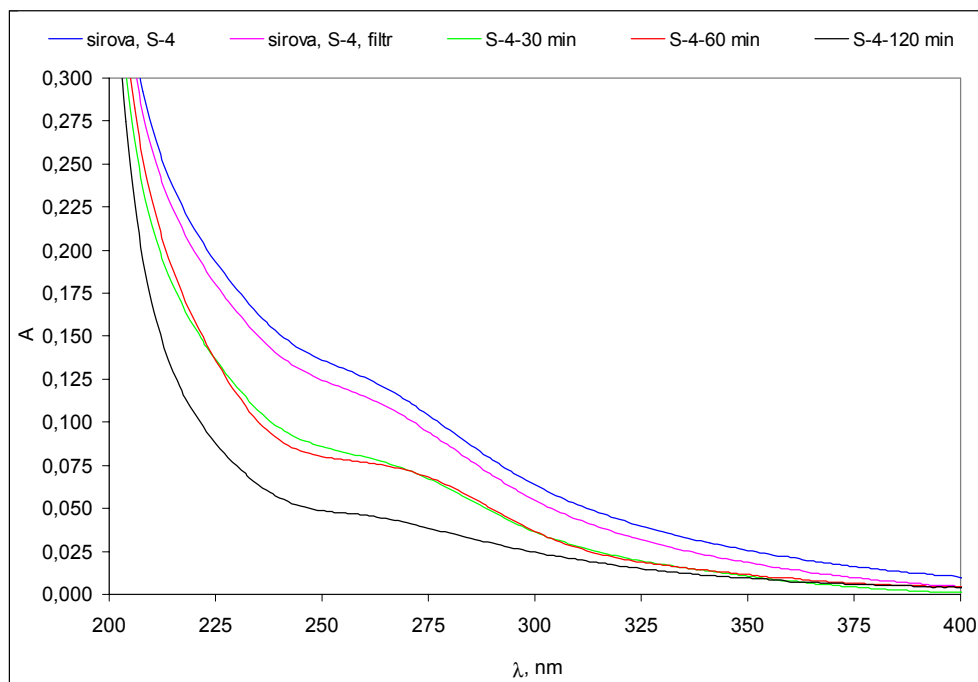
S-3: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 115$ min.

Pokus S-4.

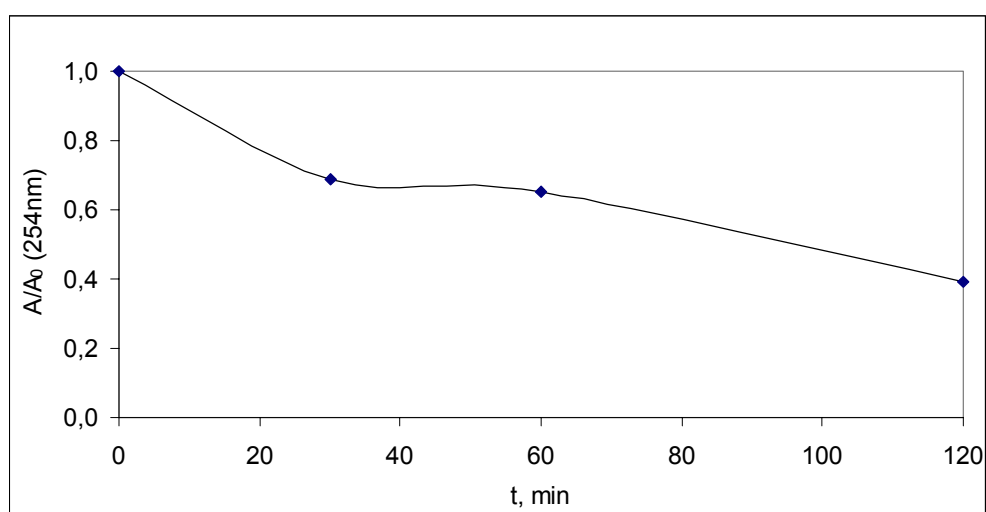
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: $577,6 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

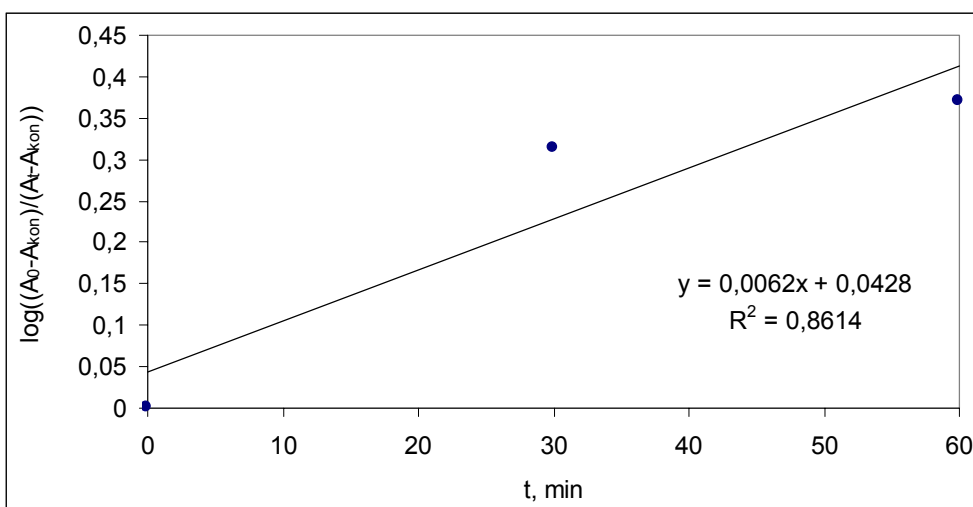
- UVI: 3,471 MED/h



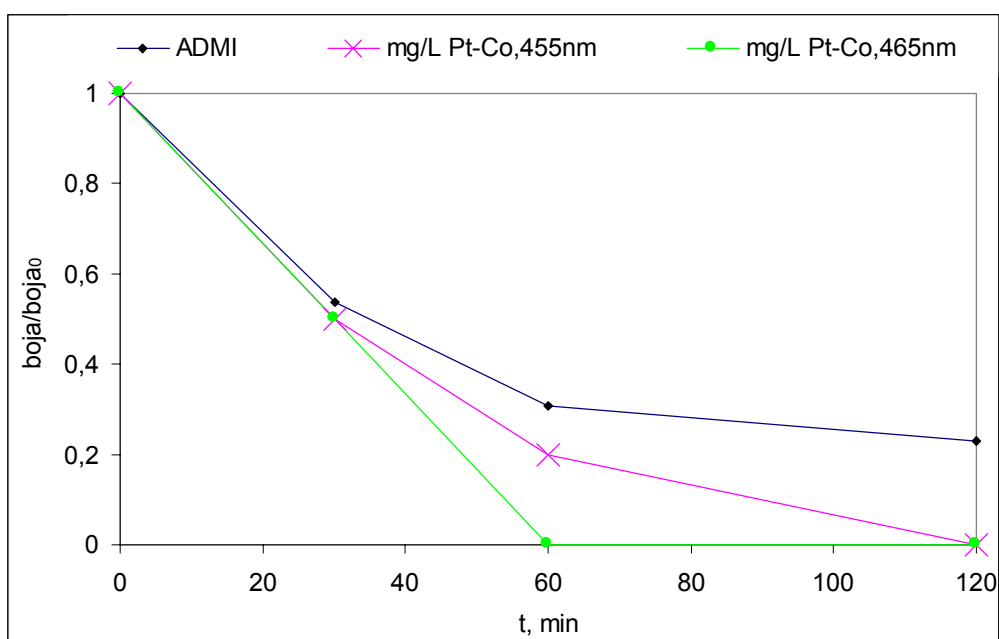
Slika 29. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 30. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 31. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 32 Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

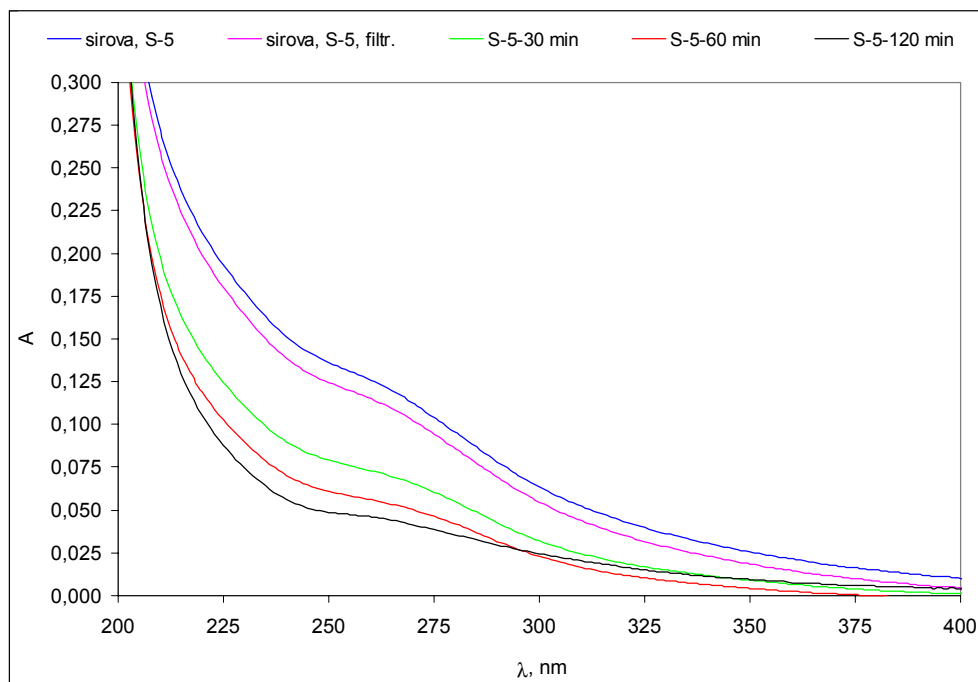
S-1: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 95$ min.

Pokus S-5.

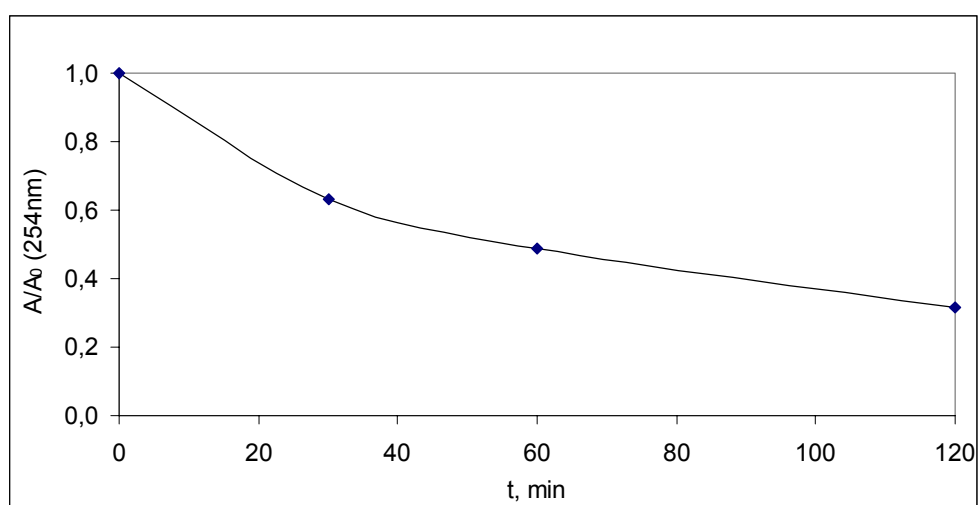
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $577,6 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

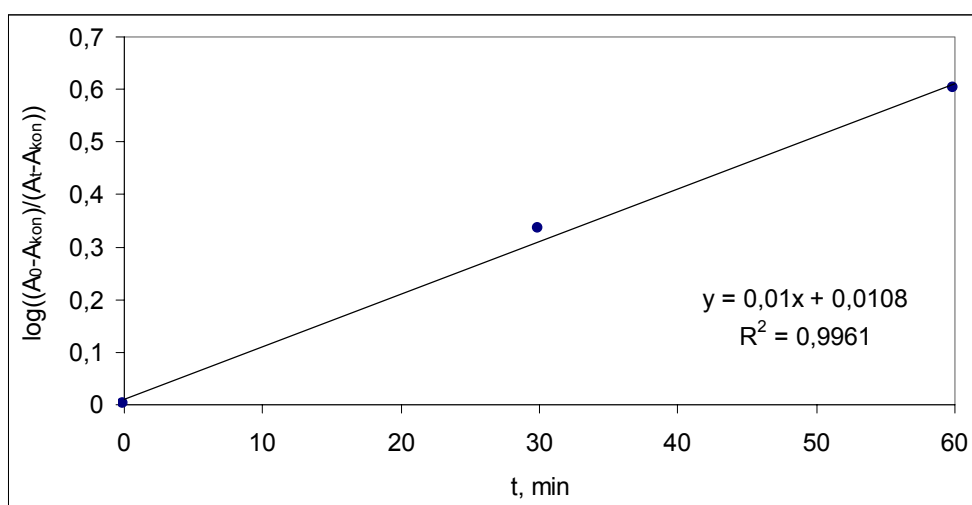
- UVI: 3,471 MED/h



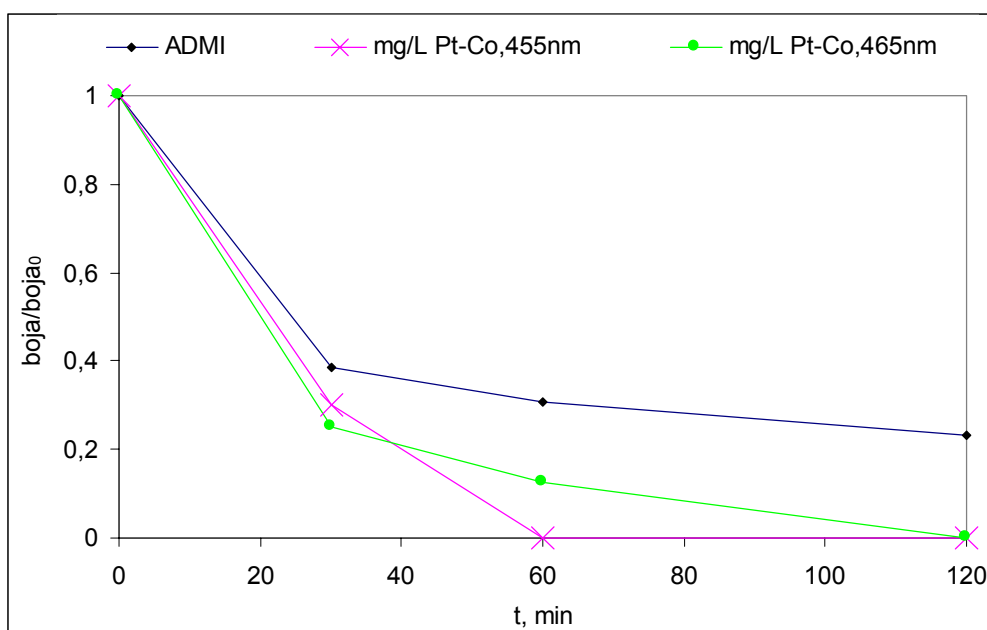
Slika 33. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 34. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 35. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 36. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

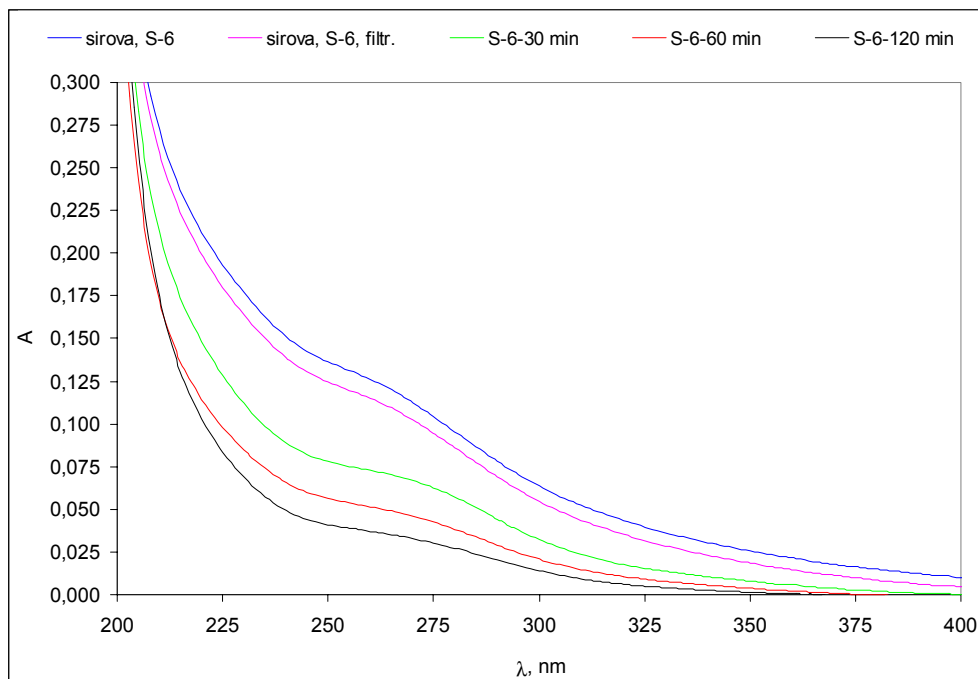
S-5: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 58$ min.

Pokus S-6.

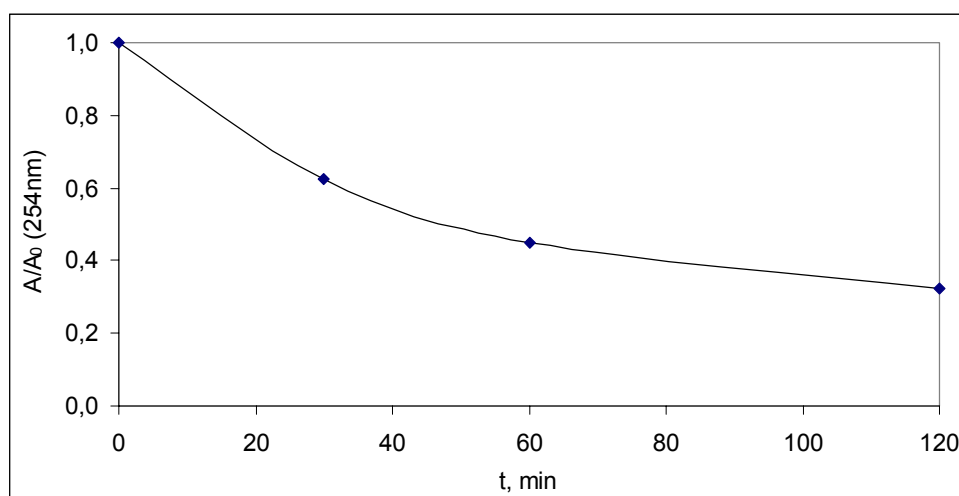
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $577,6 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

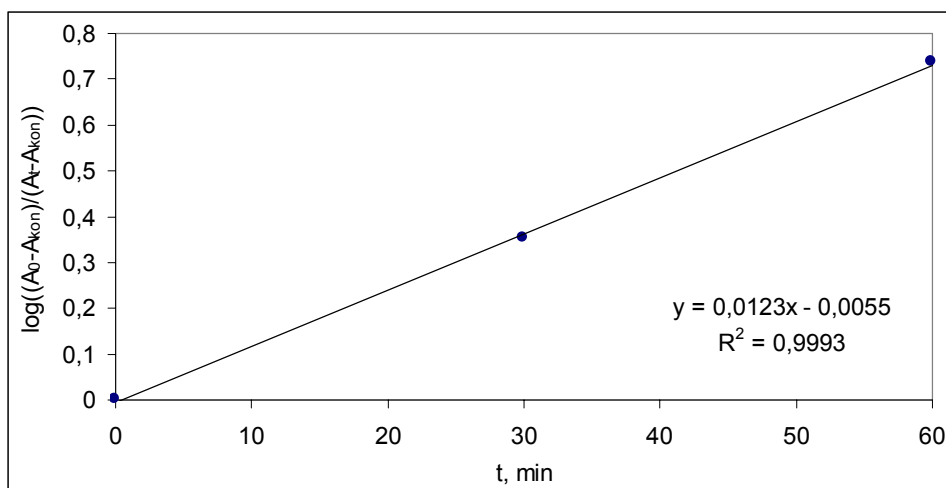
- UVI: 3,471 MED/h



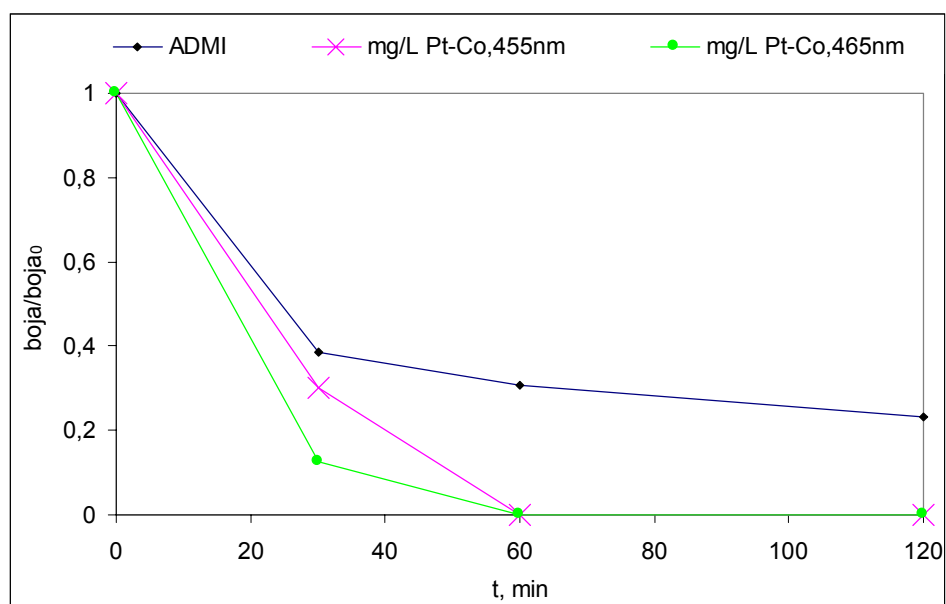
Slika 37. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 38. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 39. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 40. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

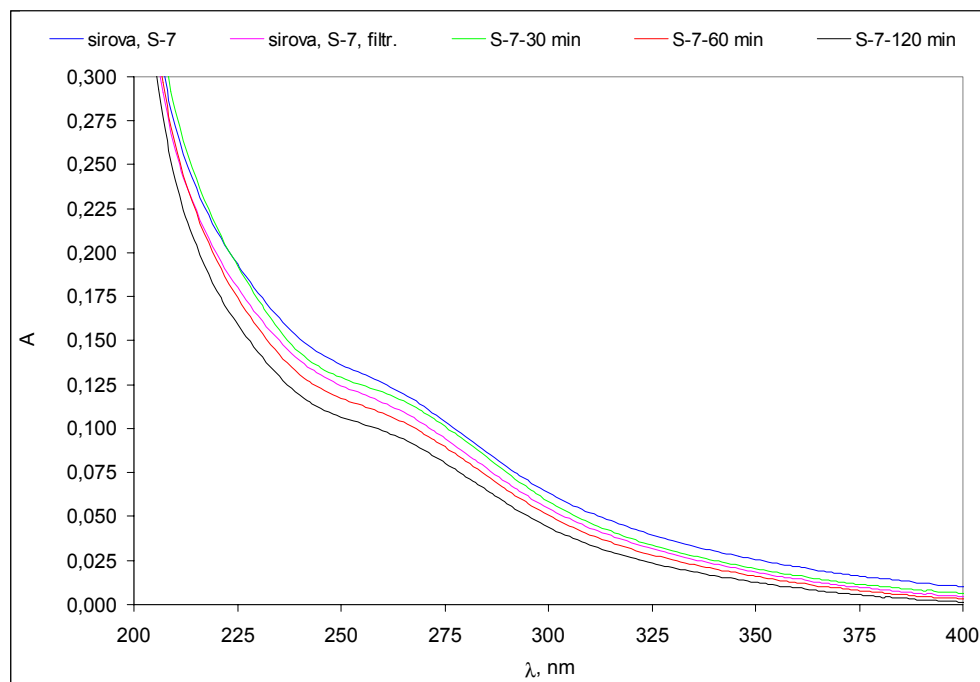
S-6: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 51,7$ min.

Pokus S-7.

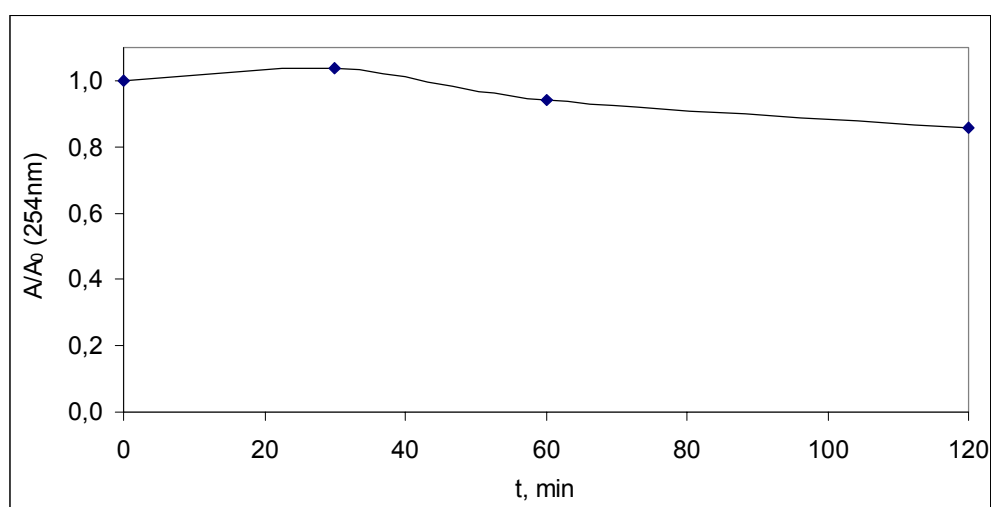
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $409,0 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

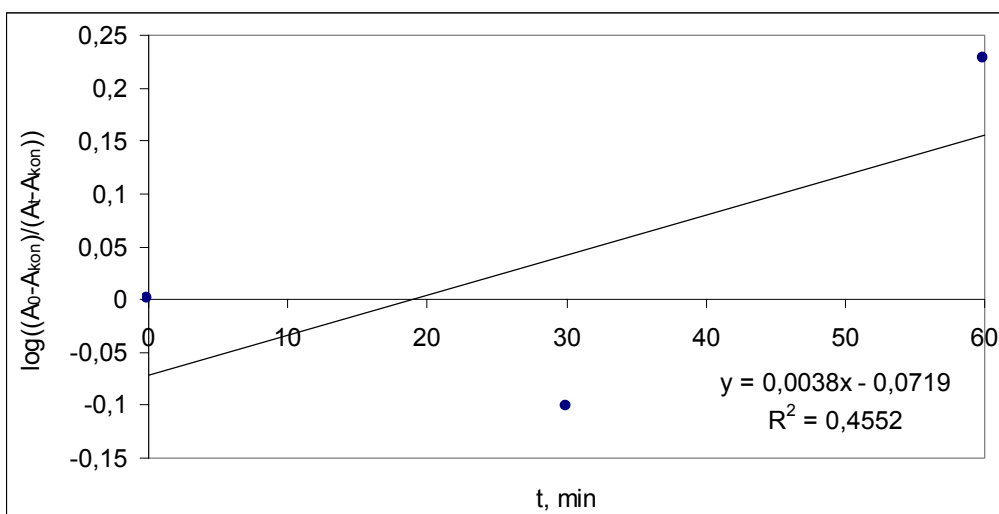
- UVI: 1,986 MED/h



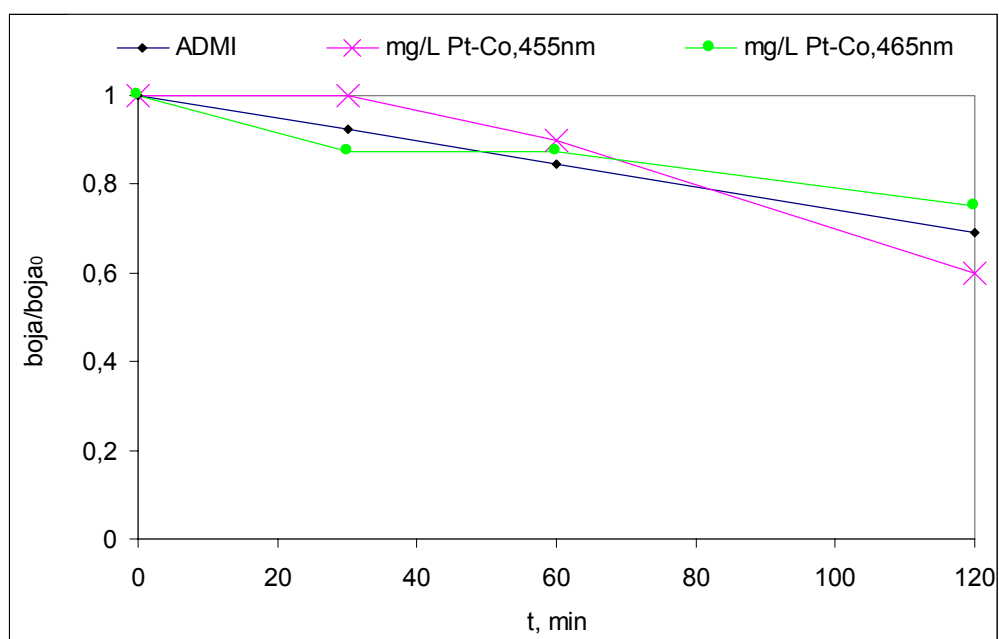
Slika 41. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 42. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 43. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 44. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

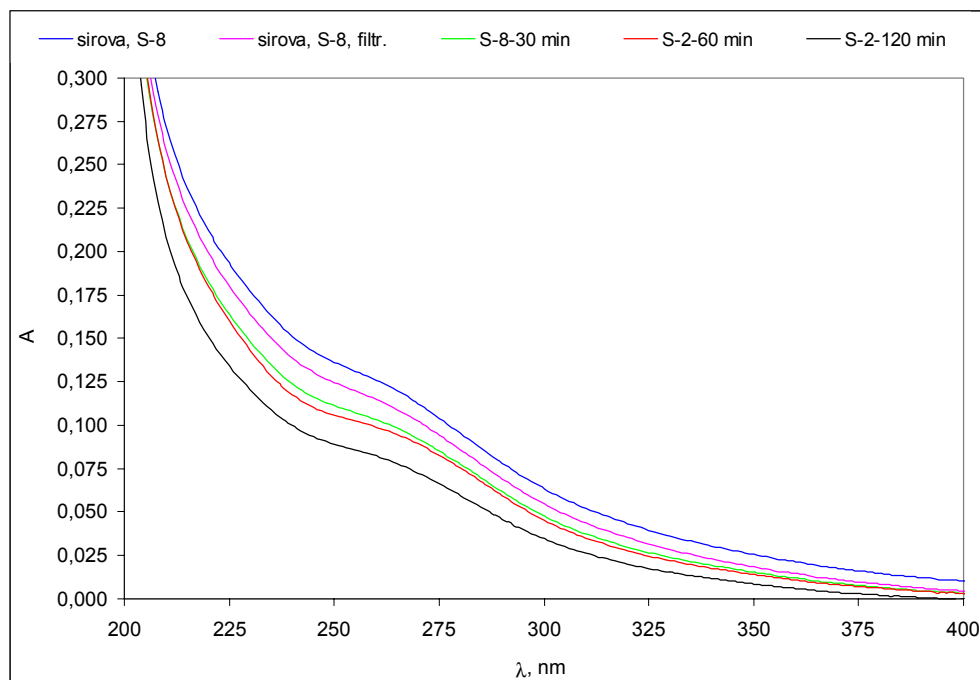
S-1: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%}$ 462 min.

Pokus S-8.

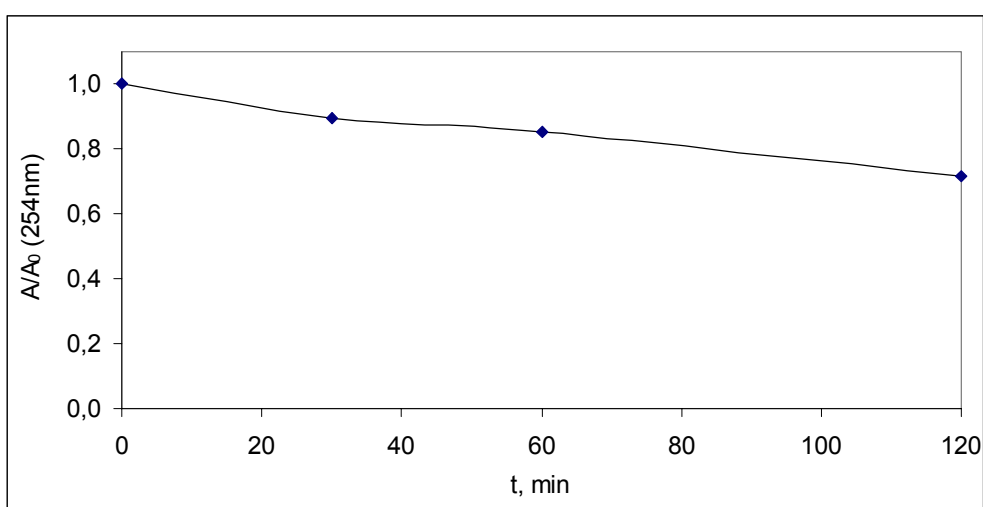
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $409,0 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

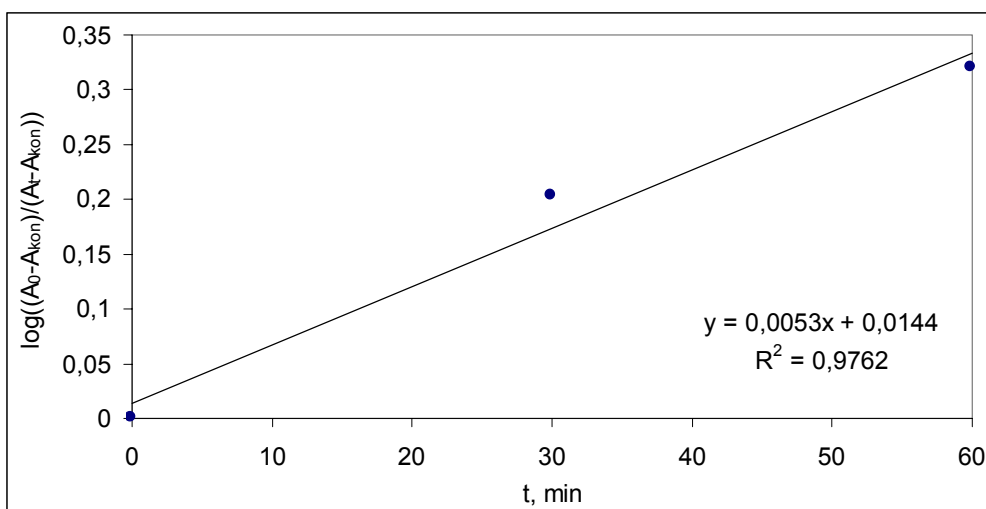
- UVI: 1,986 MED/h



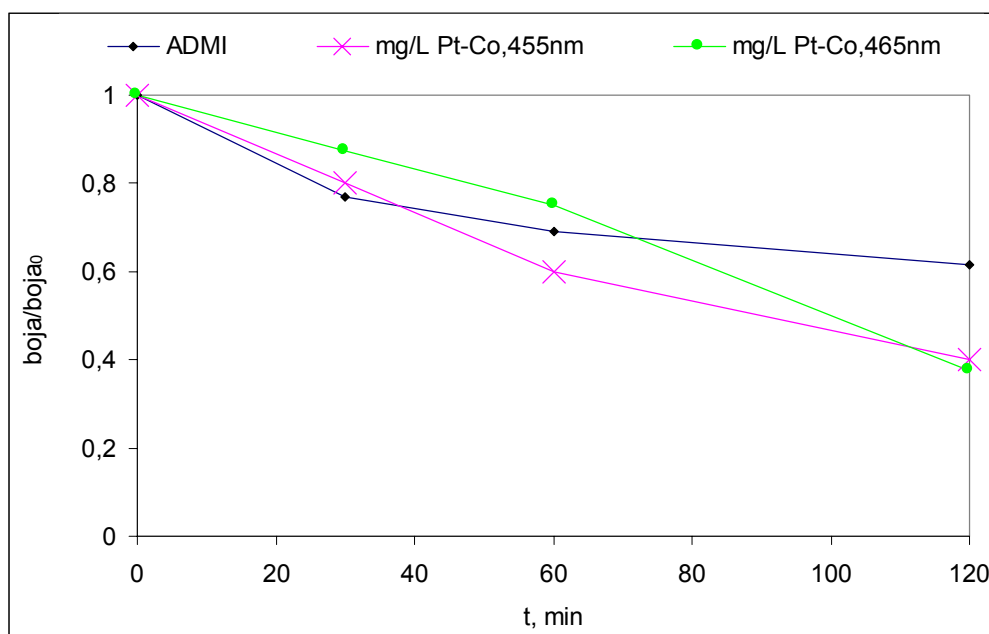
Slika 45. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 46. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 47. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 48. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

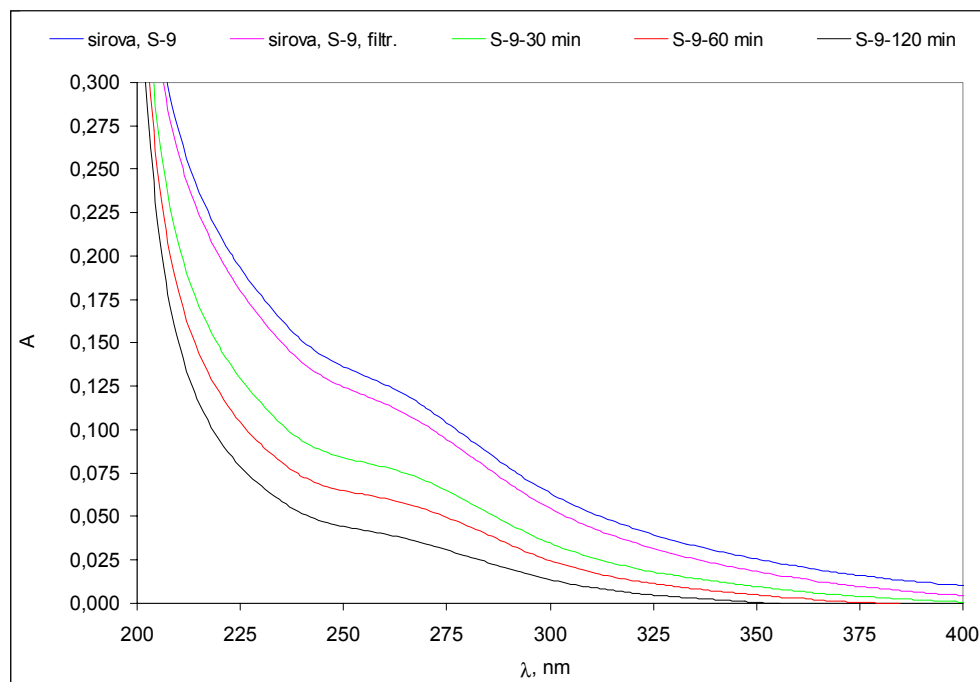
S-8: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 257$ min.

Pokus S-9.

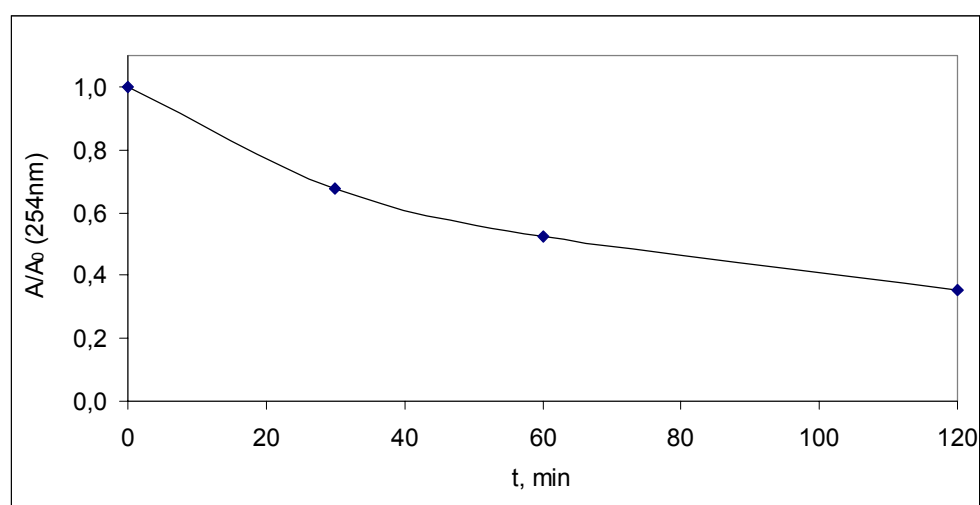
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $409,0 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

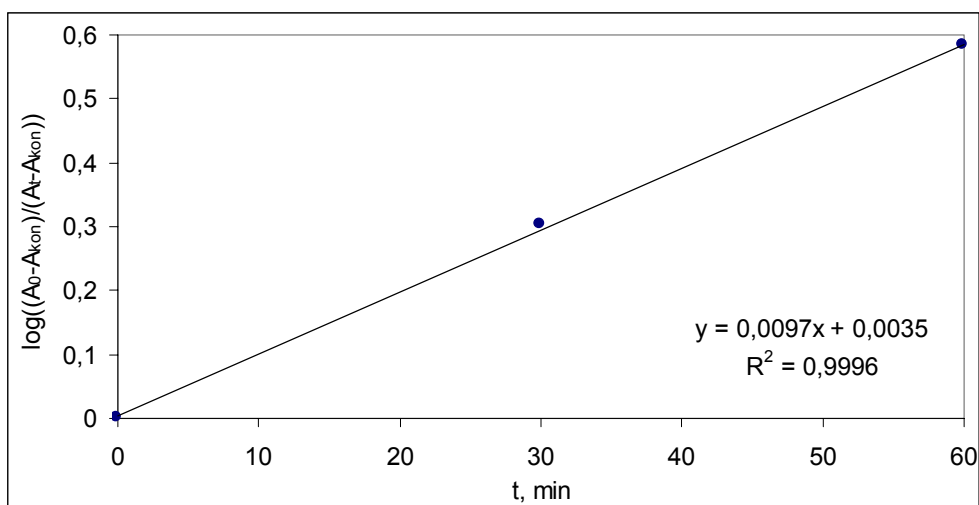
- UVI: 1,986 MED/h



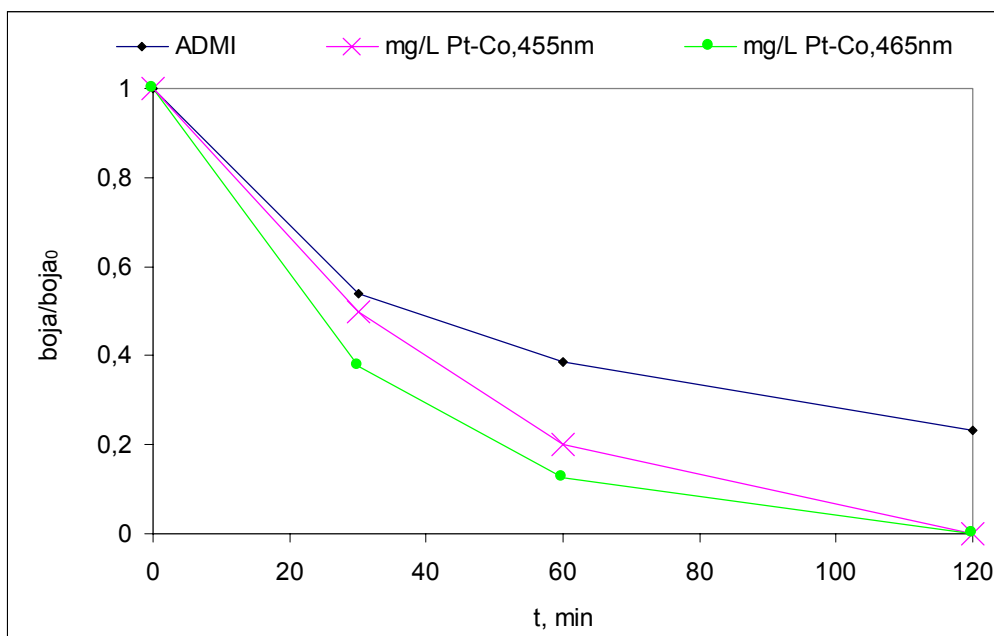
Slika 49. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 50. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 51. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 52. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

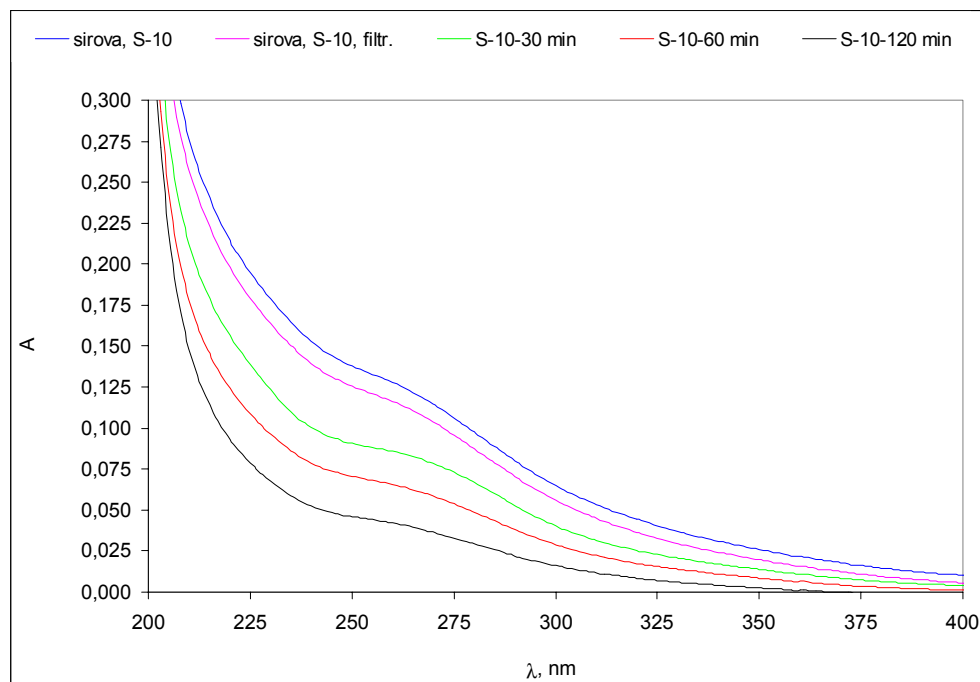
S-9: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 64$ min.

Pokus S-10.

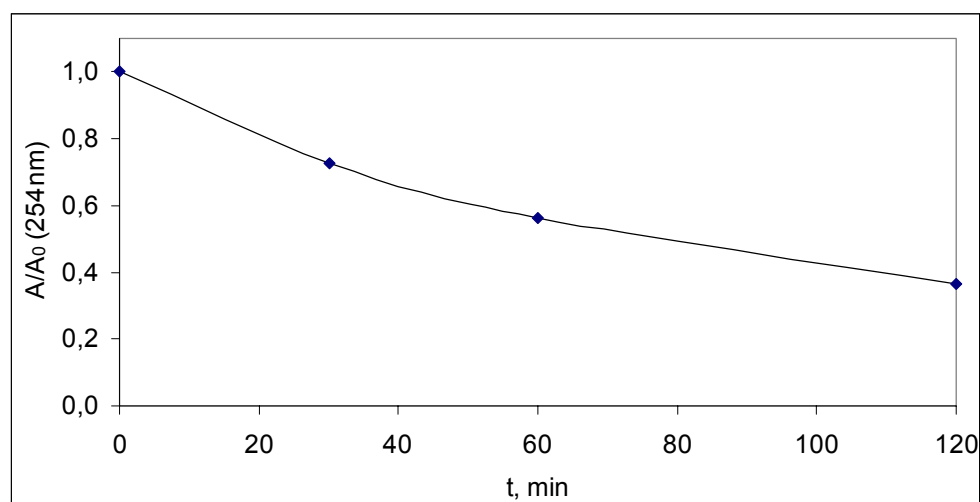
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: 595,3 J/cm² u 2h;

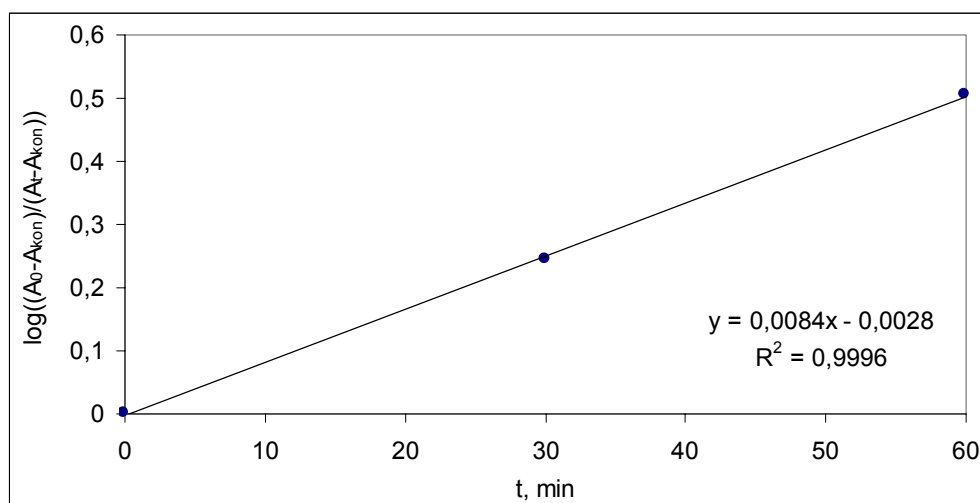
- UVI: 3,676 MED/h



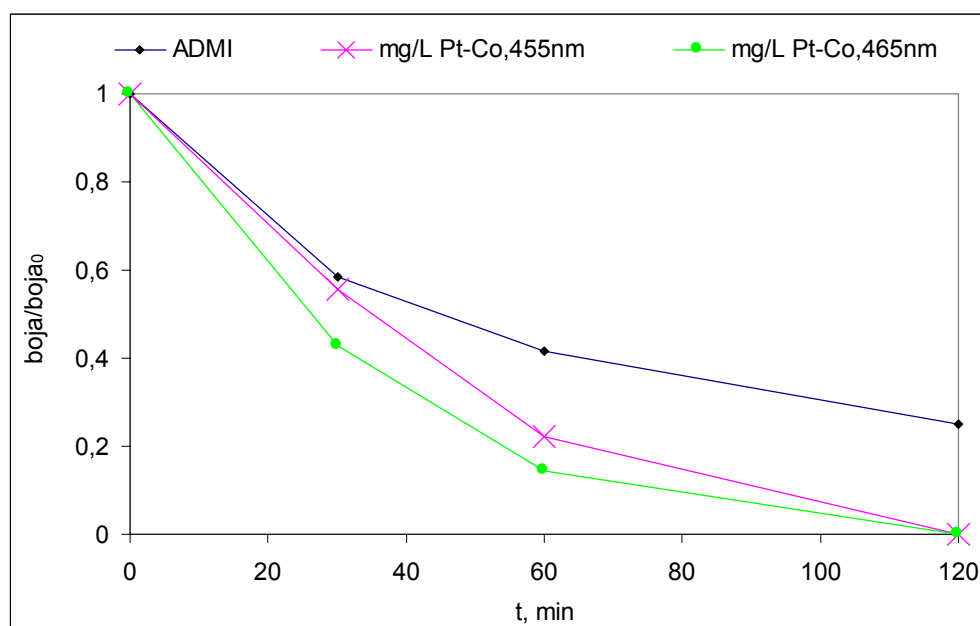
Slika 53. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na 0,45 μm membrani



Slika 54. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 55. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 56 Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

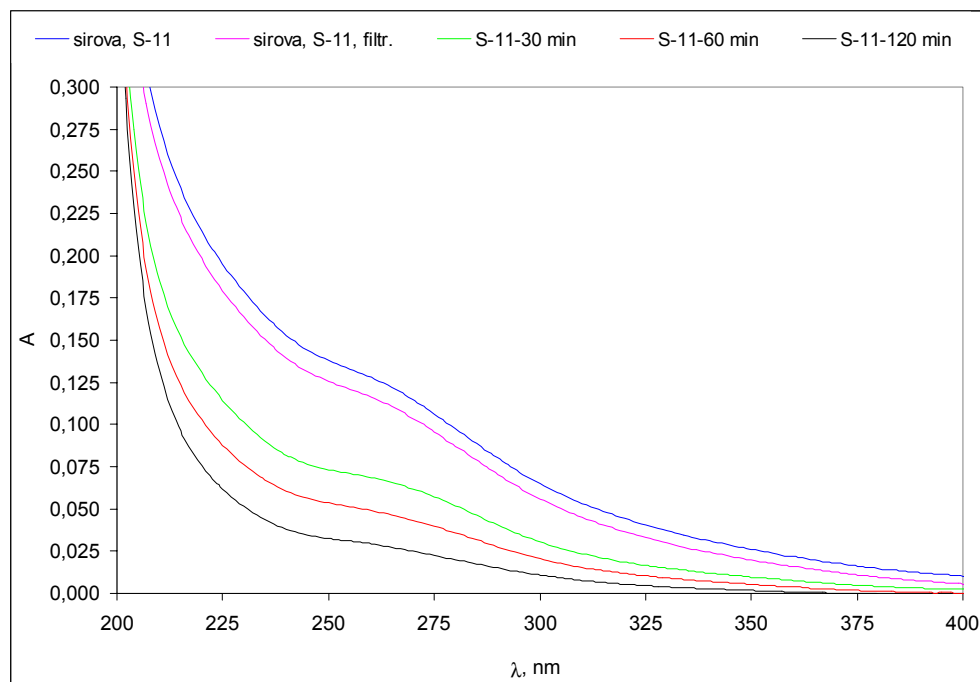
S-10: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 72,2$ min.

Pokus S-11.

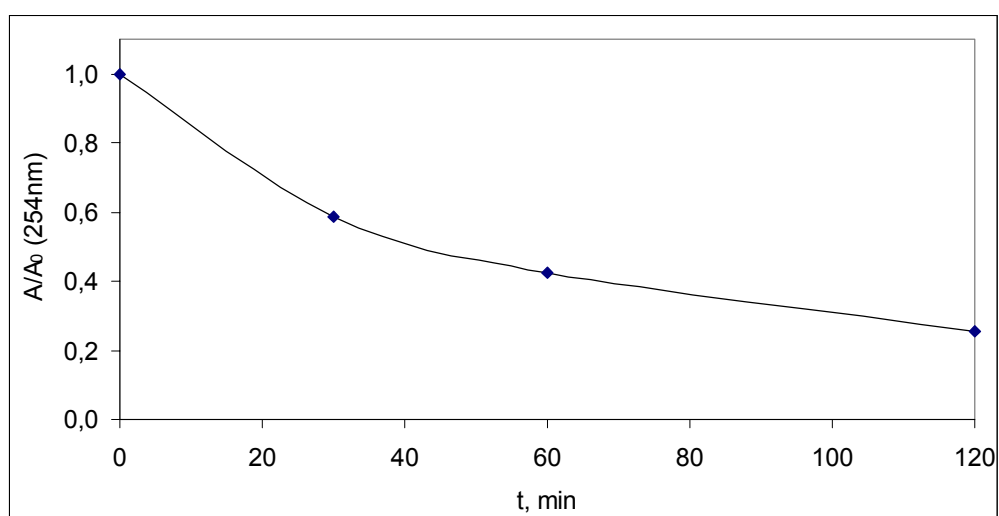
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: 595,3 J/cm² u 2h;

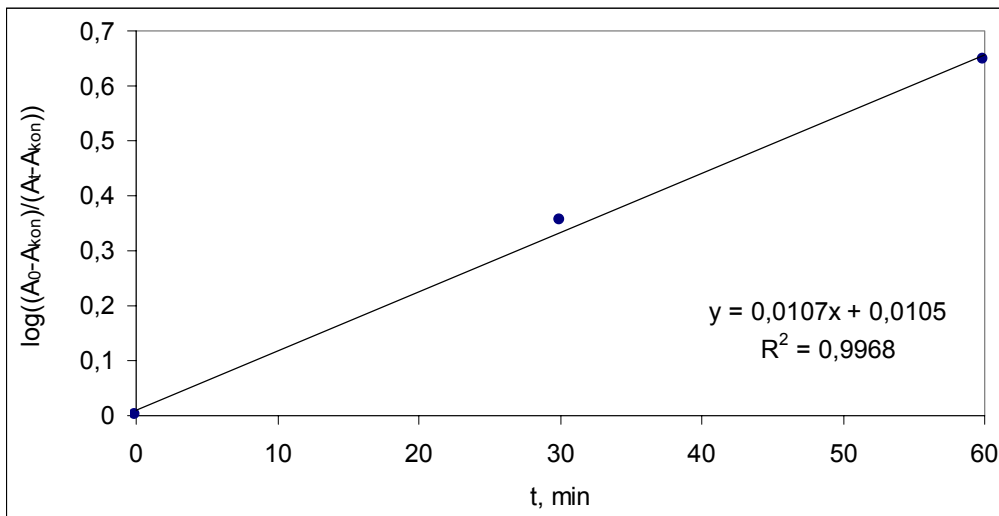
- UVI: 3,676 MED/h



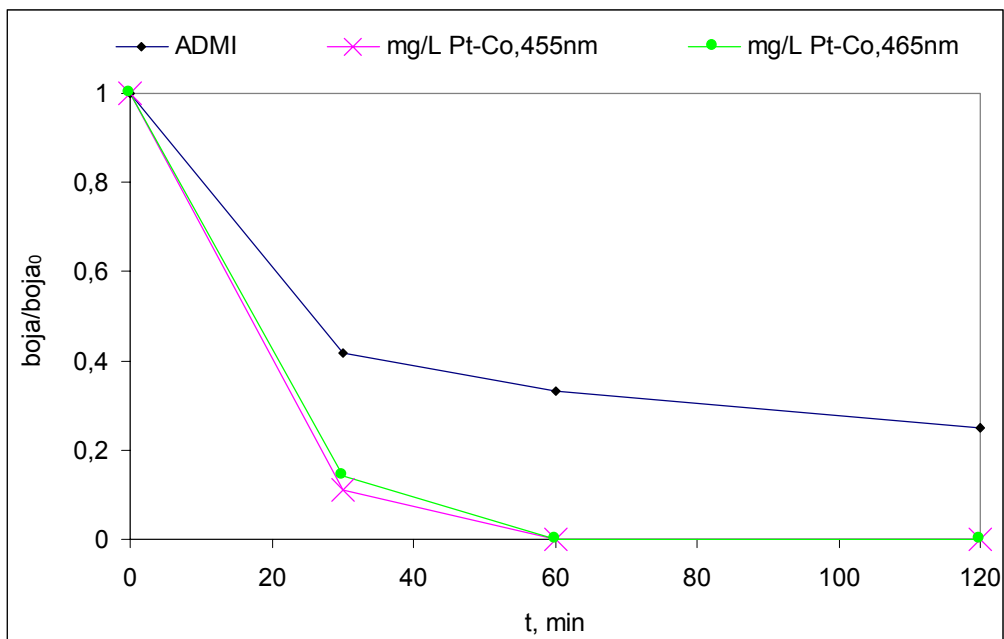
Slika 57. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na 0,45 μm membrani



Slika 58. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 59. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 60. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

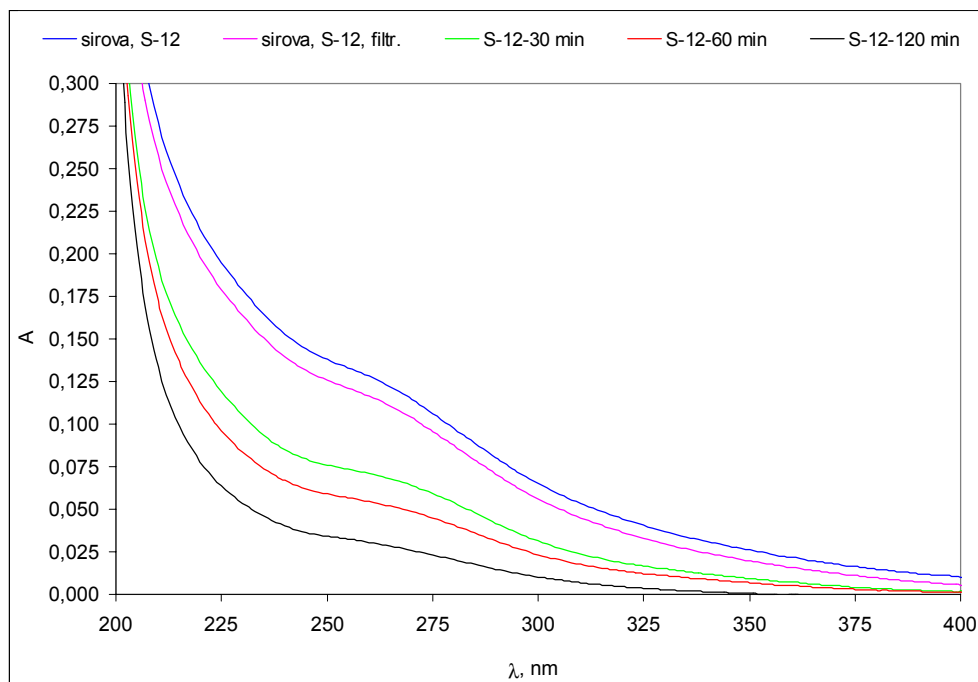
S-11: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 48,5$ min.

Pokus S-12.

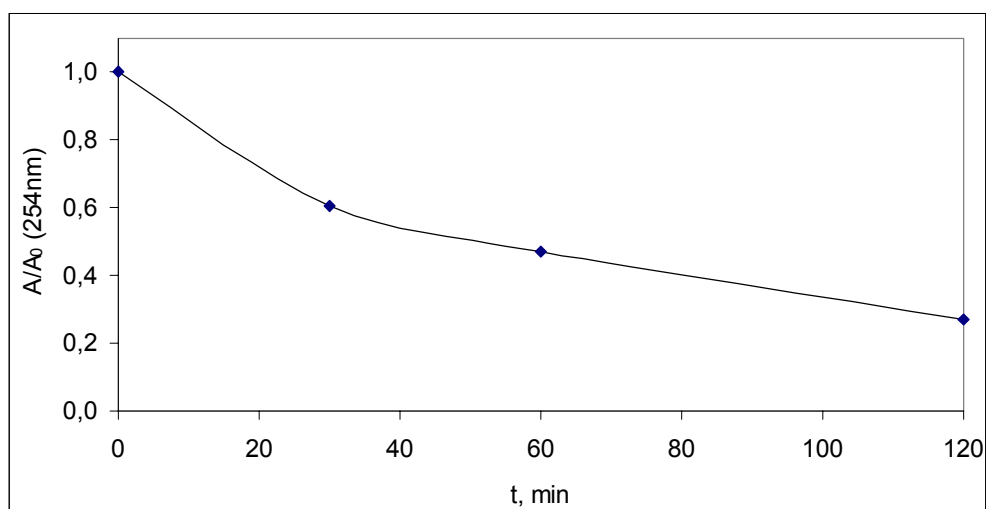
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: 595,3 J/cm² u 2h;

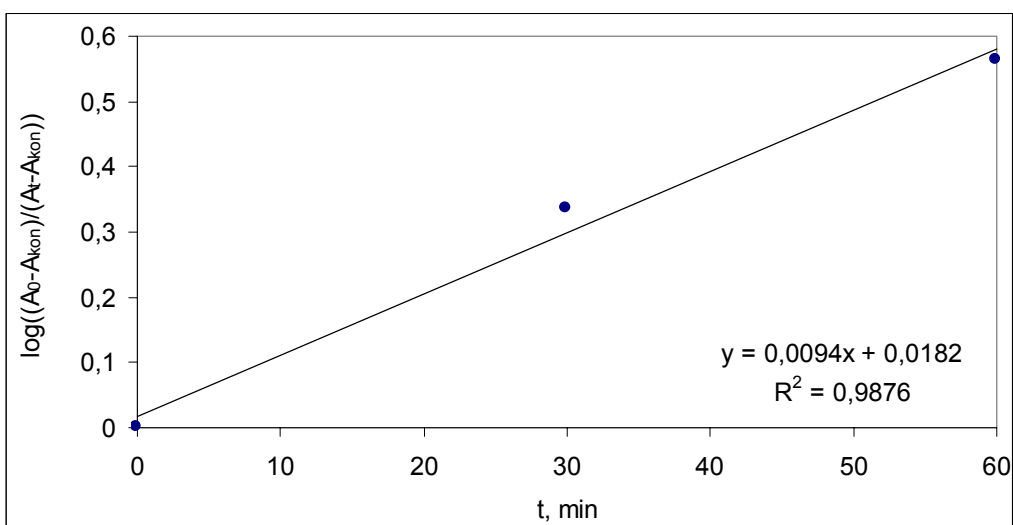
- UVI: 3,676 MED/h



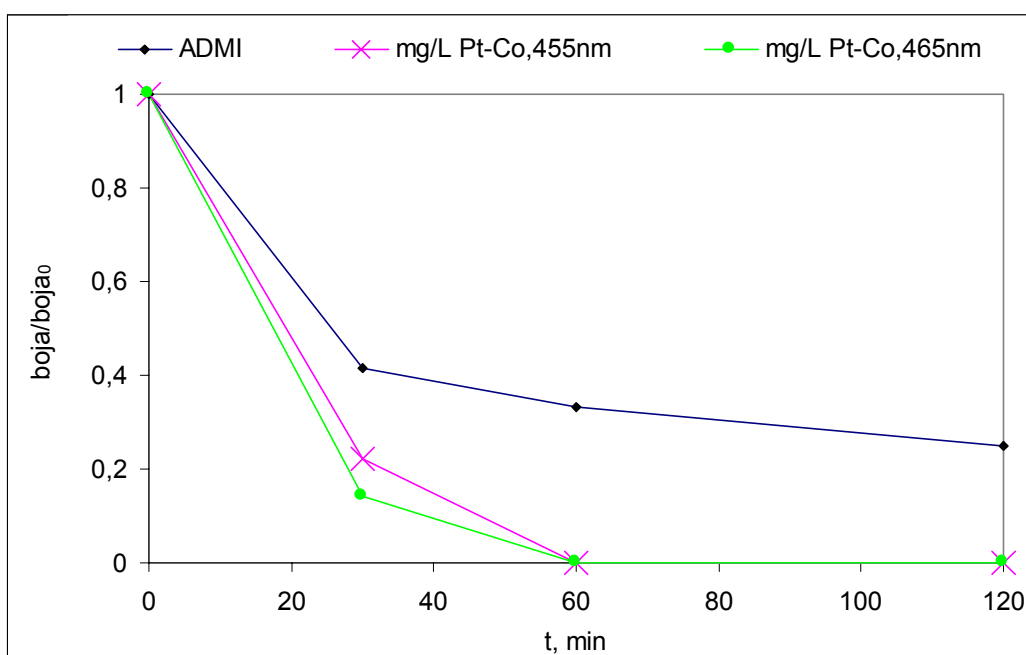
Slika 61. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na 0,45 μm membrani



Slika 62. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 63. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 64. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

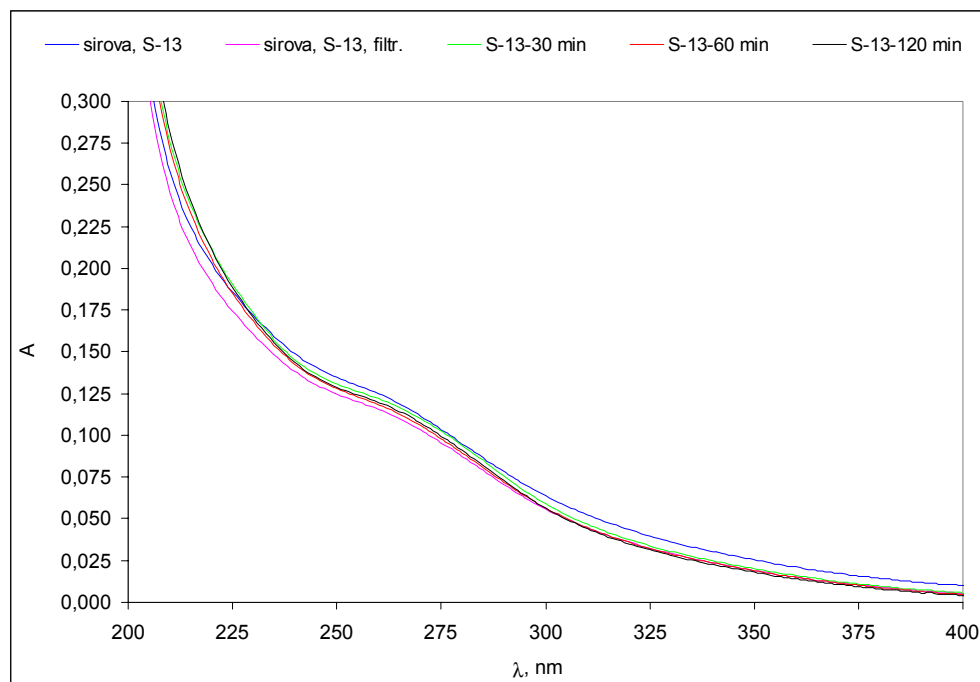
S-12: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 55,0$ min.

Pokus S-13.

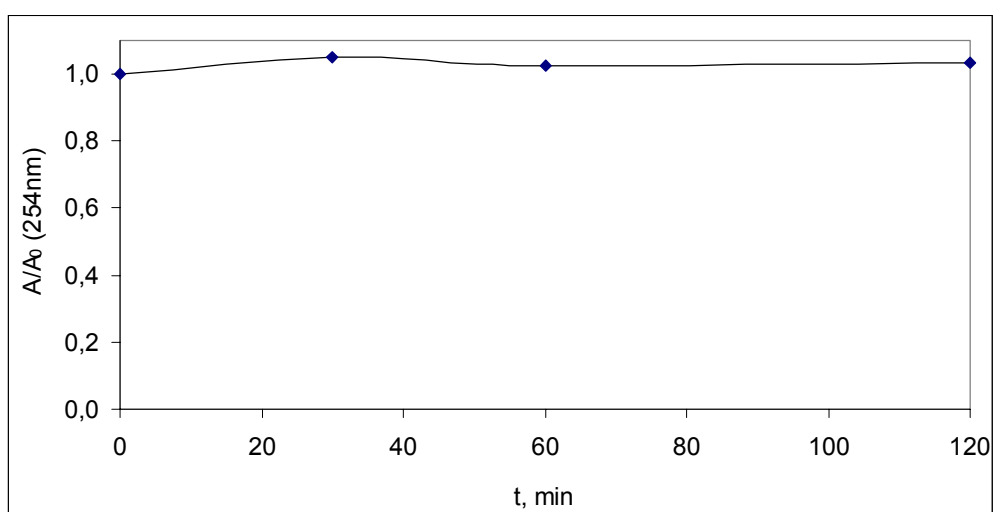
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: $425,75 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

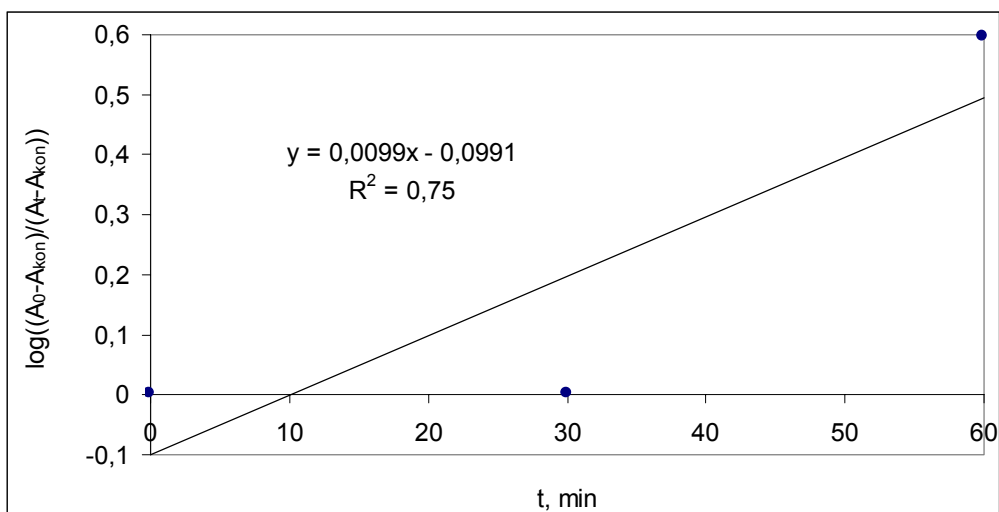
- UVI: 2,118 MED/h



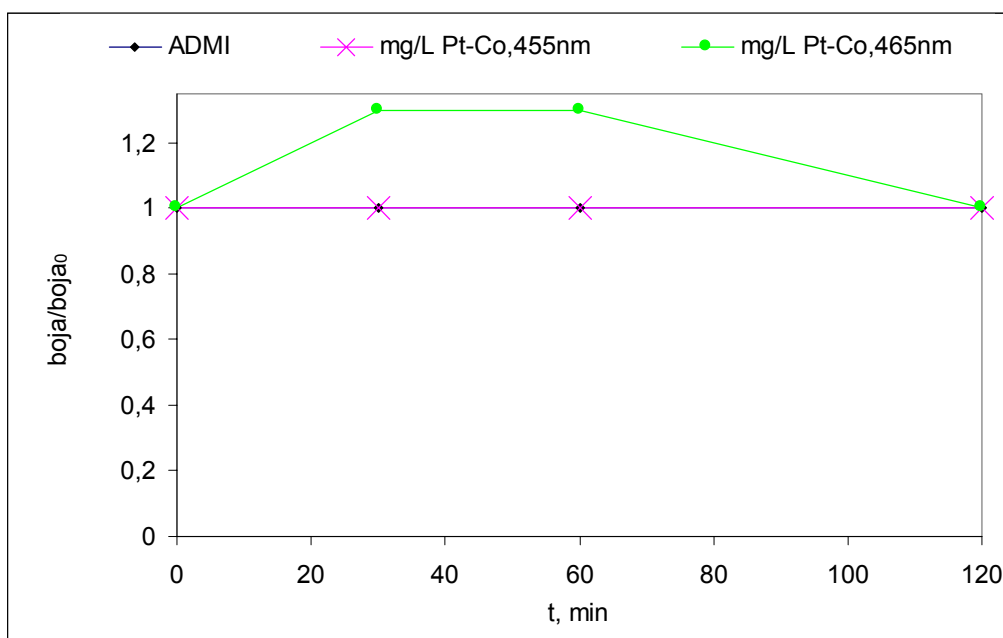
Slika 65. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 66. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 67. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 68 Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

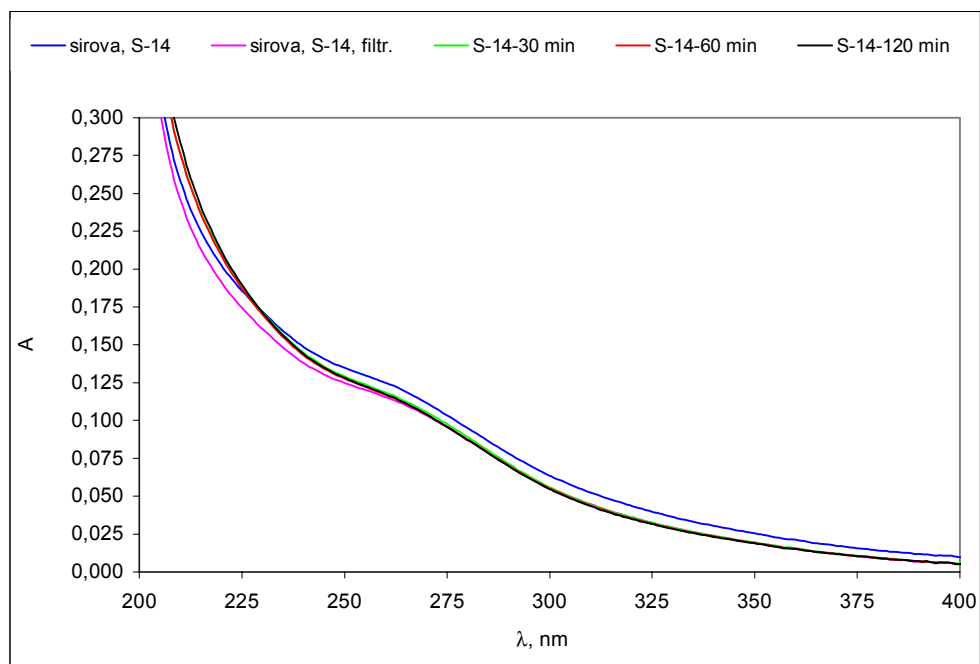
S-13: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja $A(254)$, $t_{50\%} = 3465 \text{ min}$.

Pokus S-14.

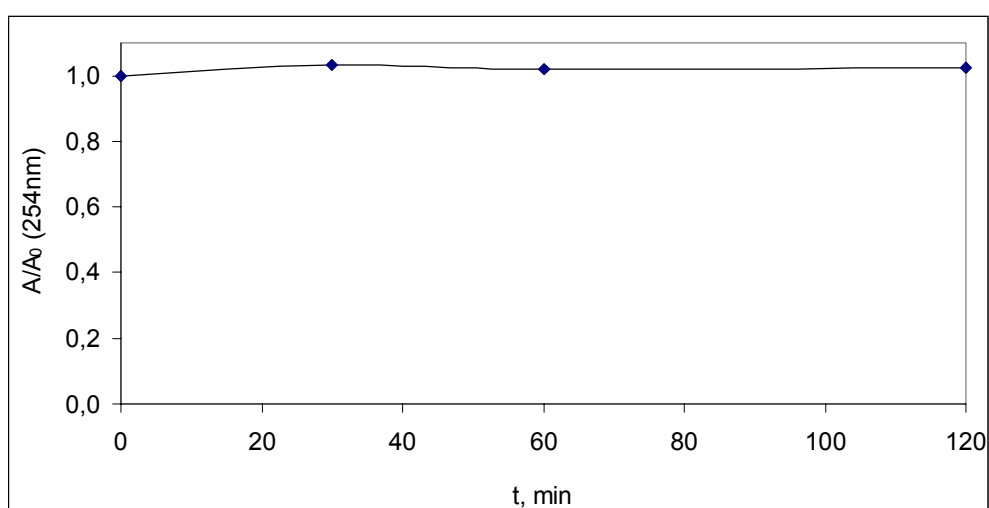
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: $425,75 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

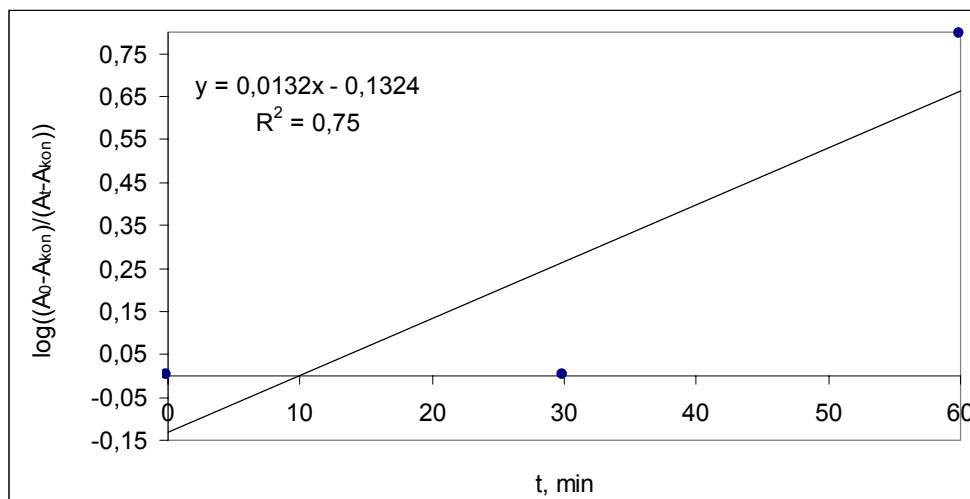
- UVI: 2,118 MED/h



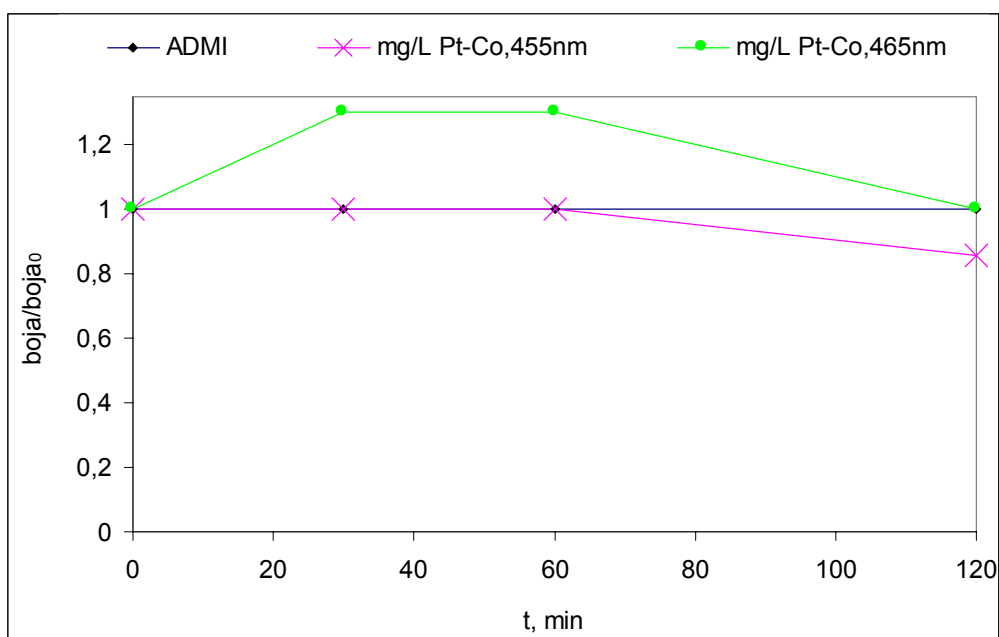
Slika 69. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 70. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 71. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 72. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

S-14: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 6931$ min.

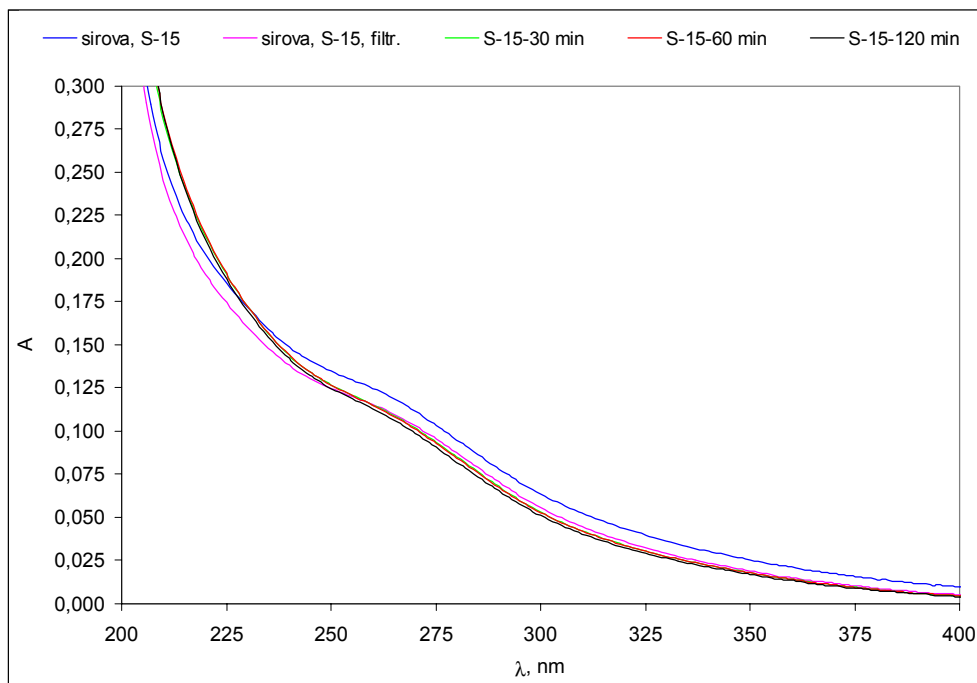
(ovdje je samo fiktivno dana proračunata vrijednost $t_{50\%}$, iako se sa slike 69 lijepo vidi da gotovo i nema tendencije pada apsorbancije i da proces ne slijedi kinetiku prvog reda)

Pokus S-15.

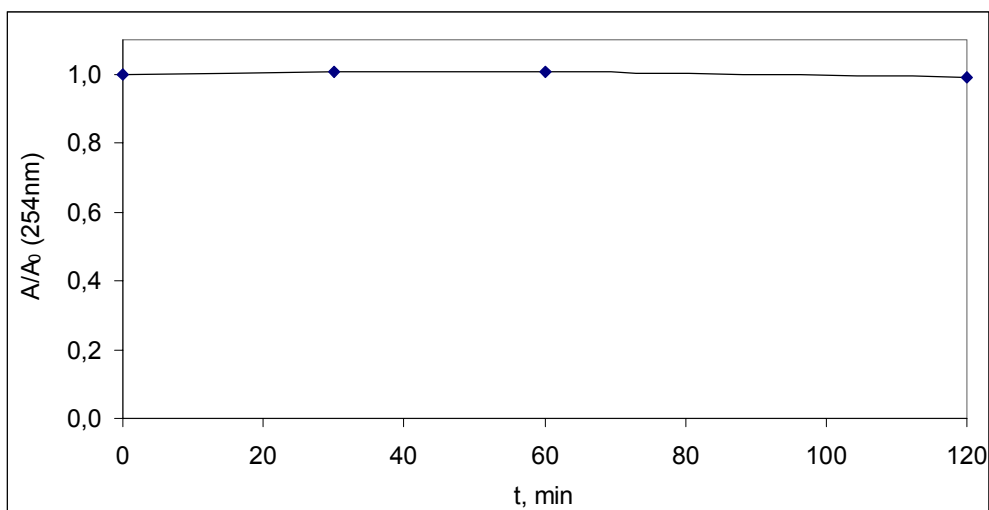
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: $425,75 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

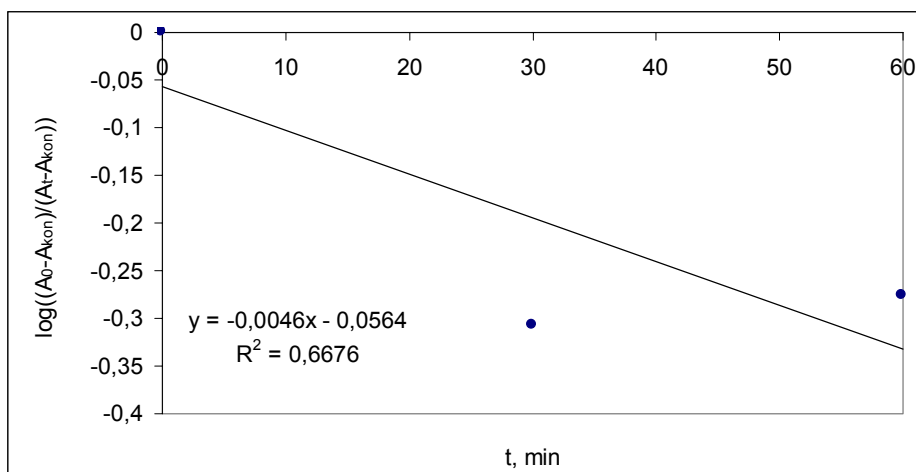
- UVI: 2,118 MED/h



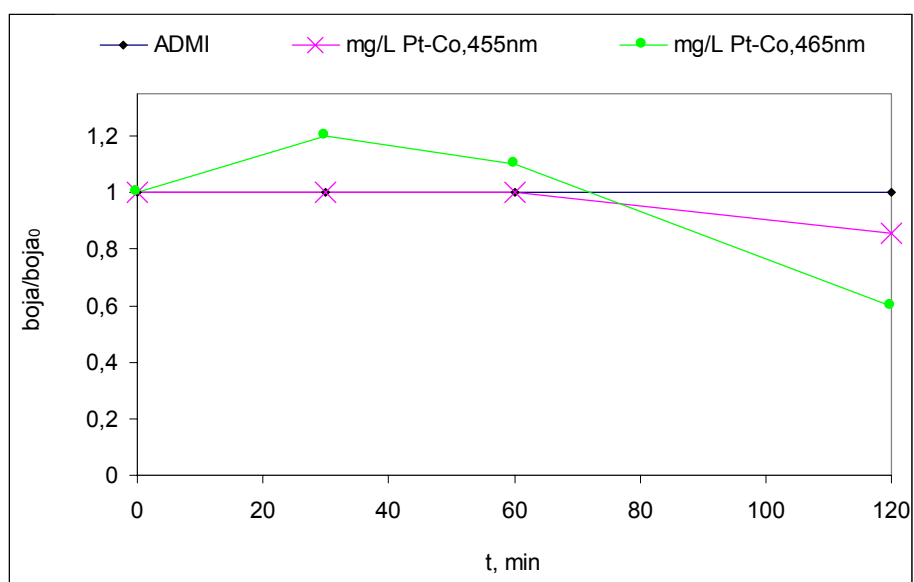
Slika 73. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 74. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 75. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 76. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

S-15: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 7702$ min.

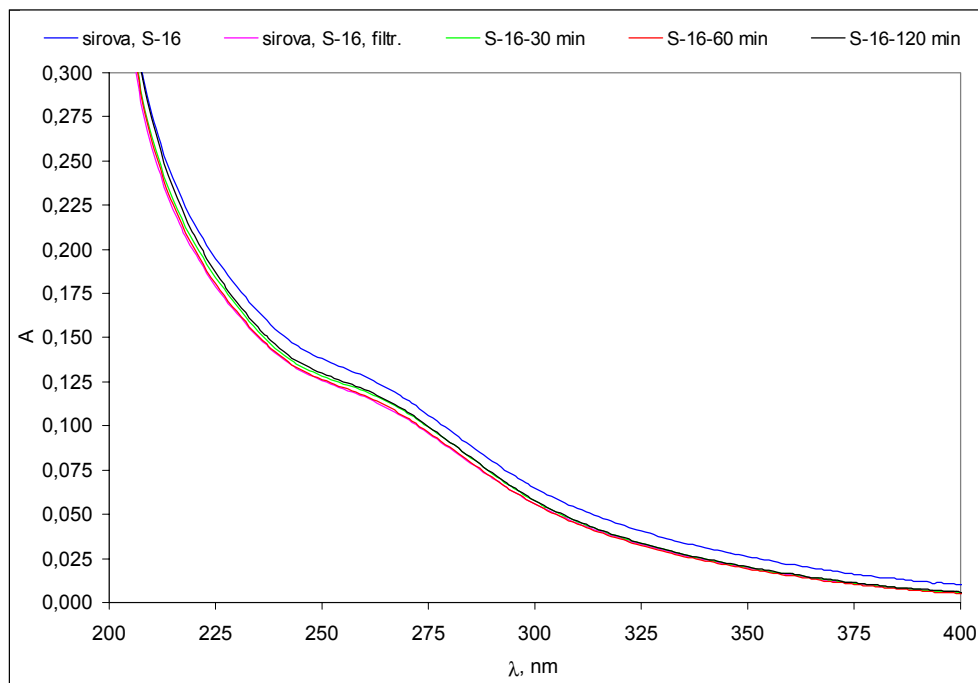
(ovdje je samo fiktivno dana proračunata vrijednost $t_{50\%}$, iako se sa slike 73 lijepo vidi da gotovo i nema tendencije pada apsorbancije i da proces ne slijedi kinetiku prvog reda)

Pokus S-16.

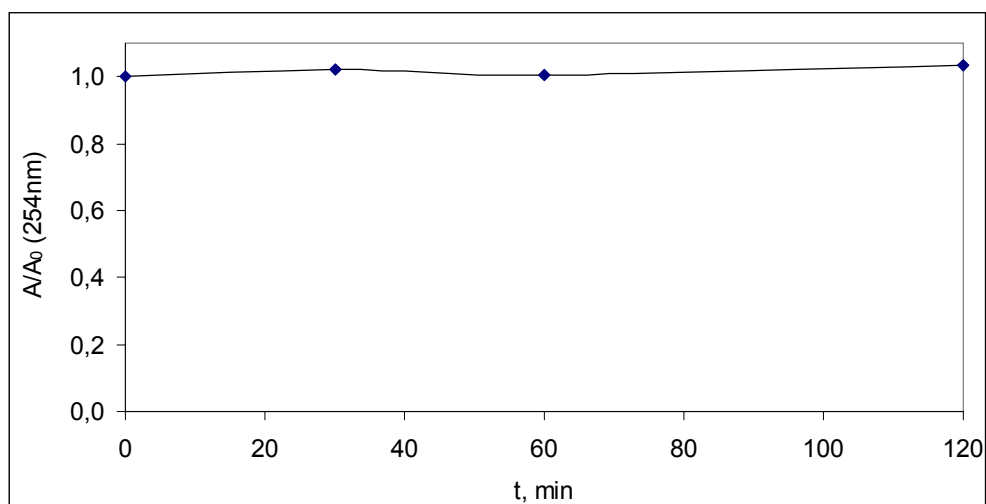
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: $425,75 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

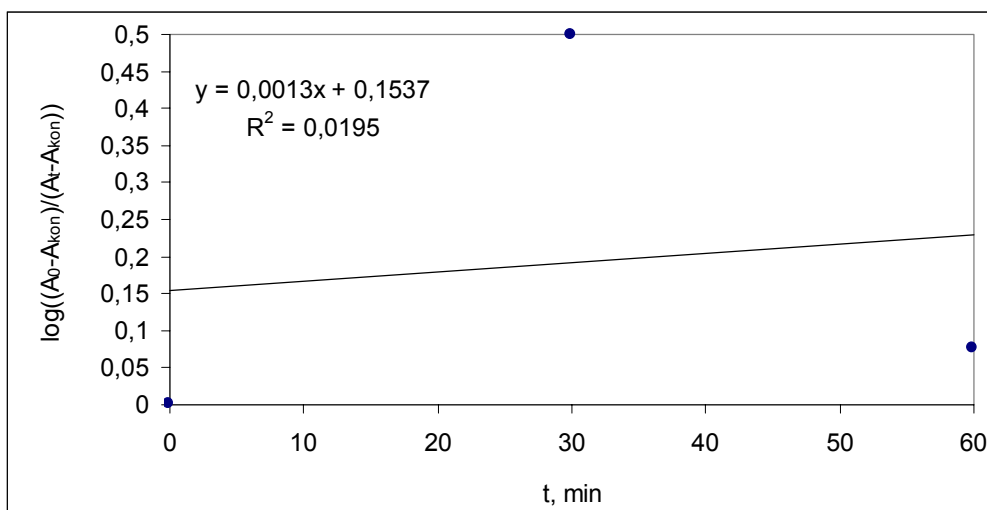
- UVI: 2,118 MED/h



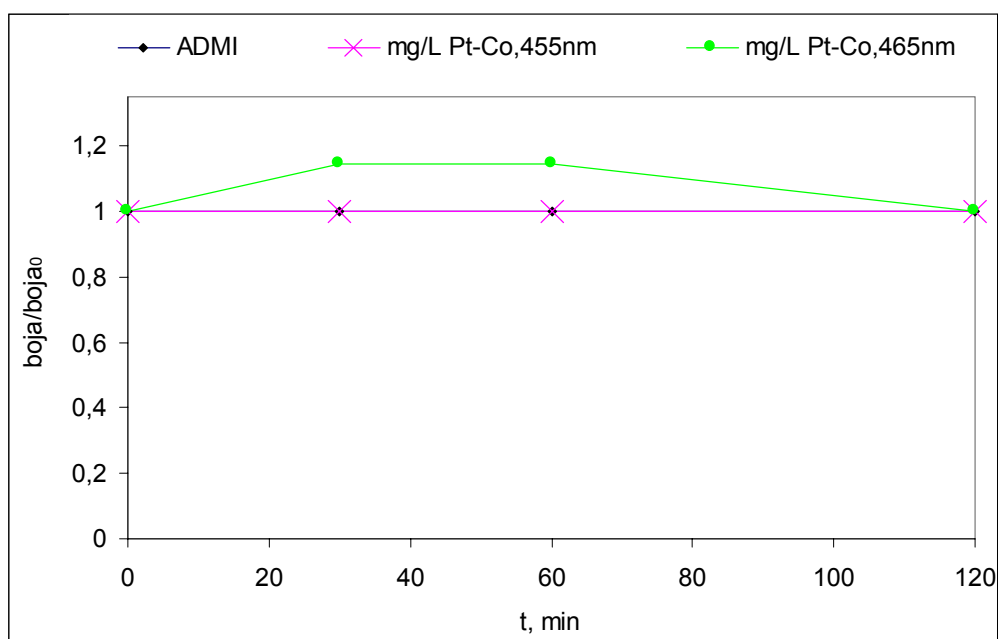
Slika 77. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 78. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 79. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 80 Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

S-15: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 3466$ min.

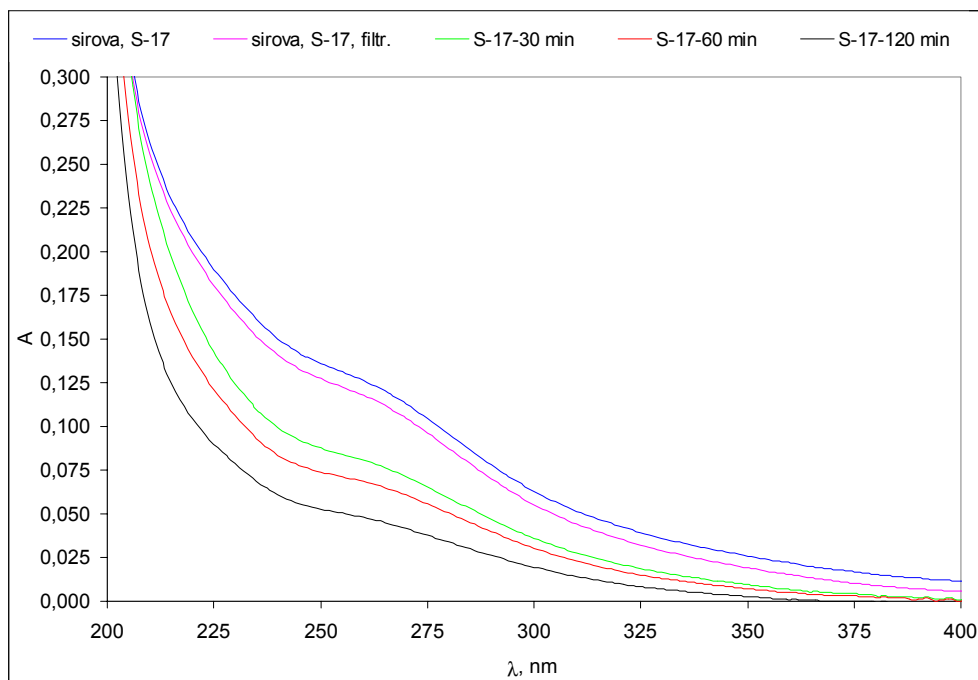
(ovdje je samo fiktivno dana proračunata vrijednost $t_{50\%}$, iako se sa slike 77 lijepo vidi da gotovo i nema tendencije pada apsorbancije i da proces ne slijedi kinetiku prvog reda)

Pokus S-17.

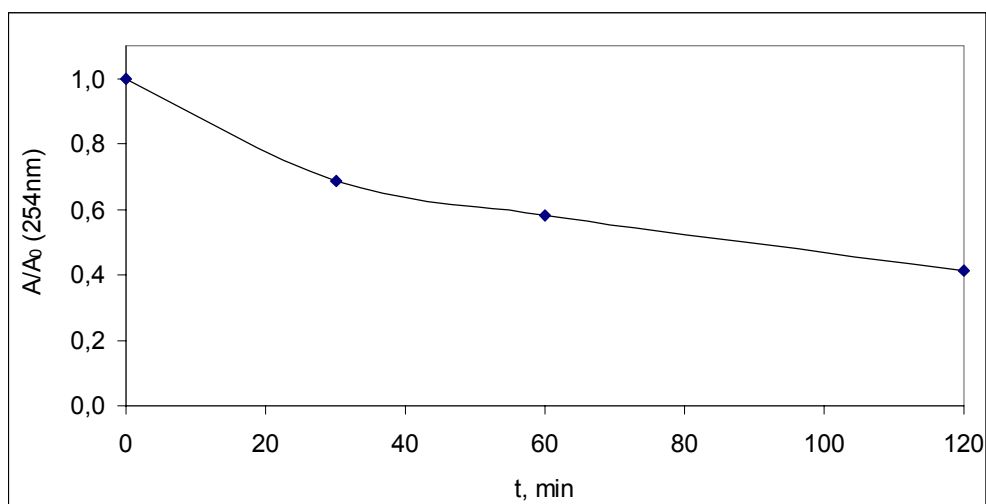
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $530,0 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

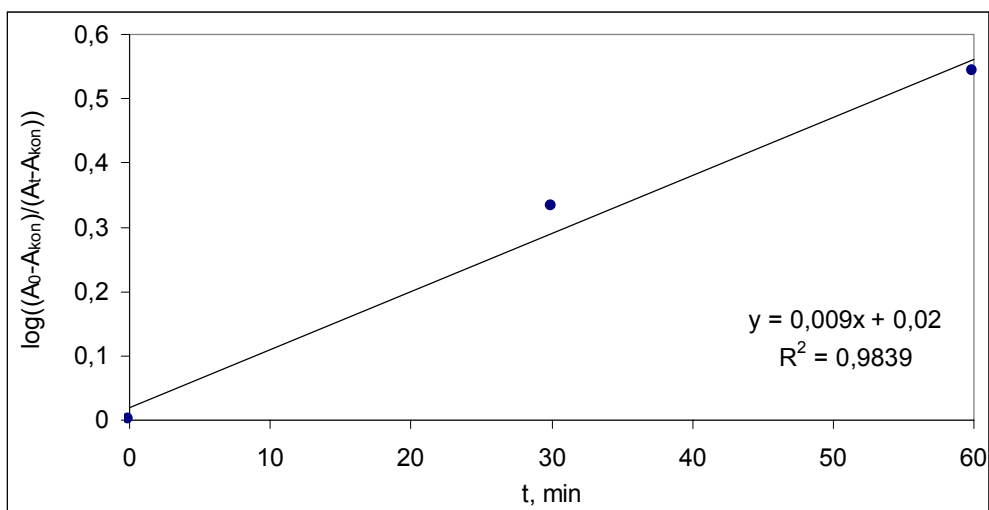
- UVI: 2,673 MED/h



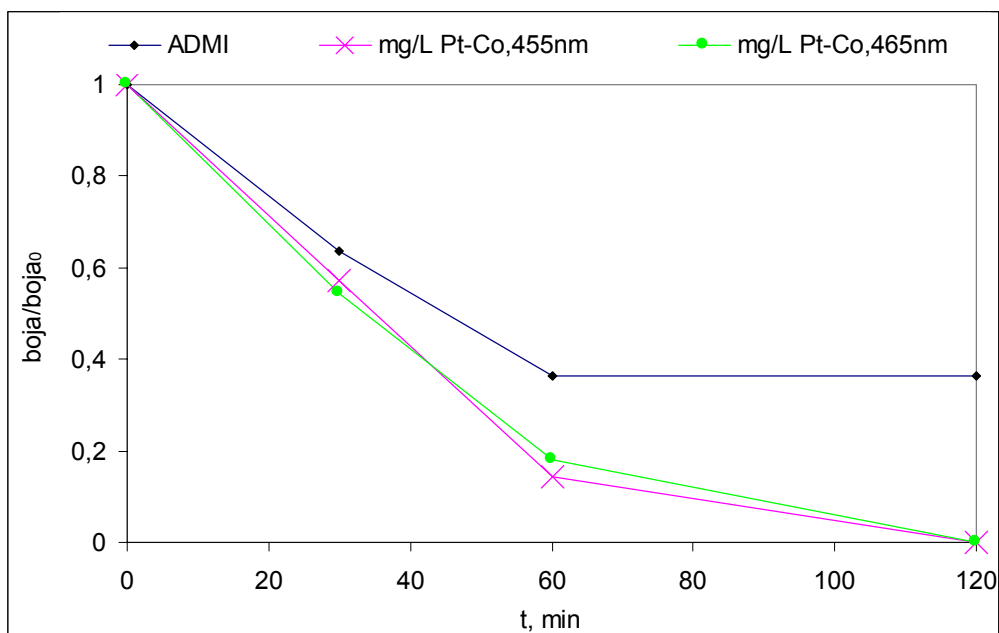
Slika 81. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 82. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 83. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 84. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

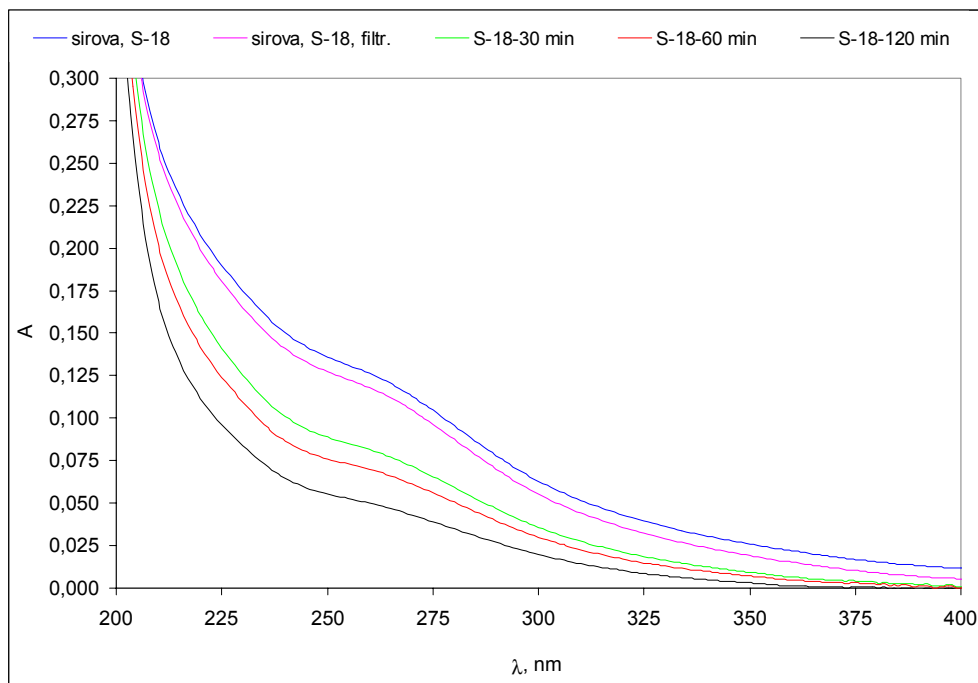
S-17: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 76,2$ min.

Pokus S-18.

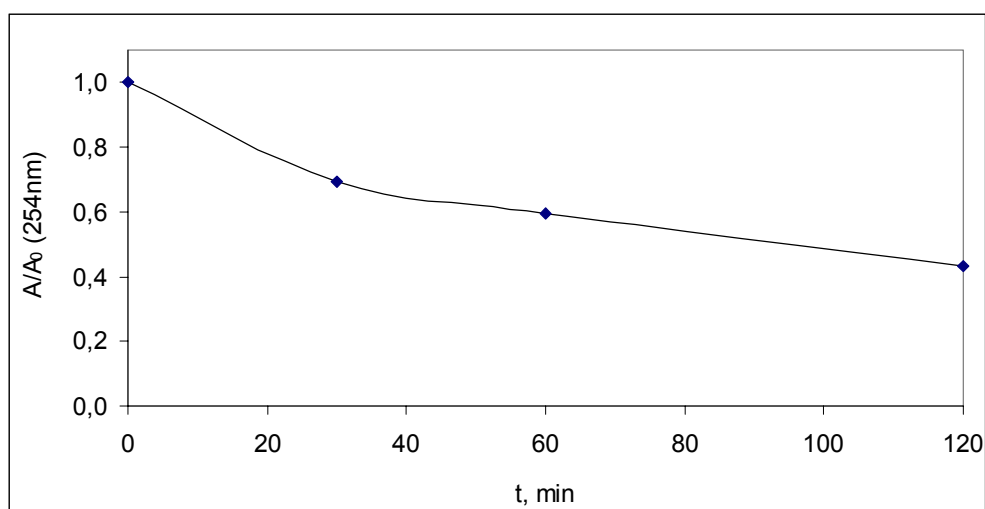
Parametri Sunčeva zračenja:

-globalno zračenje: $530,0 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

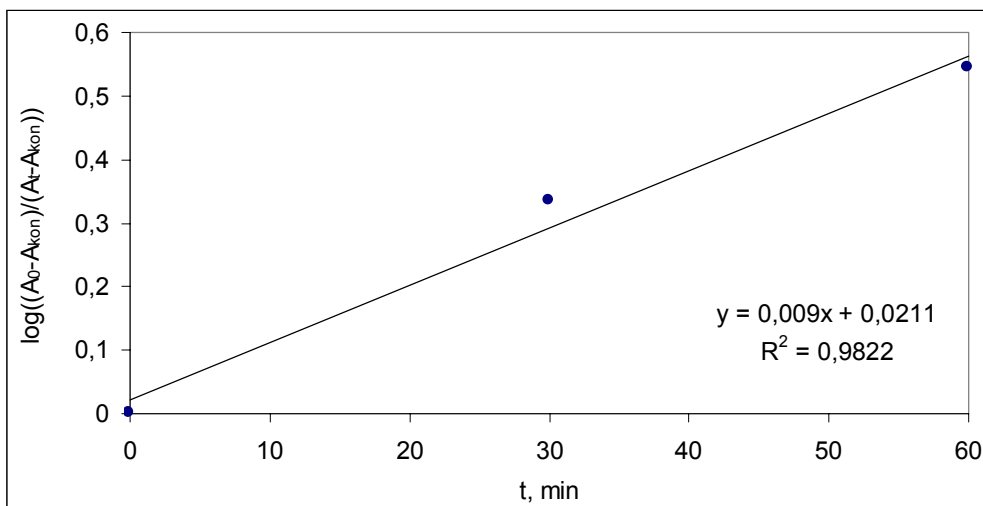
- UVI: 2,673 MED/h



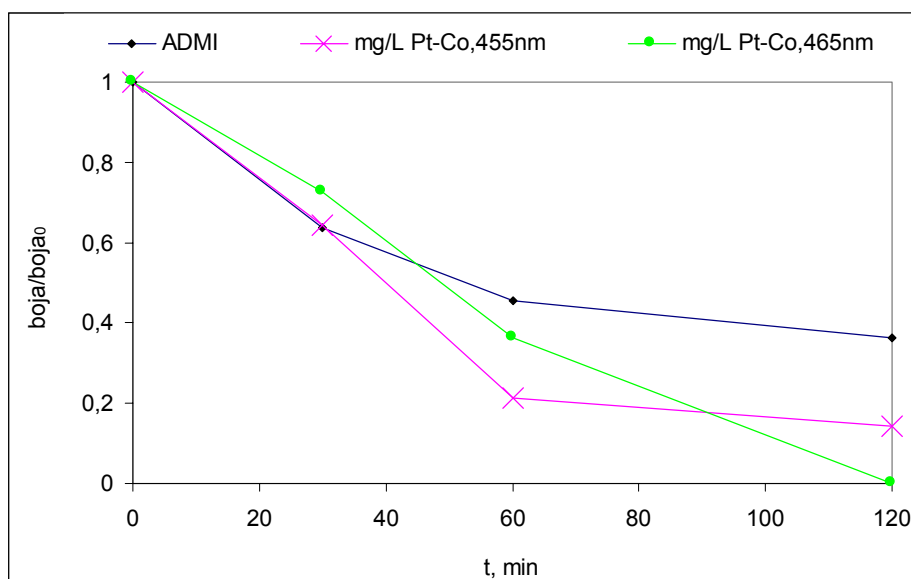
Slika 85. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 86. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 87. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 88. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

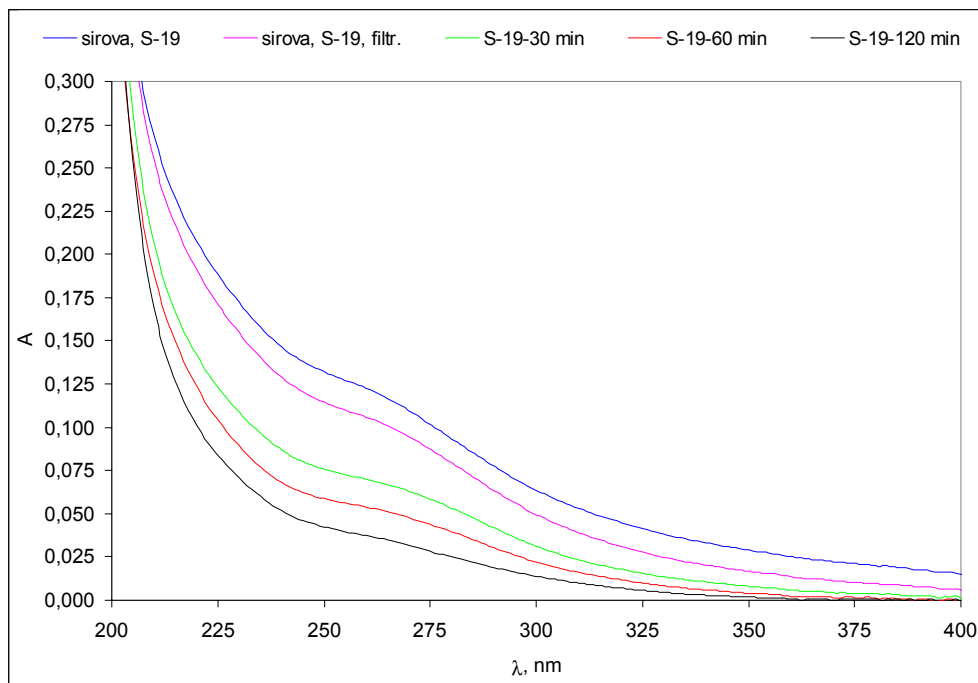
S-18: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 79,7$ min.

Pokus S-19.

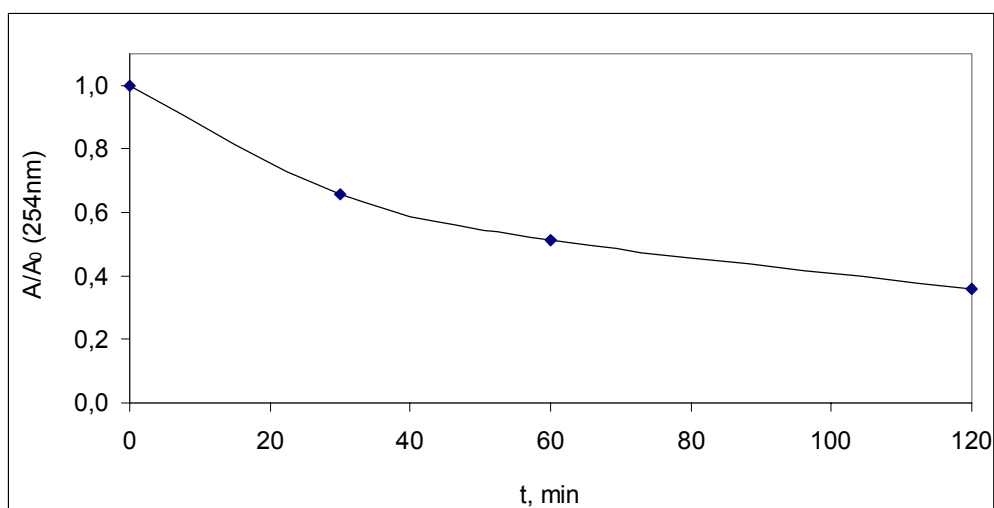
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: $384,5 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

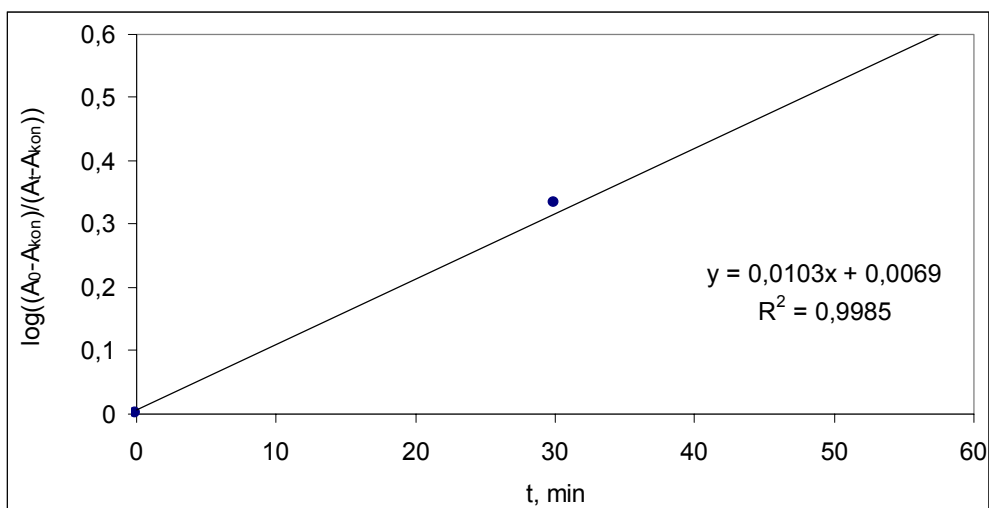
- UVI: 1,791 MED/h



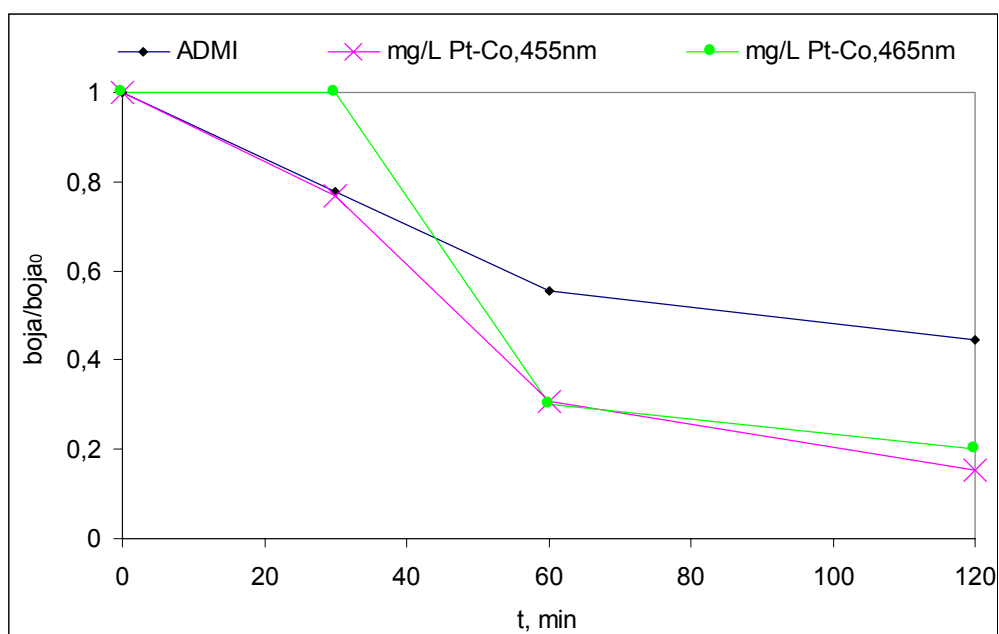
Slika 89. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 90. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 91. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 92. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

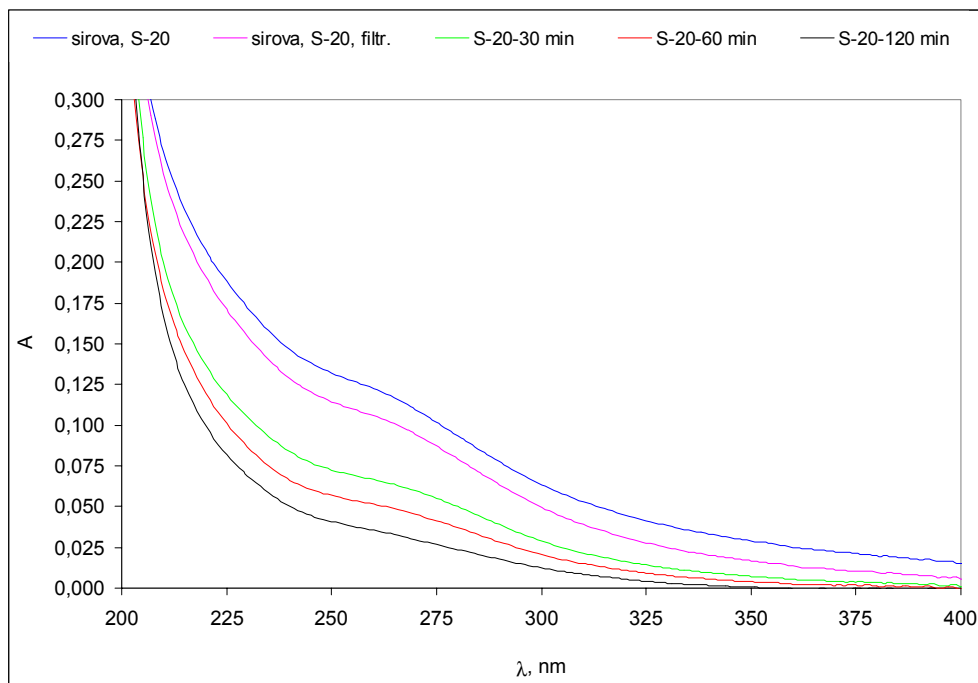
S-19: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 62,5$ min.

Pokus S-20.

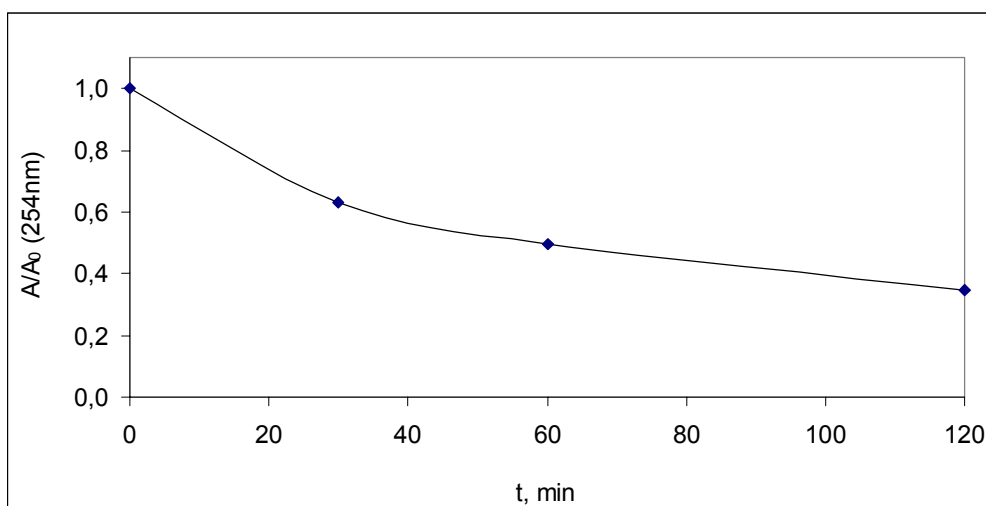
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: : 384,5 J/cm² u 2h;

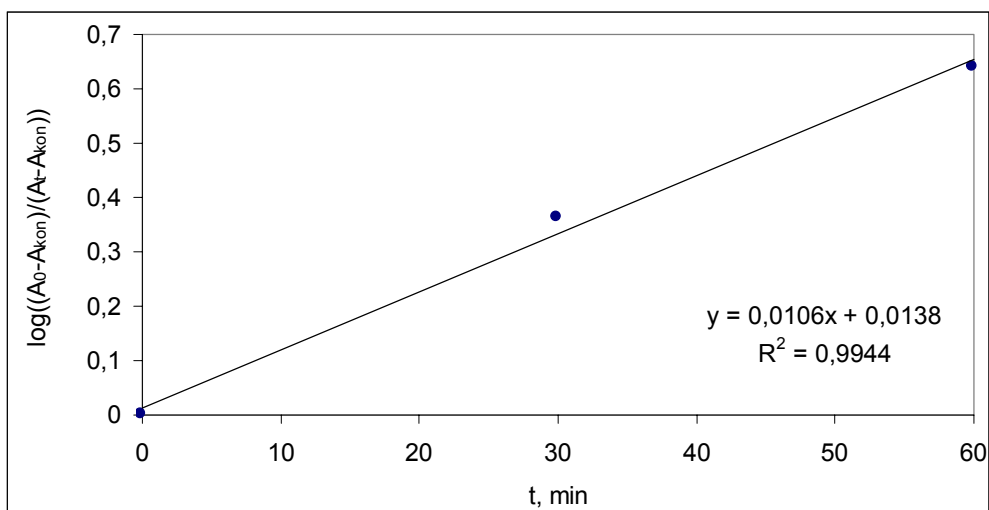
- UVI: 1,791 MED/h



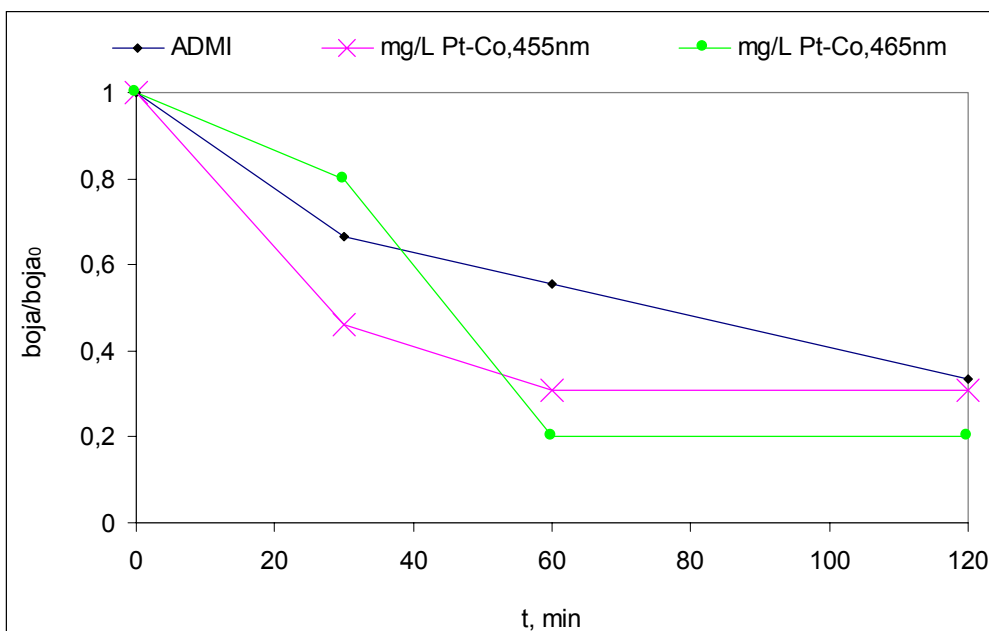
Slika 93. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na 0,45 µm membrani



Slika 94. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 95. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 96. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

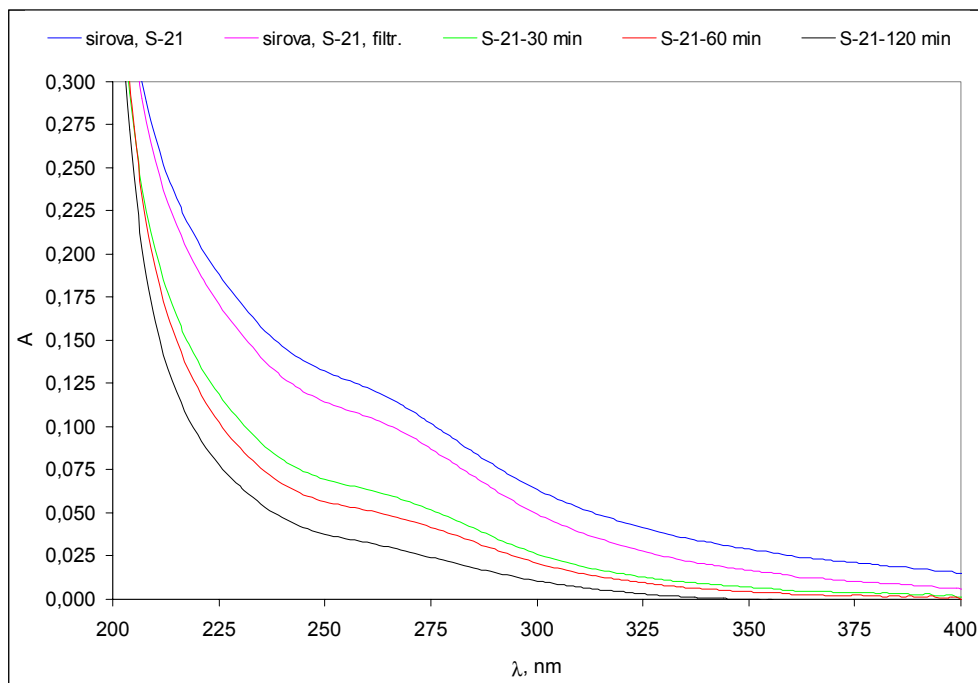
S-20: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 59,2$ min.

Pokus S-21.

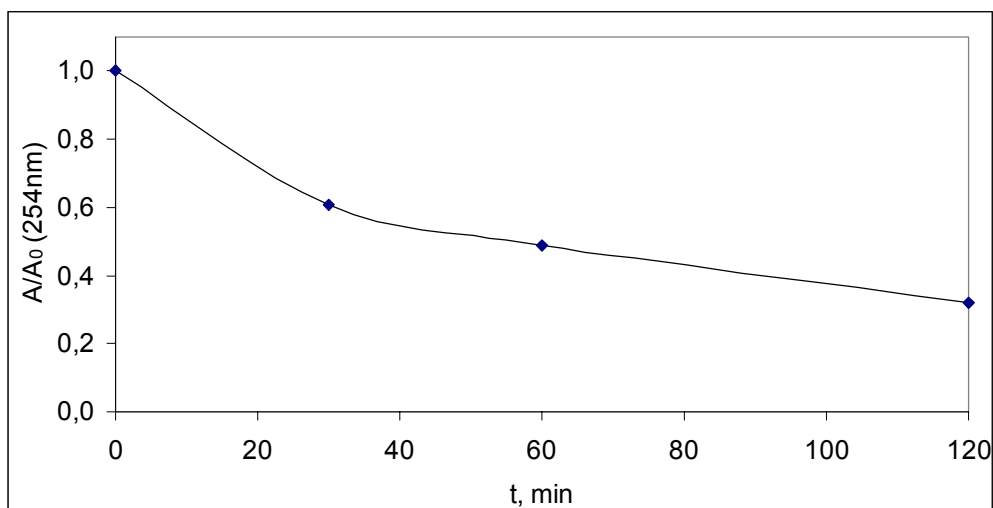
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: $384,5 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

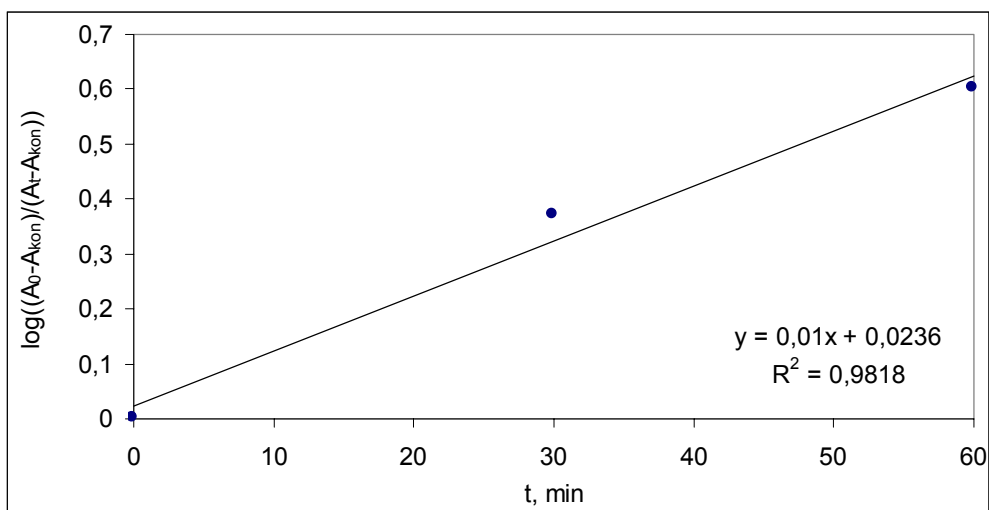
- UVI: 1,791 MED/h



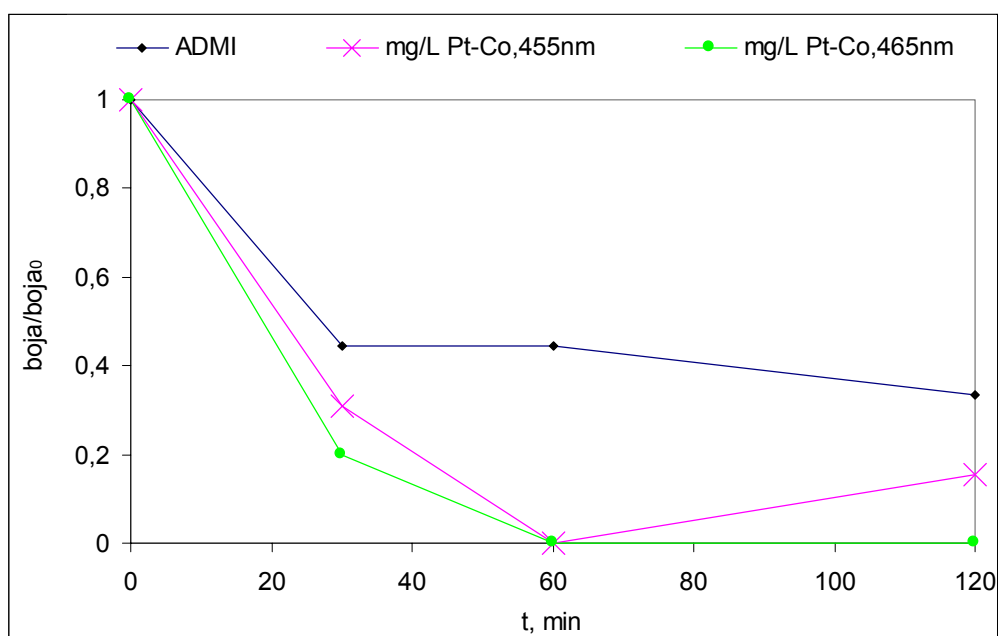
Slika 97. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 98. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 99. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 100. Prikaz promjene relative koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

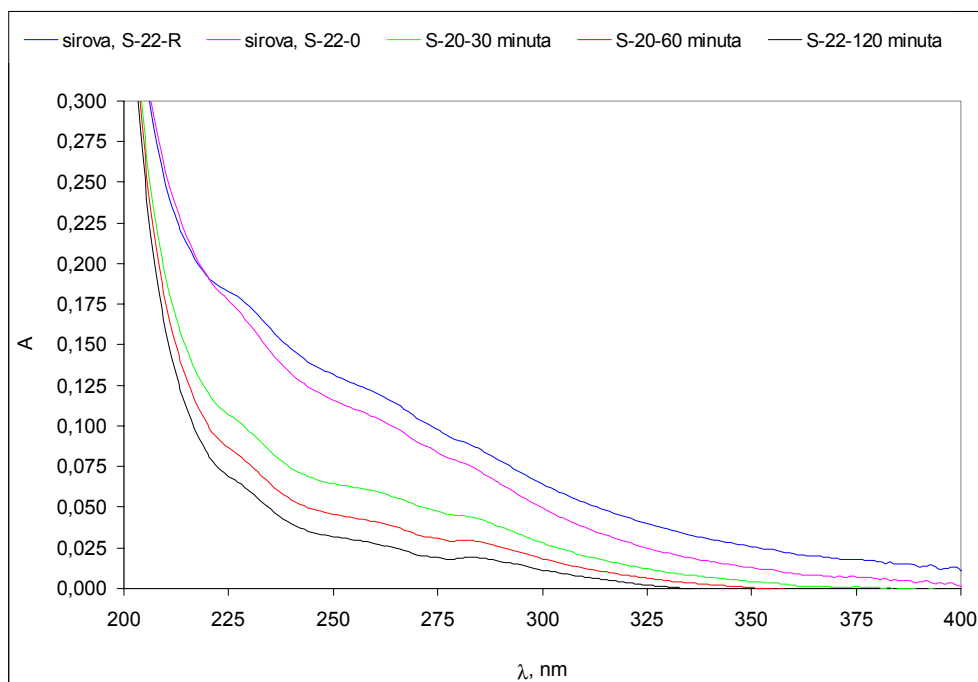
S-21: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 58,2$ min.

Pokus S-22.

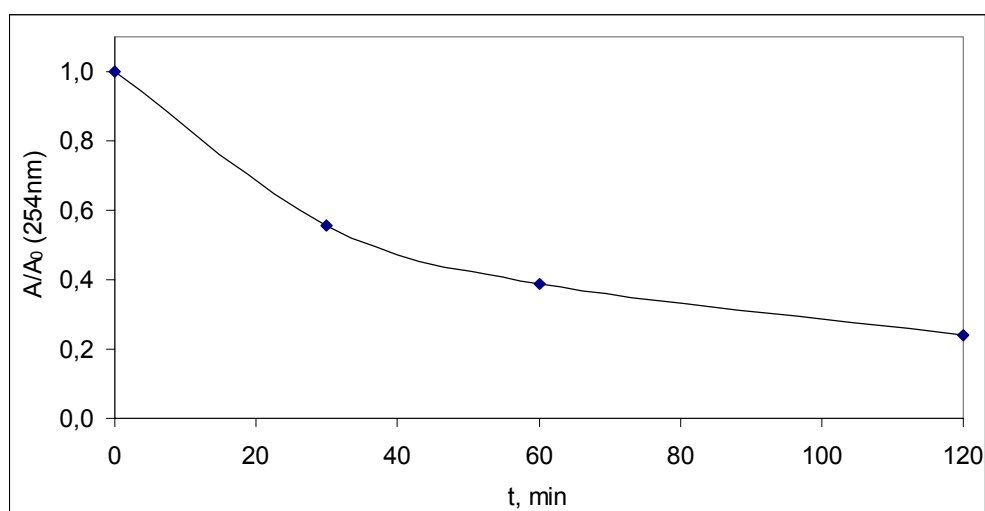
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: 446,0 J/cm² u 2h;

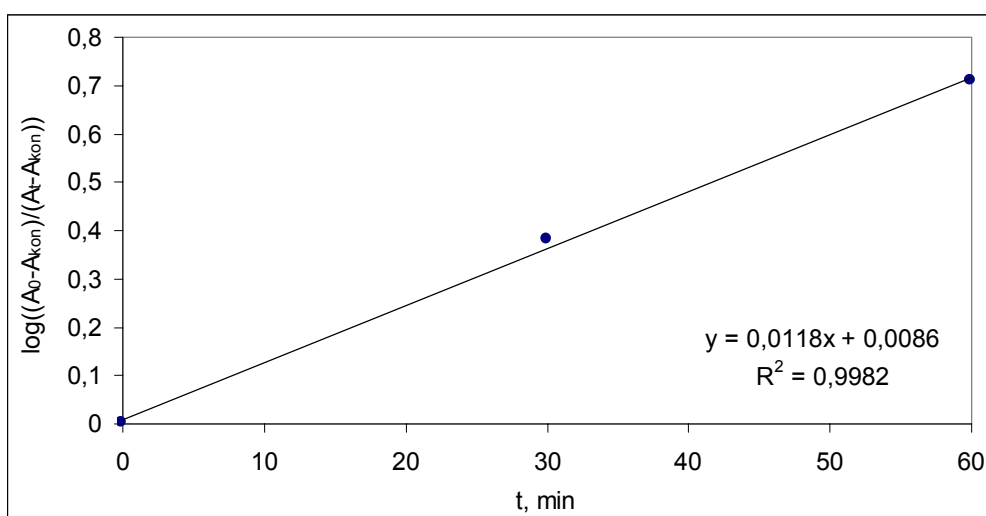
- UVI: 2,022 MED/h



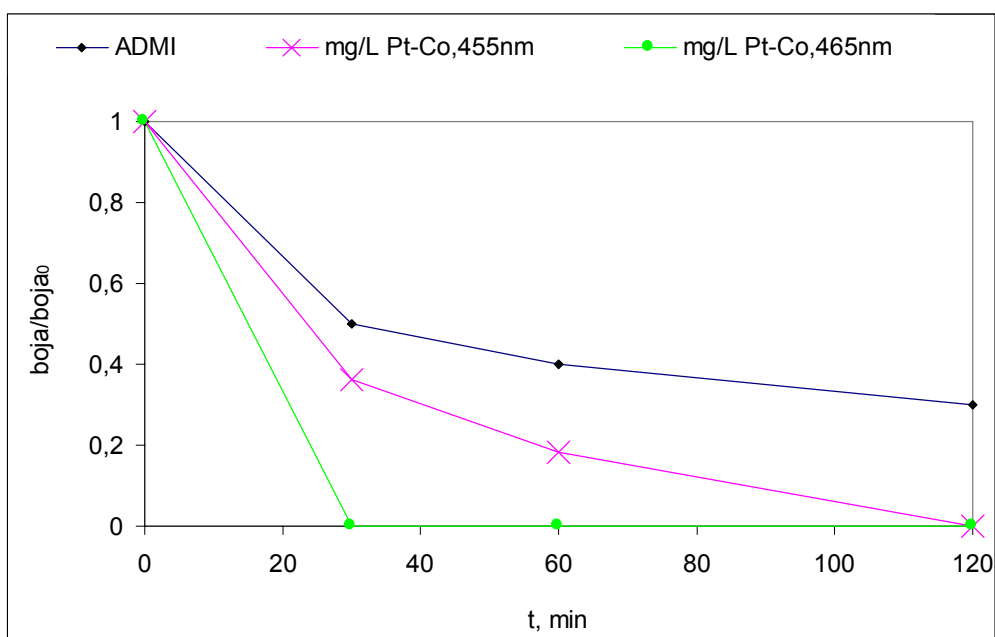
Slika 101. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na 0,45 μm membrani



Slika 102. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 103. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 104. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

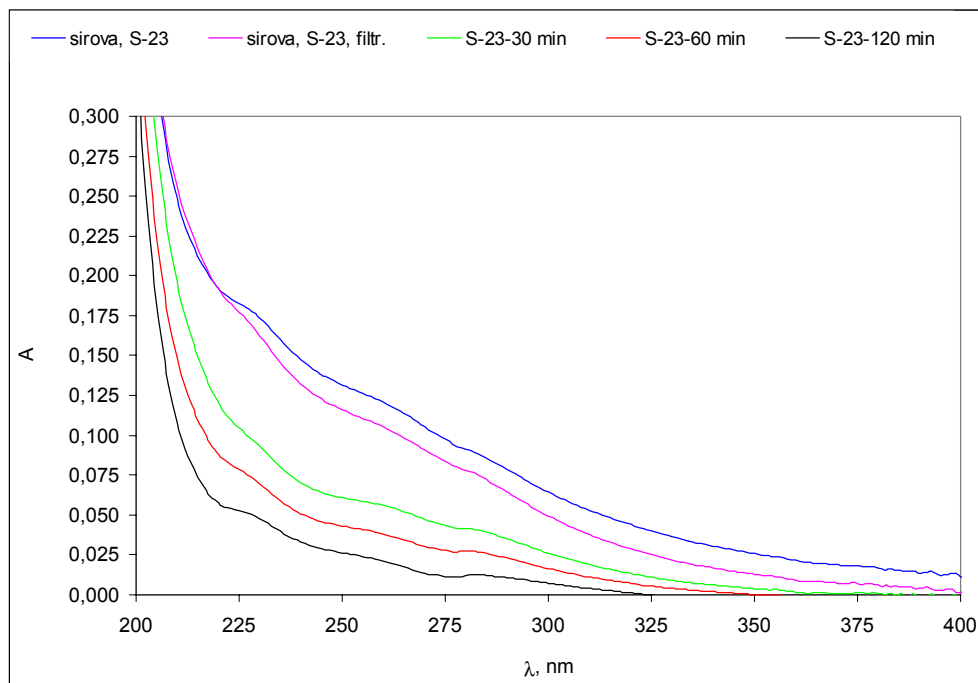
S-22: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 44,1$ min.

Pokus S-23.

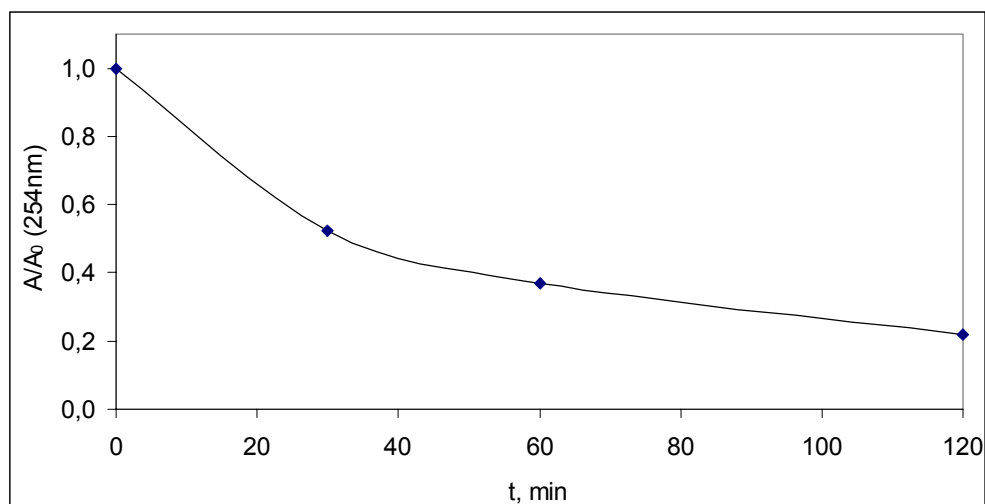
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: $446,0 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

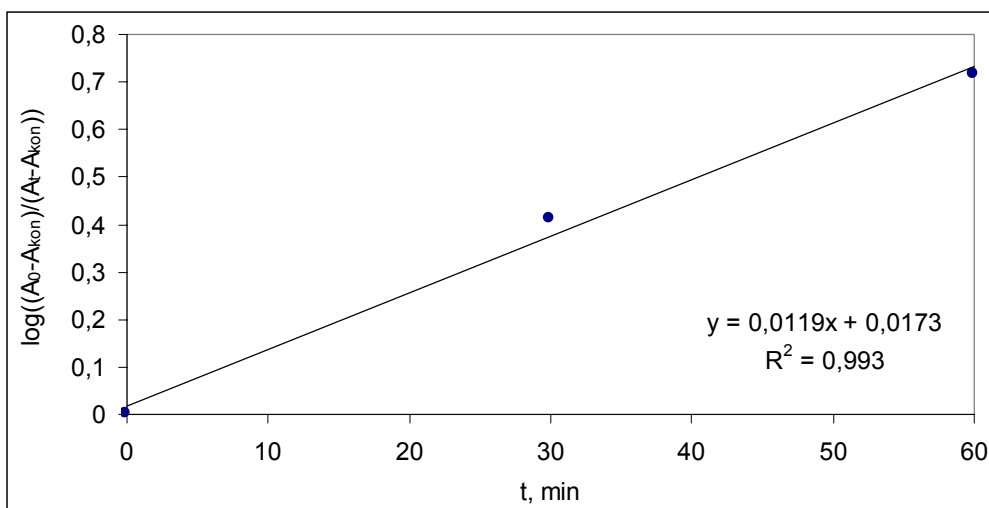
- UVI: 2,022 MED/h



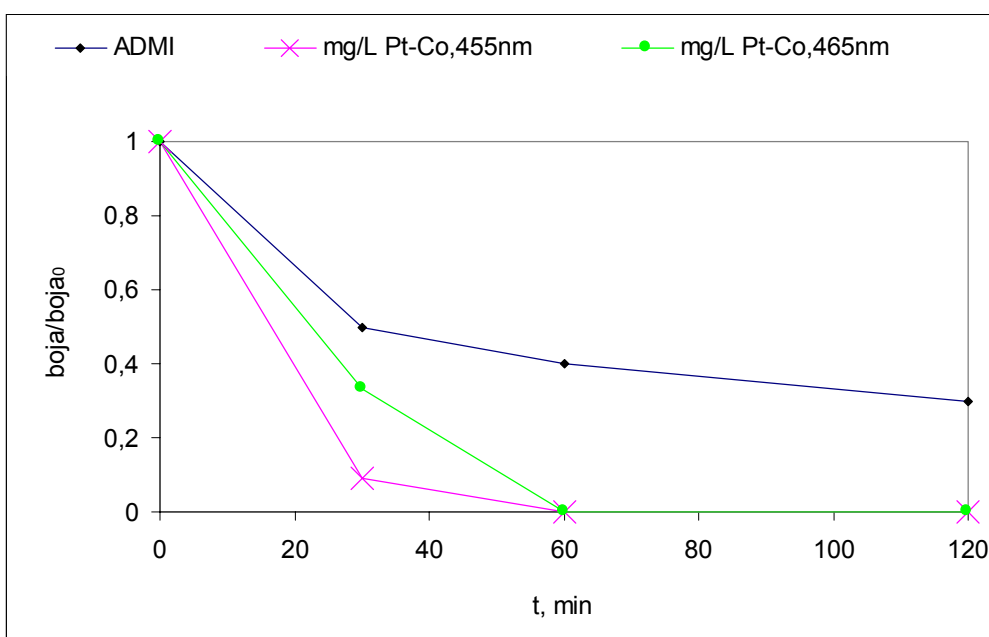
Slika 105. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 106. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



Slika 107. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



Slika 108. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

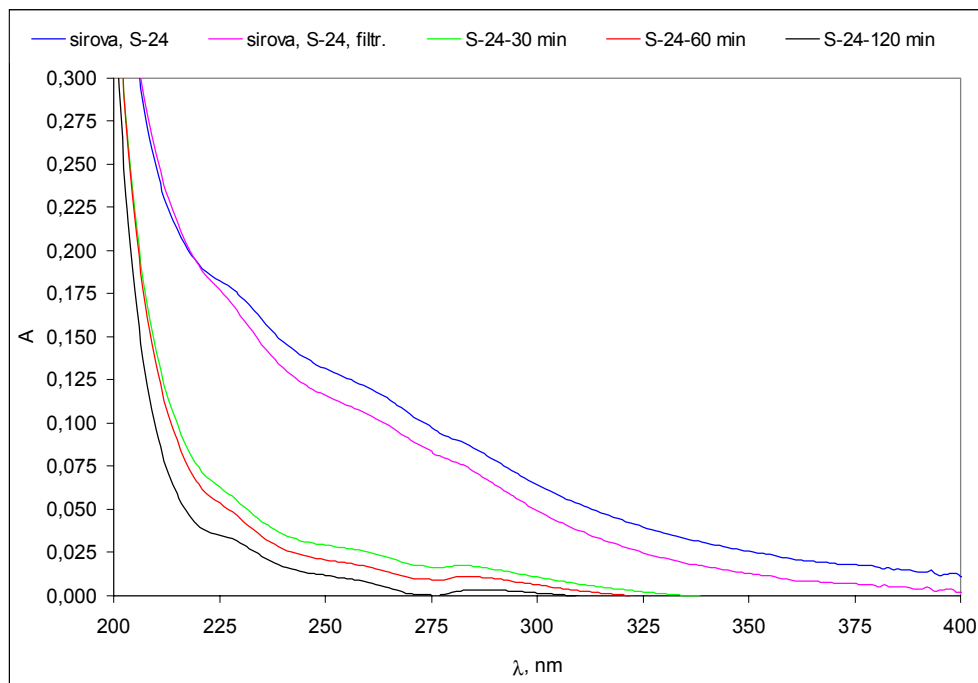
S-23: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 41,8$ min.

Pokus S-24.

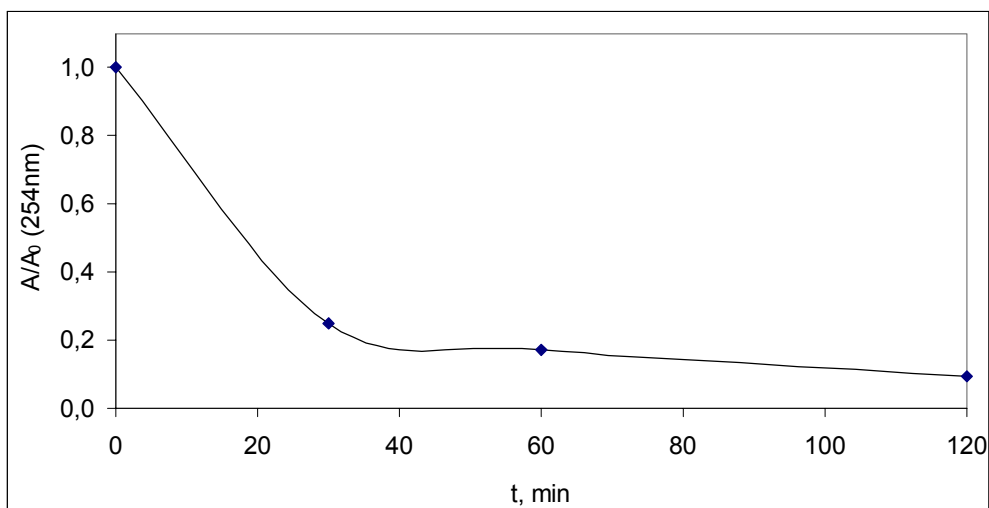
Parametri Sunčeva zračenja:

- globalno zračenje: $446,0 \text{ J/cm}^2$ u 2h;

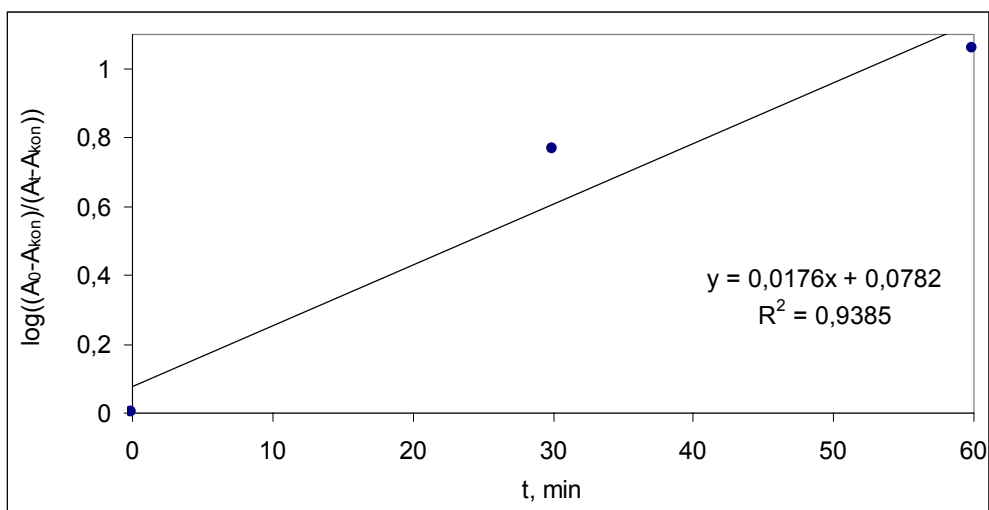
- UVI: 2,022 MED/h



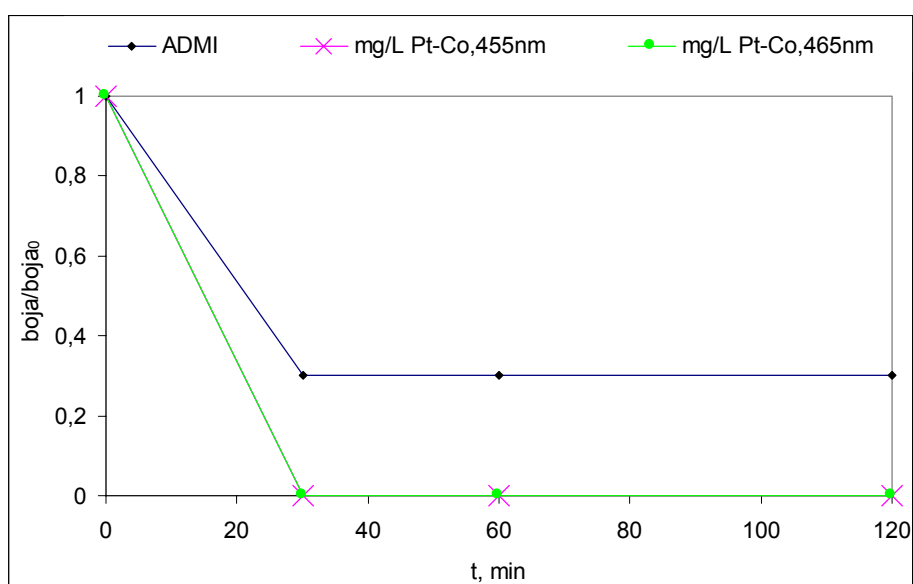
Slika 109. Promjena UV spektra organskih tvari površinske vode u točkama 30, 60 i 120 minuta trajanja eksperimenta, nakon filtracije na $0,45 \mu\text{m}$ membrani



Slika 110. Prikaz promjene relativne apsorbancije u ovisnosti o vremenu



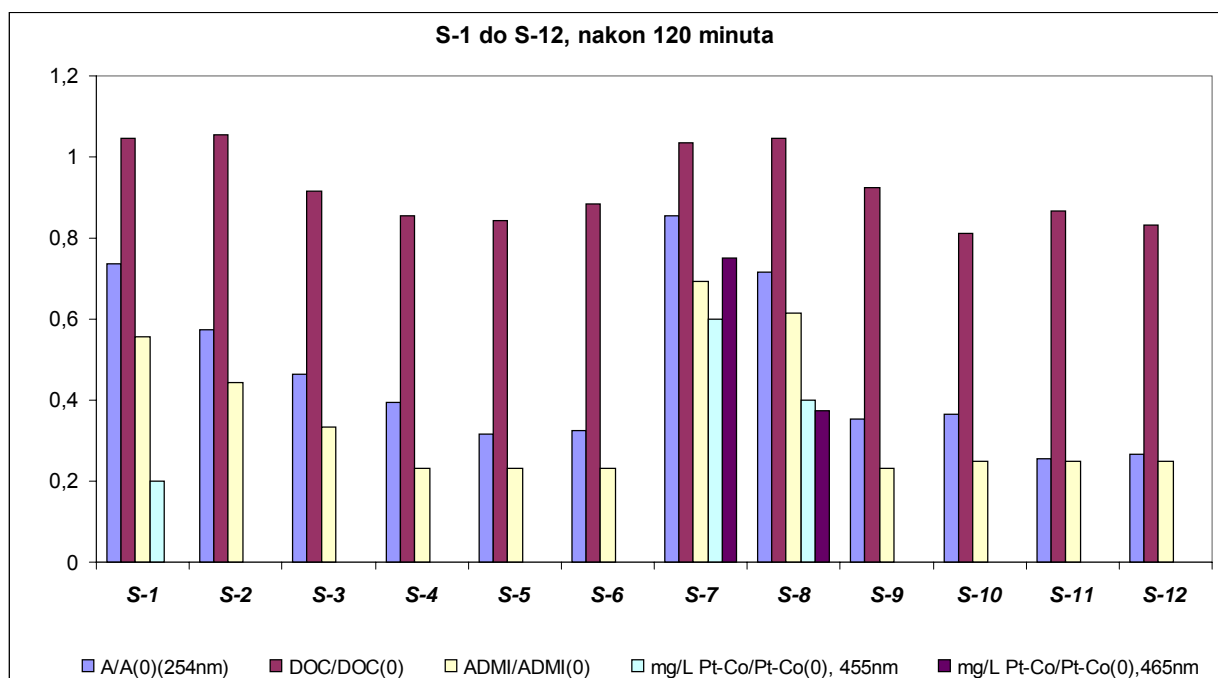
Slika 111. Prikaz kinetike prvog reda fotokemijske razgradnje organske tvari u vodi za prvih 60 minuta reakcije



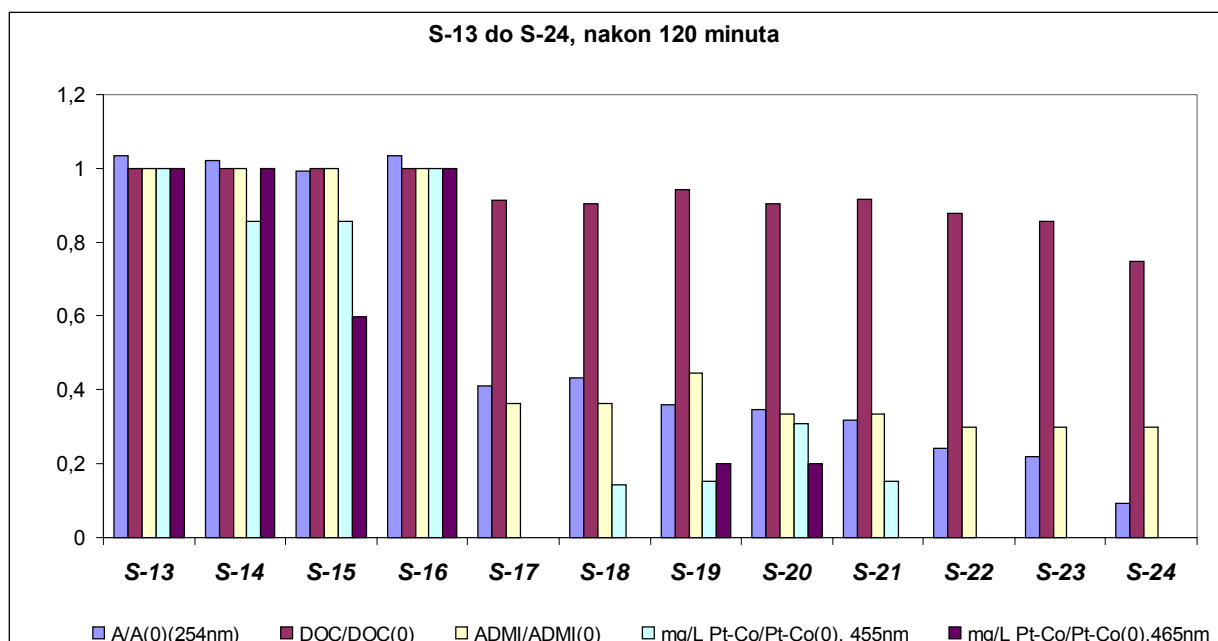
Slika 112. Prikaz promjene relativne koncentracije boje uzoraka u ovisnosti o vremenu

S-24: Vrijeme poluraspada, na temelju mjerenja A(254), $t_{50\%} = 23,7$ min.

Niz od 24 pokusa sa Sunčevim zračenjem prikazan je na skupnim dijagramima, slika 113 i 114.



Slika 113. Skupni prikaz praćenja pokusa uz Sunčevo zračenje, S-1 do S-12



Slika 114. Skupni prikaz praćenja pokusa uz Sunčevo zračenje, S-13 do S-24.

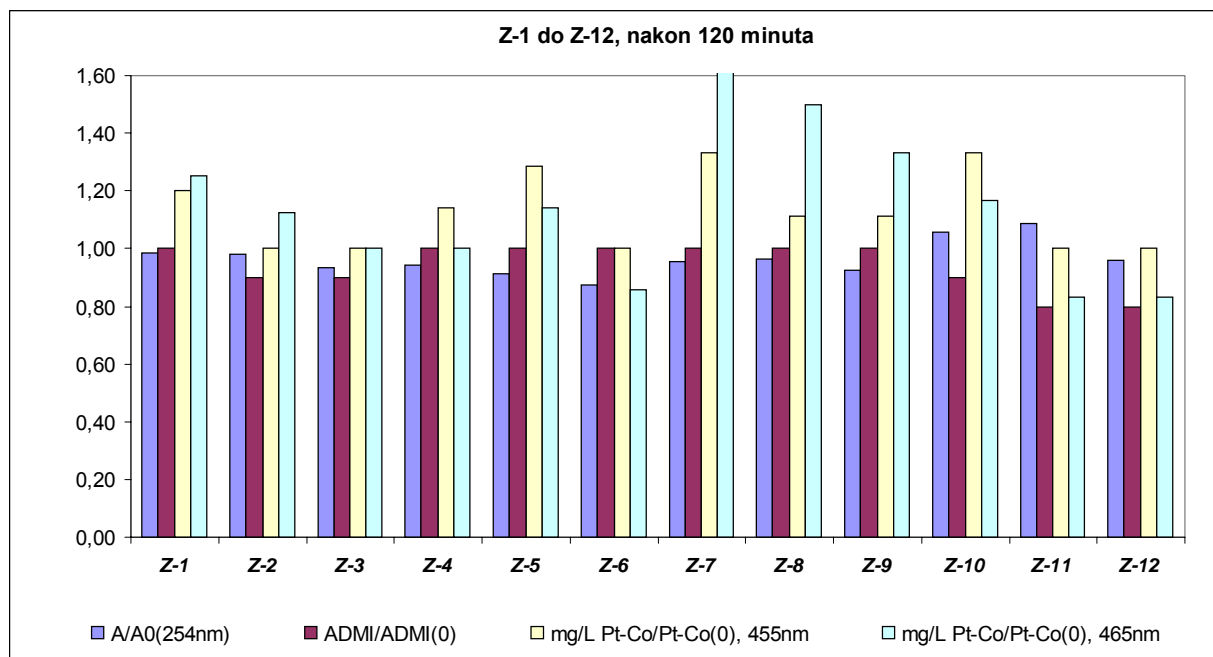
4.2 Eksperimenti u sustavu bez djelovanja Sunčeva zračenja na uzorke

A- kristalni oblik TiO₂ – anatas, R-kristalni oblik TiO₂ – rutil

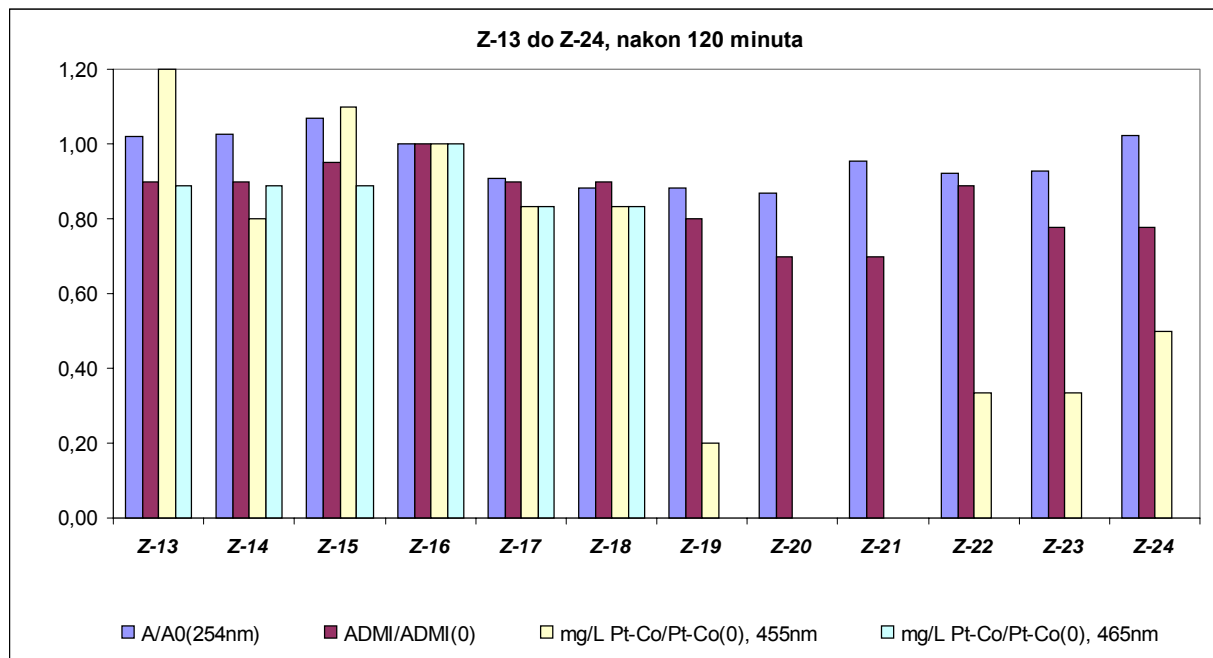
Naziv pokusa	Dodatak TiO ₂ , g/l	Dodatak H ₂ O ₂ , mg/l	Temperatura u reaktoru, °C	A/A ₀ , % , 120 minuta
Z-1	0,05 A	0	24,0±0,5	98,6
Z-2	0,1 A	0	24,0±0,5	97,9
Z-3	0,5 A	0	24,0±0,5	93,2
Z-4	0,8 A	0	24,0±0,5	94,2
Z-5	1,0 A	0	24,0±0,5	91,1
Z-6	1,5 A	0	24,0±0,5	87,3
Z-7	0,05 R	0	24,0±0,5	95,3
Z-8	0,1 R	0	24,0±0,5	96,2
Z-9	0,5 R	0	24,0±0,5	92,4
Z-10	0,8 R	0	24,0±0,5	105,6
Z-11	1,0 R	0	24,0±0,5	108,8
Z-12	1,5 R	0	24,0±0,5	96,1
Z-13	0	6	24,0±0,5	102,0
Z-14	0	18	24,0±0,5	102,7
Z-15	0	54	24,0±0,5	106,8
Z-16	0	0	24,0±0,5	100,0
Z-17	0,5 A+0,5 R	0	24,0±0,5	90,9
Z-18	0,25 A+0,25 R	0	24,0±0,5	88,2
Z-19	1,0 A	6	24,0±0,5	88,2
Z-20	1,0 A	18	24,0±0,5	86,9
Z-21	1,0 A	54	24,0±0,5	95,5
Z-22	1,0 R	6	24,0±0,5	92,3
Z-23	1,0 R	18	24,0±0,5	92,7
Z-24	1,0 R	54	24,0±0,5	102,3

Tablica 5. Podaci o eksperimentima u sustavu bez djelovanja Sunčeva zračenja na uzorke

Tijekom eksperimentiranja s uzorcima zaklonjenim od zračenja nisu uočeni bitni pomaci u smjeru pada apsorbancije ili boje, tako da dijagrami pokazuju uglavnom horizontalne karakteristike u vremenu. Stoga je odlučeno seriju od 24 pokusa Z-1 do Z-24 prikazati samo kao skupne parametre, slike 115 i 116.



Slika 115. Skupni prikaz praćenja pokusa bez Sunčeva zračenja, Z-1 do Z-12

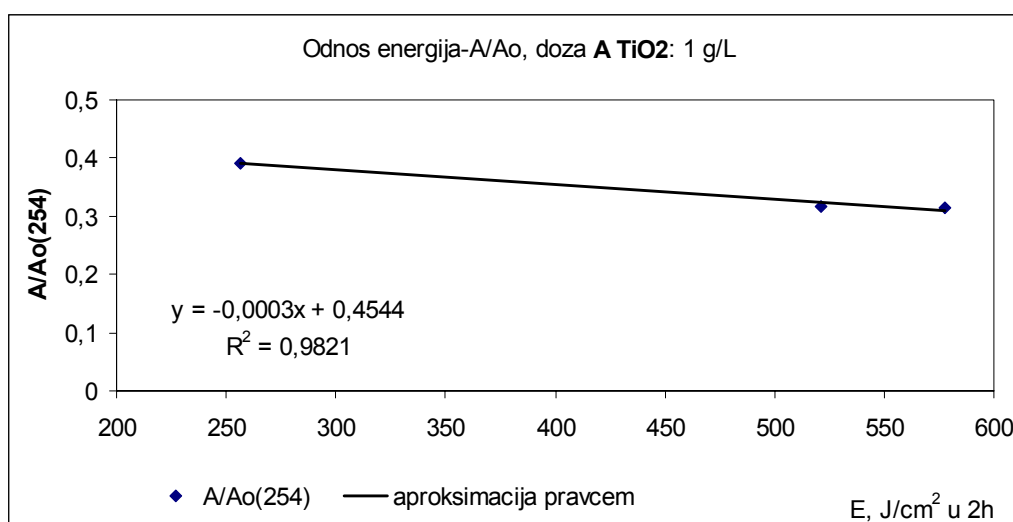


Slika 116. Skupni prikaz praćenja pokusa bez Sunčeva zračenja, Z-13 do Z-24.

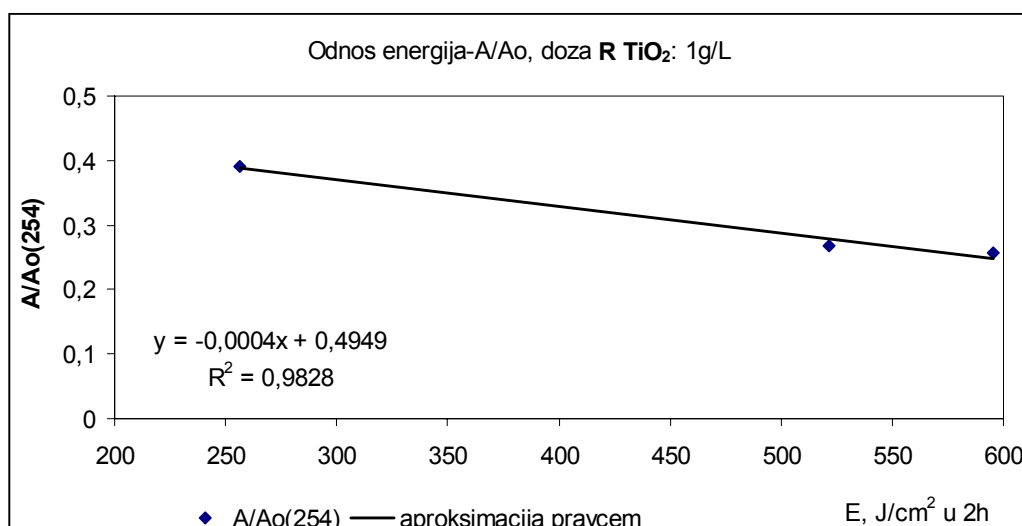
4.3 Dodatna ispitivanja

4.3.1 Ispitivanje utjecaja jakosti Sunčeva zračenja na fotokatalitički proces

Ovim eksperimentom provjeravao se utjecaj povećanja ili smanjenja jakosti Sunčeva zračenja na odvijanje procesa fotodegradacije organskih tvari te na osnovu dobivenih rezultata pokušalo se doći do korelacije između energije zračenja Sunca s iznosom degradacije organskih tvari. Kao najbolji pokazatelj degradacije organske tvari poslužit će praćenje apsorbancije na 254 nm, jer ona daje djelomično kvalitativni prikaz odvijanja procesa.



a) TiO₂ u kristalnom obliku anatasa

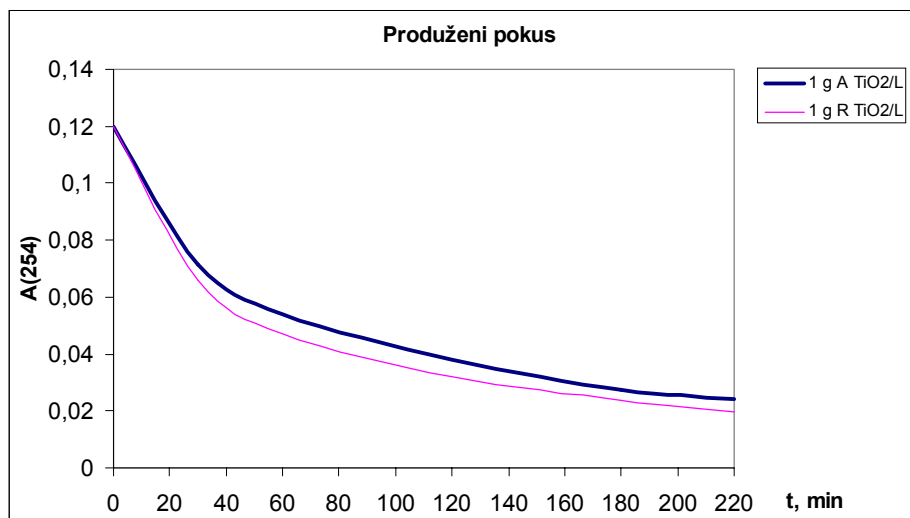


b) TiO₂ u kristalnom obliku rutila

Slika 117. Odnos energija – relativna apsorbancija za istu dozirnu količinu (1 g TiO₂ /L) pri različitim dozama energije globalnog Sunčeva zračenja.

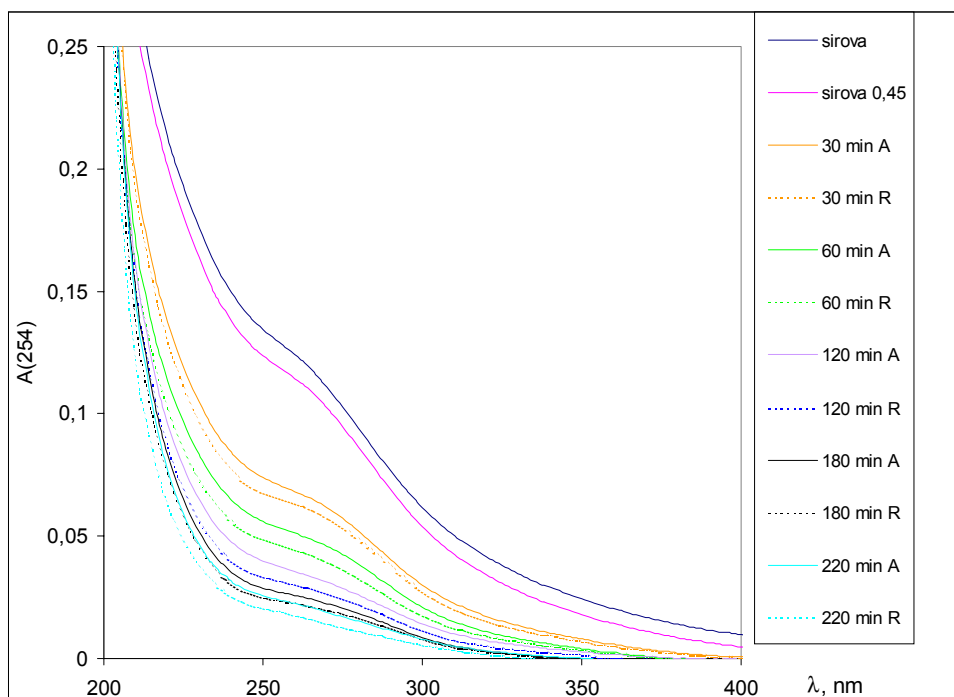
4.3.2 Ispitivanje djelotvornosti TiO₂ u produženom pokusu

Pokazatelj kinetike degradacije organskih tvari u suspenziji daje apsorbancija A(254). Kako bi se provjerila situacija nakon uobičajenih 120 minuta trajanja pokusa, pokus je produžen na 220 minuta. Rezultati su prikazani na slici 118.



Slika 118. Dijagram pada apsorbancije kod 254 nm tijekom 220 minuta trajanja eksperimenta

S dijagrama je vidljivo da postoji tendencija i daljnjeg opadanja u slučaju ozračivanja Sunčevim zrakama. Kvalitativni prikaz događanja u dijelu spektra od 200 do 400 nm dan je na slici 119.



Slika 119. Spektri apsorbancije uzoraka tijekom 220 minuta trajanja eksperimenta

4.3.3 Ispitivanje mogućnosti ponovnog korištenja fotokatalizatora u eksperimentu

Pokus se sastojao od 3 puta ponovljenog korištenja čestica TiO_2 u eksperimentu. Pri tome se pratio i gubitak mase fotokatalizatora zbog nemogućnosti 100%-tne separacije iz prethodnog eksperimenta. Separacija čestica TiO_2 iz volumena vode obavljala se u razdjelnom lijevku, $V=250$ ml, slika 120. Najprije se čekalo 30 minuta da se uzorak iz reaktora nakon obavljenog eksperimenta istaloži. Višak djelimično izbistrene vode s vrha se izlio, a ostatak, cca 250 ml, s talogom TiO_2 ulio u lijevak. Nakon 2 h taloženja (brzina taloženja prikazana je u poglavlju 4.3.4) talog TiO_2 , cca 25 ml, se vraćao u novu količinu sirove jezerske vode i dalje vodio eksperiment prema opisanoj proceduri. Za tri ponovna korištenja početne dozirne količine 1 g TiO_2 /L, i anatas i rutil, dobiveni su **preliminarni** rezultati, mjerenjem mase TiO_2 u talogu nakon sušenja na 105°C :

-anatas TiO_2 : pokazao se gubitak na masi od 1,43% po jednom taloženju;

- rutil TiO_2 : pokazao se gubitak na masi od 2,20% po jednom taloženju.

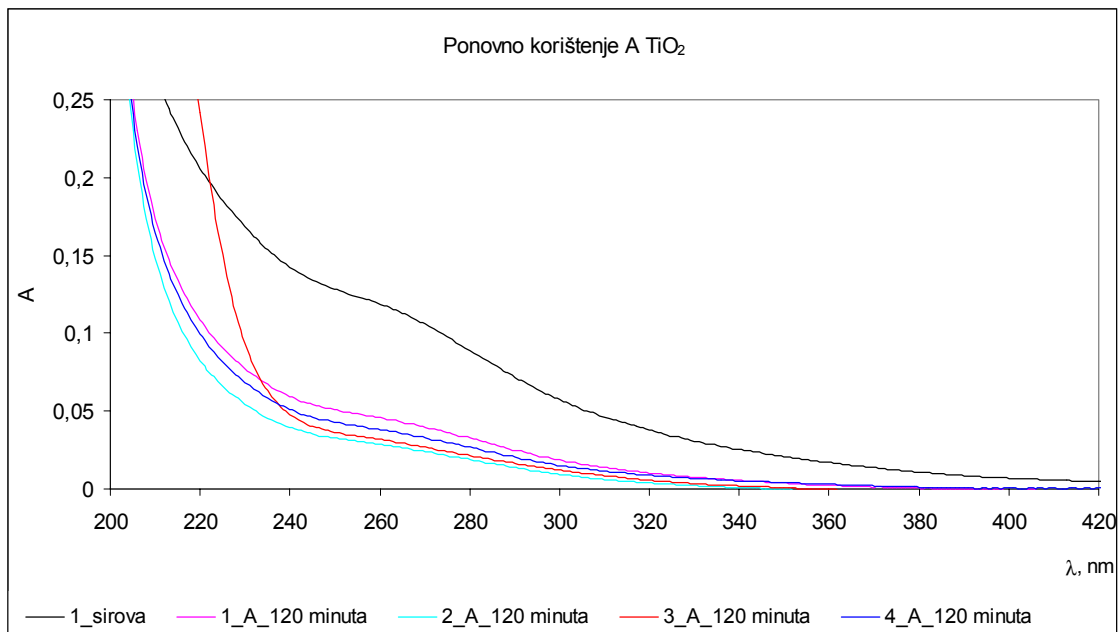


Slika 120. Prikaz pokusa taloženja TiO_2 . Na lijevom nosaču su dva odjelna lijevka od 250 ml, za rutil i anatas TiO_2 . Desno je Imhoff-ova posuda od 1 L.

Prikaz djelovanja iste mase TiO_2 u ponavljanju pokusa – 3 puta je urađeno taloženje i izdvajanje TiO_2 iz suspenzije te izlagano s "novim" količinama vode Suncu – dan je na slikama 121 i 122. Pri tome je bitno napomenuti da se masa TiO_2 u svakom slijedećem procesu smanjivala za cca 7%, zbog uzorkovanja (40 ml suspenzije, što odgovara 40 mg TiO_2

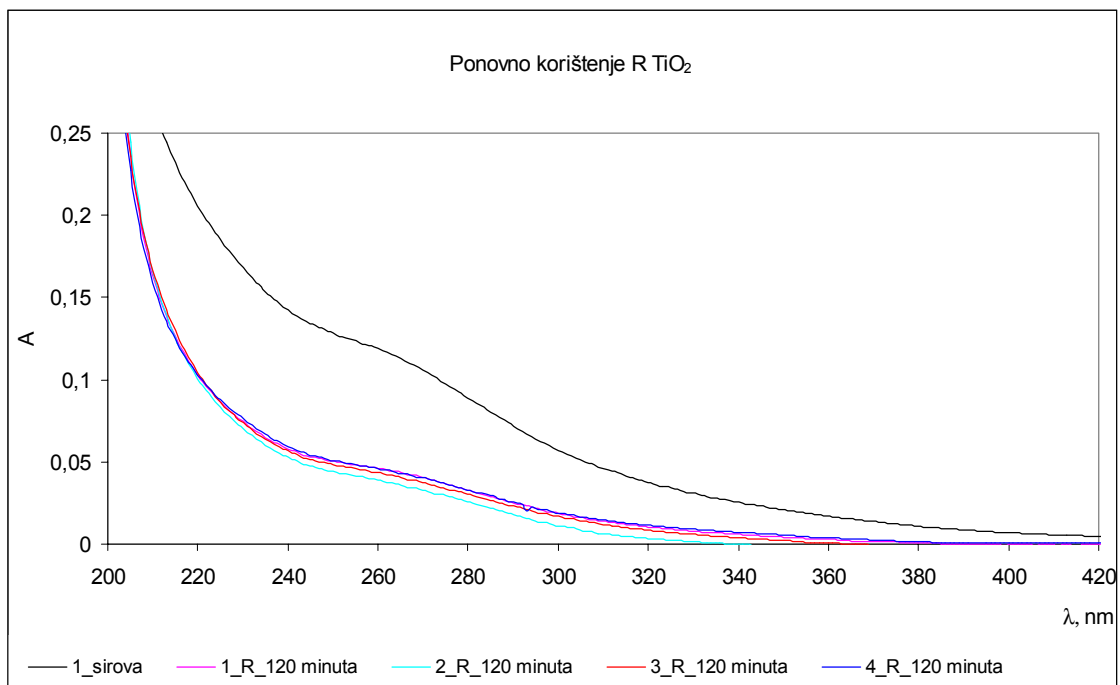
ili 5 % od početne mase TiO_2) i zbog gubitka u taloženju (pretpostavljena srednja vrijednost 2% na temelju mjerenja).

Za anatas TiO_2 :



Slika 121. Prikaz spektra apsorbancije u 3 puta ponovljenom pokusu s istim uzorkom TiO_2 kristalnog oblika anatas

i za rutil TiO_2 :

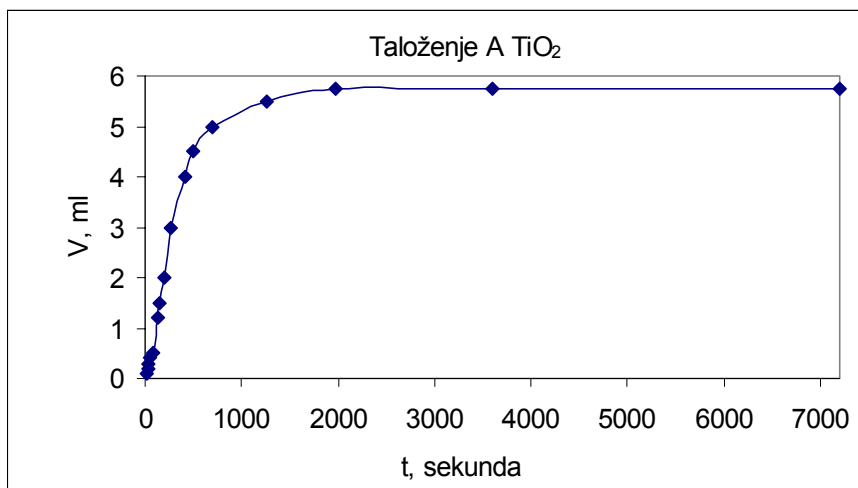


Slika 122. Prikaz spektra apsorbancije u 3 puta ponovljenom pokusu s istim uzorkom TiO_2 kristalnog oblika rutil

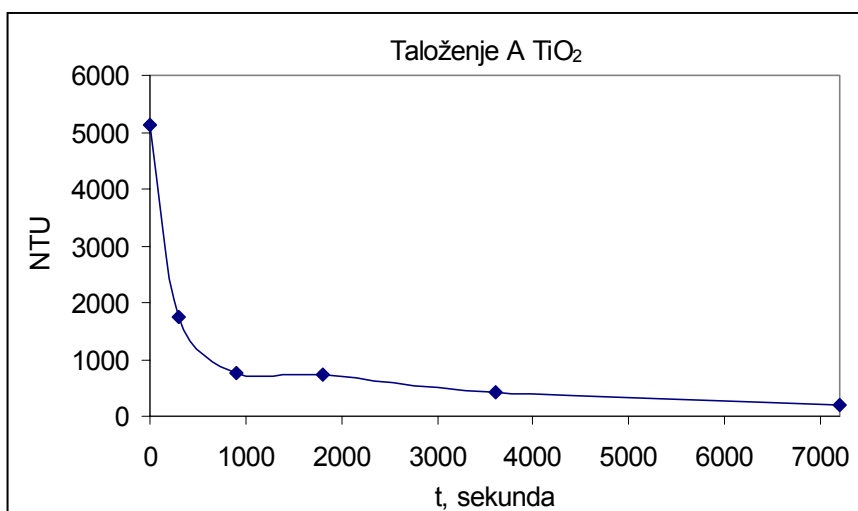
4.3.4 Ispitivanje brzine taloženja čestica različitih kristalnih oblika TiO_2

Pokusi su se obavljali u Imhoff-ovoj posudi, a dobiveni rezultati su trebali poslužiti za procjenu brzine taloženja i dobivanje parametara kojima bi se na temelju sličnosti mogla predvidjeti događanja za slučaj primjene ovakvih postupaka u praksi, na realnom postrojenju.

dijagrami za anatas TiO_2 :



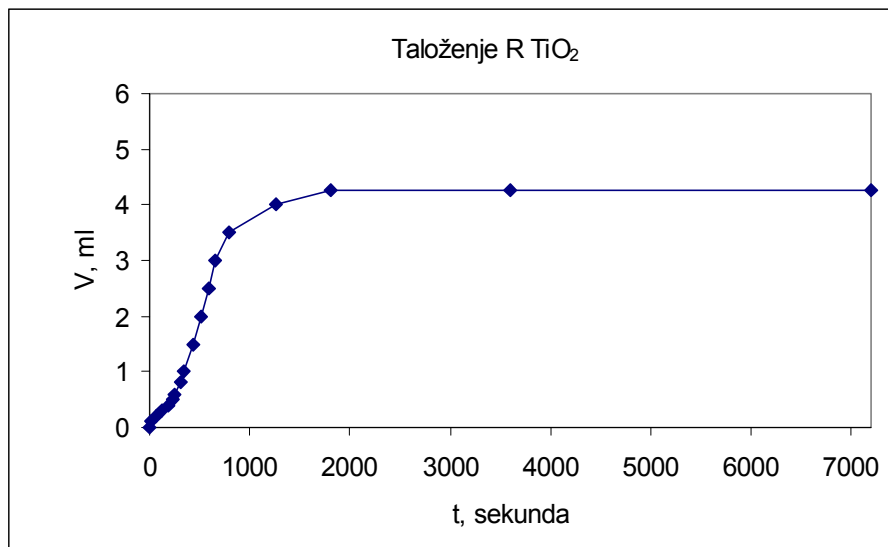
a)



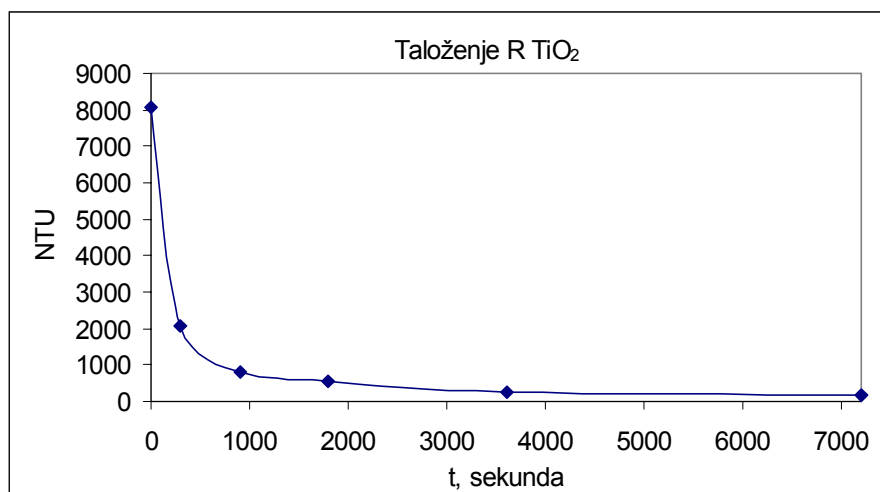
b)

Slika 123. Na slici a) prikazana je brzina nastajanja taloga TiO_2 , a na slici b) dan je prikaz opadanja vrijednosti mutnoće uzoraka tijekom taloženja

dijagrami za rutil TiO_2

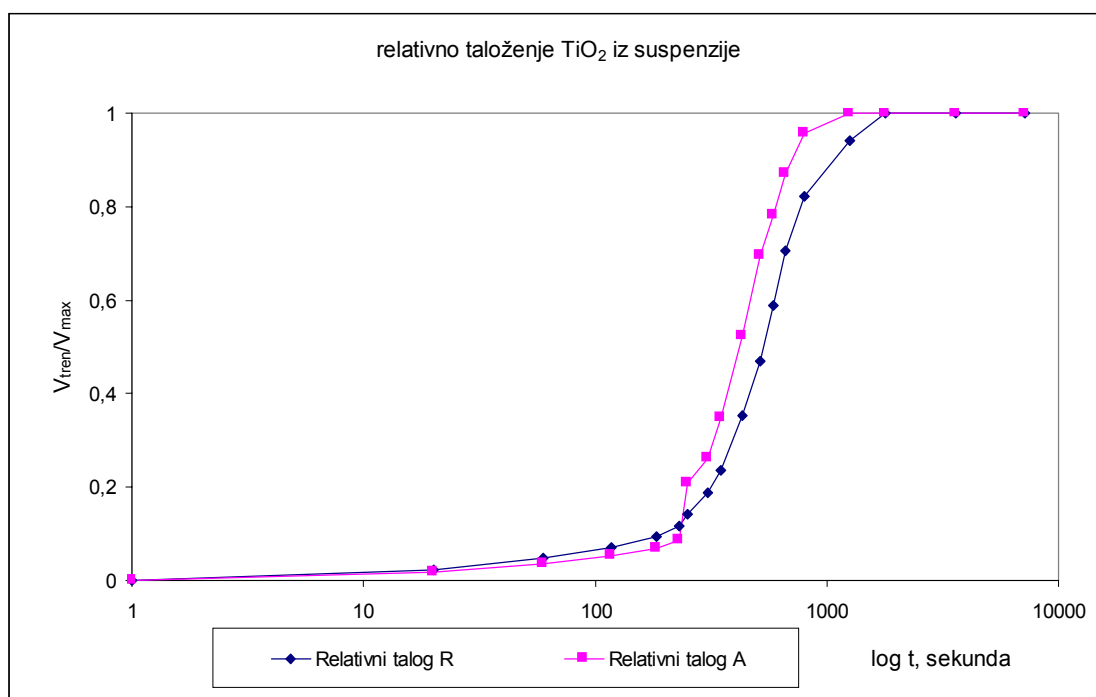


a)



b)

Slika 124. . Na slici a) prikazana je brzina nastajanja taloga TiO_2 , a na slici b) dan je prikaz opadanja vrijednosti mutnoće uzoraka tijekom taloženja



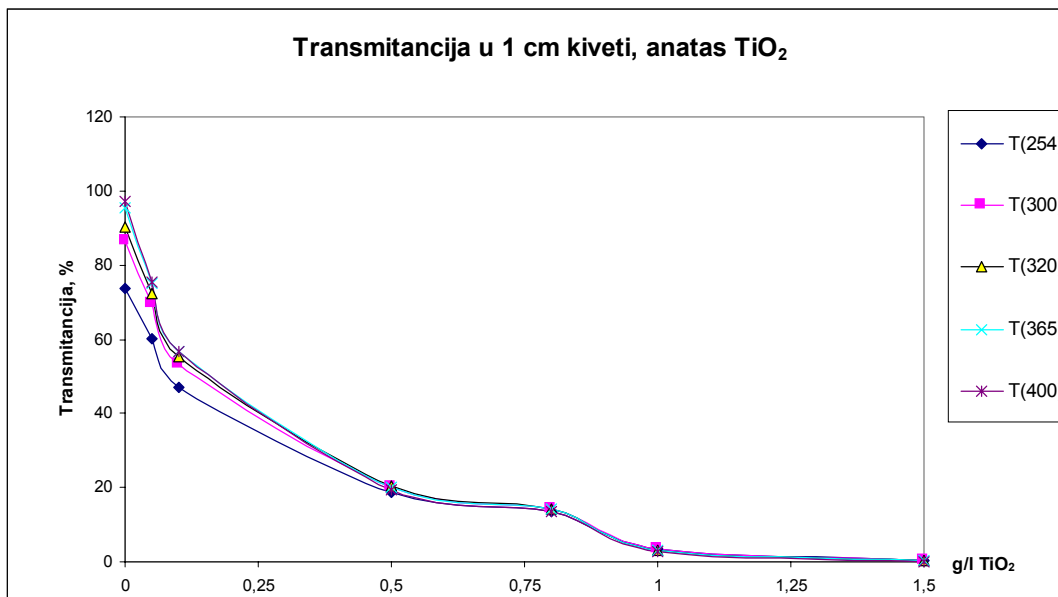
Slika 125. Skupni dijagram za relativno taloženje A i R TiO_2

Iz prethodnih dijagrama vidljivo je da je proces taloženja TiO_2 praktički završen za cca 1 h. To je parametar koji je vrlo koristan za određivanje dimenzija taložnika u realnom postrojenju. Dakle, za taloženje TiO_2 , bez dodatka nikakvih sredstava za ubrzanje taloženja moguće je istaložiti u 1 h gotovo cjelokupnu frakciju (cca 98%) početnog TiO_2 .

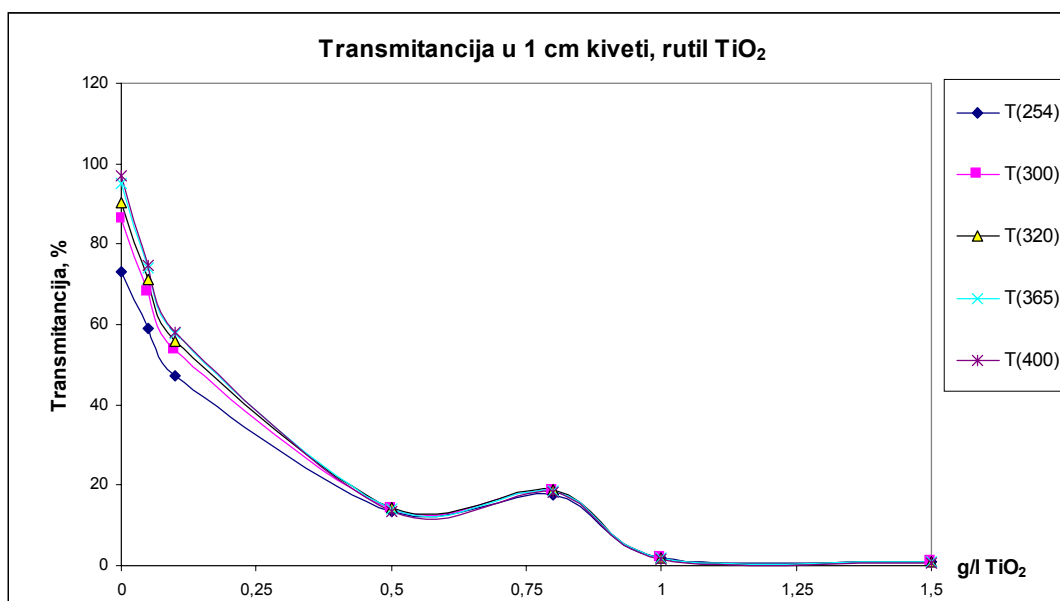
4.3.5 Utjecaj pH vrijednosti na boju uzoraka

Zbog vremenskog ograničenja boja se određivala tijekom eksperimenta samo na originalnoj pH vrijednosti (koja se uglavnom kretala u intervalu 8,2 - 8,6). Nakon završenih pokusa uslijedio je niz od 10 proba različitih originalnih pH vrijednosti i usporedba s bojom nakon podešavanja pH vrijednosti na 7,6, kako se traži u preporukama za mjerenje [112]. Međutim, nije uočeno bitno odstupanje, pogotovo u nižim područjima vrijednosti boje – maksimalno $\pm 10\%$ od početne vrijednosti boje, tako da rezultati dobiveni pri originalnim pH vrijednostima nisu naknadno prepravljani.

4.3.6 Transmitancija TiO₂ bez filtracije



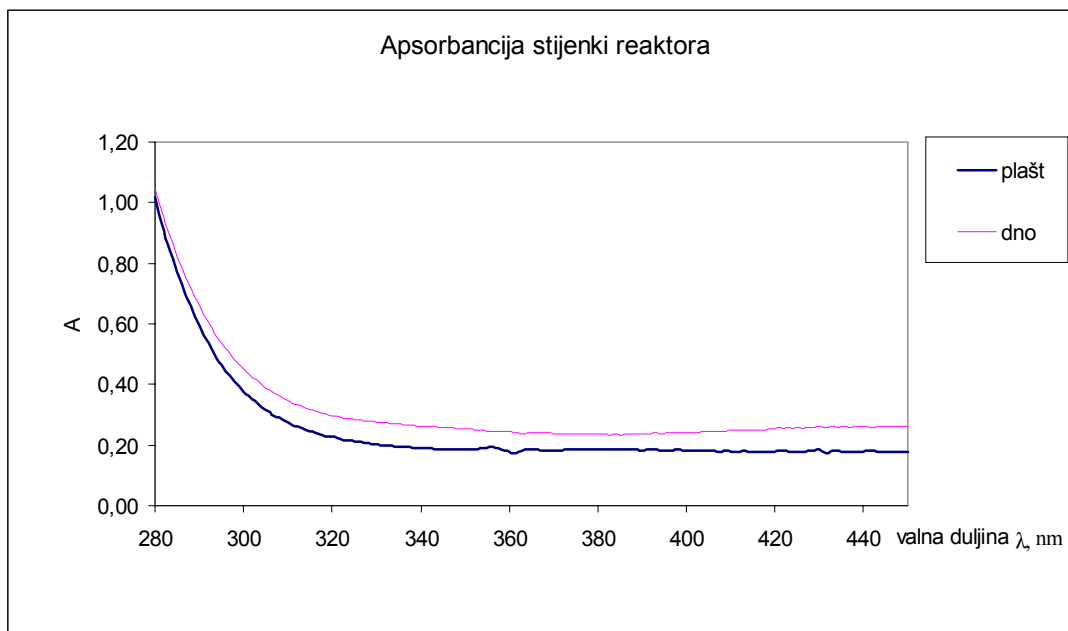
a)



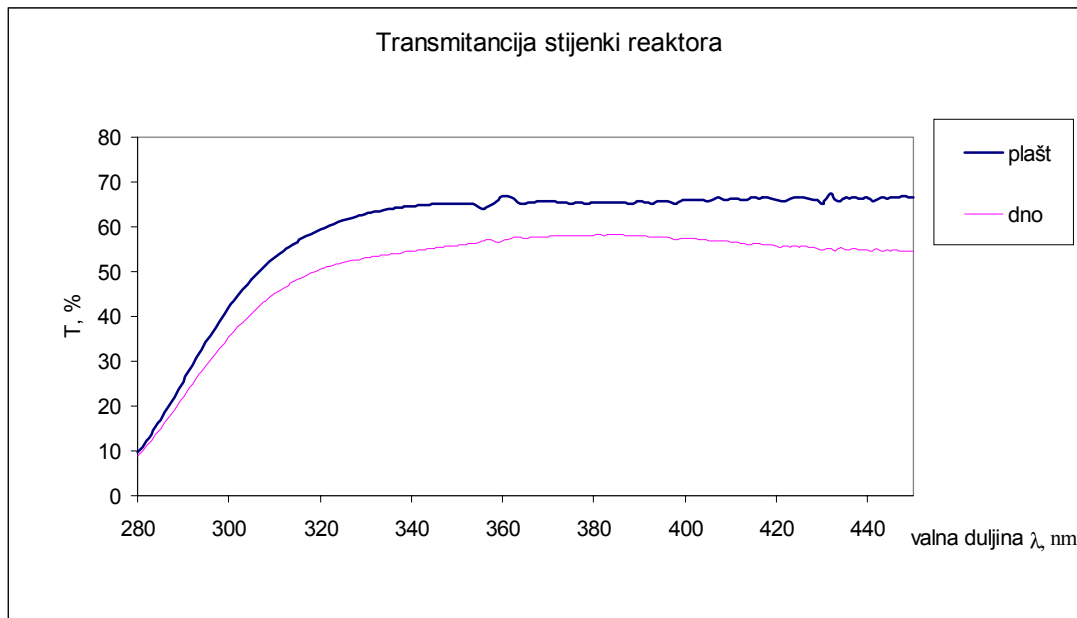
b)

Slika 126. Prikaz transmitancije $T(\lambda)$ za nefiltrirane uzorke a) s anatas TiO₂ i b) s rutil TiO₂ na valnim duljinama 254, 300, 320, 365, i 400 nm

4.3.7 Snimanje spektra zračenja kroz stijenke reaktora



a)



b)

Slika 127. Prikaz apsorbancije i transmitancije kroz stijenske reaktora od borosilikatnog stakla

5 RASPRAVA

Predmetna voda, iz "Jezera" kod Njivica, otok Krk, sadrži znatnu količinu prirodnih organskih tvari. Apsorbancijski spektar prirodnih organskih tvari u intervalu 200 do 500 nm ne pokazuje nikakve posebne skokove, opada eksponencijalno, a u području valnih duljina 240 do 270 nm često su uočljiva blaga ispupčenja. Dodatna potvrda da je u predmetnoj vodi riječ o prirodnim organskim tvarima može se naći u literaturi, npr. [19].

5.1 Pokusi s uzorcima izloženim Sunčevu zračenju

5.1.1 Pokusi obavljeni u Zagrebu

Mehanizam odvijanja procesa degradacije POT-a

Degradacija POT-a u pokusima s fotokatalizatorom TiO_2 i UV zračenjem odvija se putem više reakcijskih mehanizama:

- A – izravna reakcija molekula POT-a s hidroksilnim radikalom HO^\bullet ;
- B – izravna reakcija molekula POT-a s oksidativnim šupljinama h^+ na površini fotokatalizatora;
- C – izravna reakcija produkata reakcije pod A i B, i to:
 - C_1 – s HO^\bullet radikalom;
 - C_2 – s oksidativnim šupljinama;
- D – međusobne reakcije različitih radikala nastalih iz POT-a.

Praćenje učinkovitosti degradacije organskih tvari osigurano je praćenjem apsorbancije na 254 nm valne duljine (A(254)), vrijednostima DOC-a nakon 2 sata trajanja pokusa te praćenjem boje. Najbolje mjerilo za učinkovitost procesa degradacije je vrijednost DOC-a, koja je zbog zahtjevnosti i skupe analitičke metode određivana samo na kraju pokusa, dok su ostale metode – mjerenje A(254), koje može u ovom slučaju poslužiti kao uvid u strukturne promjene POT-a tijekom pokusa, i boja, za brzu procjenu da li je riječ o visokom ili niskom sadržaju POT-a u nekoj vodi - ipak manje značajne za procjenu uspješnosti procesa degradacije.

Prateći podatke dobivene nakon 120 minuta trajanja pokusa S-1 do S-12, može se primjetiti da se oba kristalna oblika TiO_2 slično ponašaju u procesu, s blagom prednosti u korist kristalnog oblika rutil, i u pogledu DOC-a i u pogledu A(254). To je i razumljivo zbog činjenice da rutil TiO_2 ima niži energetske procjep $E_g=3,1$ [eV] (aktivacija poluvodičkog djelovanja se odvija kod zračenja valnih duljina 400 nm, i nižih) u odnosu na anatasov, $E_g=3,3$ [eV] (aktivacija poluvodičkog djelovanja se odvija pri zračenju valnih duljina cca 380 nm i nižim) i da može iskoristiti više energije koju u jednakim uvjetima dobivaju oba kristala Sunčevim zračenjem, slika 8, tablica 1.

Značajno je napomenuti da se u slučajevima dodatka TiO_2 , i rutil i anatas, od 1 i 1,5 g/L, pokusi S-5, S-6, S-11 i S-12, primjećuje pogoršanje procesa degradacije povećanjem doze TiO_2 . Najvjerojatniji uzrok takvom ponašanju suspenzije je u smanjenju propusnosti za UV-A zračenje, slika 126, i reakcija degradacije se odigrava u manjem volumenu nego pri manjoj dozi TiO_2 .

Na temelju samo ovih pokusa, S-1 do S-12, ne može se reći ništa o mogućoj dominaciji nekog od mehanizama degradacije.

Dodatni uvid u mehanizam degradacije POT-a dobiva se doziranjem vodikovog peroksida u sustav. On u procesu može sudjelovati kao sredstvo za poboljšanje učinkovitosti procesa, ali i obratno – da još više uspori proces. Njegovo djelovanje samo uz Sunčevo zračenje, pokusi S-13 do S-15, pokazuju da se ne pojavljuje dovoljna energija za aktiviranje procesa degradacije, tj. ne dolazi do stvaranja HO^\bullet radikala iz H_2O_2 , koji bi oksidirali organsku tvar, što se i slaže s činjenicom da H_2O_2 u UV-A i UV-B području valnih duljina relativno slabo apsorbira zračenje.

Prilikom kombiniranja TiO_2 s vodikovim peroksidom uočavaju se dvije bitne postavke:

- u međudjelovanju s anatas TiO_2 , vodikov peroksid pogoršava učinkovitost degradacije organskih tvari, kako u pogledu A(254), tako i u pogledu DOC-a, u odnosu na učinkovitost samog anatas TiO_2 . Uočava se smanjenje DOC vrijednosti za cca 20% kod samog anatas TiO_2 , a dodatkom H_2O_2 se DOC vrijednost smanjuje samo za cca 8-10%. Čini se vjerojatnim da je u prvom slučaju došlo do međudjelovanja reakcijskih mehanizama A i B (HO^\bullet radikali iz vode i oksidativne šupljine h^+ na površini TiO_2) u podjednakom omjeru. U drugom slučaju je vjerojatno došlo do reakcije



gdje H_2O_2 djeluje kao pometač (engl. scavenger) HO^\bullet radikala stvarajući hidroperoksilni radikal HO_2^\bullet i vodu. Time dolazi do "kočenja" procesa jer je HO_2^\bullet daleko manje reaktivan od HO^\bullet . U svim dozirnima količinama H_2O_2 primjećena je manja učinkovitost degradacije POT-a. Stoga je u drugom slučaju moguće pretpostaviti da se degradacija organske tvari uglavnom odvijala mehanizmom B – oksidativnim šupljinama na površini fotokatalizatora.

- u međudjelovanju s rutil TiO_2 , vodikov peroksid je pri manjim dozirnima količinama pokazao kočenje procesa, a jedino pri najvećoj količini H_2O_2 bilježi se poboljšanje pada DOC-a za 4%. Zbog nepoznavanja mnogih dodatnih, ovdje za točna objašnjenja reakcijskih mehanizama bitnih parametara, ostaje se pri pretpostavci djelovanja jednog dijela vodikovog peroksida kao pometača već stvorenih HO^\bullet radikala iz fotoreakcije s vodom, uz mogućnost da se višak peroksida na površini TiO_2 uspio nametnuti kao novi generator HO^\bullet radikala koji popravljaju proces degradacije.

Pokusi S-17 i S-18 pokazali su da međudjelovanje (anatas + rutil) TiO_2 ne pokazuje nikakvo poboljšanje u odnosu na jednaku masu čistog anatas ili čistog rutil TiO_2 . Isto tako i u ovom slučaju nedostaje poznavanje bitnih parametara za točno određenje mehanizma reakcije, a na temelju poznatih činjenica moguće je pretpostaviti da su dva razloga zbog kojih dolazi do usporenja procesa. Jedan pretpostavljeni razlog je zbog rezultata možebitne povećane međusobne adsorpcije četica u odnosu na čiste kristale i smanjenje aktivne površine za odvijanje procesa.

Kinetika procesa

Procesi fotokatalitičke razgradnje organskih tvari prisutnih u jezerskoj vodi slijede kinetiku pseudo prvog reda, što se uglavnom slaže i s podacima iz znanstvene literature i svakako daje dodatnu potvrdu ispravnosti eksperimenata. Potrebno je naglasiti da zbog težine i specifičnosti eksperimentalnog sustava nije bilo mogućnosti prikupljati podatke tijekom 2-satnog pokusa u češćim razmacima, već samo kroz 4 točke – početak, 30 minuta, 60 minuta i 120 minuta. U nastavku eksperimentiranja trebalo bi dati naglasak i na češće uzorkovanje i na dugotrajniji pokus, no tada bi trebalo preraditi i reaktor u smislu povećanja dimenzija, kako češće uzorkovanje ne bi bitno remetilo parametre sustava. Svi pokusi vođeni su pri temperaturama u reaktoru između 23 i 25°C, što je znatan raspon s obzirom na određivanje kinetike procesa. Razlozi za širi temperaturni raspon u reaktoru su ručna regulacija temperature te enormno visoke dnevne temperature tijekom eksperimentiranja koje nisu, na temelju poznavanja prosječnih temperatura za zagrebačko područje za ovo doba godine, bile obuhvaćene u procjenama kapaciteta termostatajuće kupke i koje su nerijetko dosezale i iznos od 40°C u hladu.

pH vrijednost

Svi pokusi su obavljani na originalnoj pH vrijednosti vode (8,10-8,20) pri kojoj su sigurno otopljene i sve fulvinske i huminske kiseline. Tijekom eksperimentiranja zabilježen je porast pH vrijednosti za 0,2 do 0,4 jedinice.

Pad apsorbancije kod 254 nm valne duljine i pad DOC vrijednosti

Za definiciju uspješnosti procesa degradacije POT-a potrebno bi bilo pratiti vrijednost smanjivanja apsorbancije A(254) i DOC-a na što je moguće nižu vrijednost u maksimalno mogućem trajanju pokusa. U konkretnom slučaju, potrebno bi bilo pustiti uzorke djelovanju Sunca i TiO₂ tijekom trajanja insolacije (osunčanosti) uzoraka cijelog ljetnog dana i pratiti kada (ako će do toga uopće i doći) će oba parametara pokazati vrijednost nula ili vrlo blisku nuli.

Kako je uobičajeno vrijeme trajanja pojedine tehnološke operacije u pripremi pitke vode maksimalno 2 sata, tako su i pokusi vođeni s istim ciljem, da se osigura što je moguće veće približenje parametara pokusa realnim uvjetima. Primjećeno je da se tijekom 2 sata trajanja pokusa apsorbancija i DOC mogu smanjiti za:

- 91% A(254) i 25% DOC (samo kod pokusa S-24);

- u prosjeku 60-80% A(254) i 10-20% DOC,

što je nedovoljno za održanje ovakvog tehnološkog koraka kao samostalnog u sustavu pripreme pitke vode.

Da bi se omogućilo korištenje ovog procesa u praksi potrebno je temeljito ispitati 2 slučaja:

- dovesti vrijednost DOC-a na vrijednost blisku nuli, ili toliko nisko da tijekom obrade vode i njenog razvoda potrošačima ne bude primjećeno nikakvo štetno djelovanje, što se može postići, prema rezultatima pokusa, jedino bitno duljem vremenu izlaganja uzoraka Suncu;

- mogućnost biološke razgradnje djelomično degradiranih organskih molekula. Naime, na temelju rezultata mjerenja apsorbancije A(254) i DOC-a opravdano je pretpostaviti da je došlo do razgradnje većih organskih molekula na manje, jer apsorbancija A(254) djelomično ovisi i o količini dvostrukih C=C i C=O veza kojih u POT- u ima znatan broj. Vrijednosti DOC-a pokazuju da se u 2 sata trajanja pokusa mineralizira svega 20-ak % POT-a, i da je veći

dio tvari koji se "ne vidi" pomoću A(254) prešao u organske tvari manjih molekula. To je dobar preduvjet za razvoj filtracijskog postupka s biološkom razgradnjom organskih tvari. Naime, općepoznata je činjenica da se nekim jakim oksidansima (najčešće ozonom) velike organske molekule razgrađuju na manje koje se zatim uspješno mineraliziraju ili dodatno razgrađuju na filtracijskim slojevima (najčešće od aktivnog ugljena u granulama) zahvaljujući razvoju bakterija koje se hrane organskim tvarima [104-106].

5.1.2 Procjena Sunčeva zračenja za područje otoka Krka i procjena rezultata eksperimenata

Intenzivno praćenje odnosa *energija Sunčeva zračenja-pada apsorbancije* za pokuse obavljene u Zagrebu obavljeno je samo za koncentracije TiO_2 1g/L, za oba kristalna oblika TiO_2 . Primjećena je dobra korelacija, s koeficijentom korelacije $R^2 \geq 0,98$ za sve pokuse. Praćenje intenziteta Sunčeva zračenja se odvijalo pomoću 2 uređaja: piranometar, kojim je određivana ukupna energija Sunca koja dopire do ravne plohe te eritemalni radiometar. Oba uređaja pokazuju proporcionalnost u mjerenju zračenja Sunca.

Procjena Državnog hidrometeorološkog zavoda za srednji dnevni hod ukupne satne ozračenosti horizontalne plohe za područje sjevernog dijela otoka Krka (Malinska) pokazuje da je intenzitet Sunčeva zračenja u prosjeku, za period od V. do IX. mjeseca, tablica 6, veći za cca 8% u prosjeku nego za područje Grada Zagreba, gdje je eksperiment izveden.

mjesec	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
1. Zagreb, kWh/m ²	1,03	1,81	2,7	4,11	5,35	5,73	5,91	5,2	3,89	2,3	0,996	0,74
2. Malinska, kWh/m ²	1,3	2,36	3,35	4,7	5,86	6,32	6,46	5,53	4,21	2,78	1,5	1,08
3. $[1-(1./2.)] \cdot 100$	21,2	23,3	19,4	12,6	8,63	9,4	8,59	5,97	7,6	17,2	33,6	31,7

Tablica 6. Prikaz srednjih dnevnih suma globalnog zračenja po mjesecima

Na temelju analize i dobivene korelacije između energetske doze Sunčeva zračenja i pada apsorbancije procjenjujem da će se učinak degradacije prirodnih organskih tvari u vodi "Jezera" kod Njivica, (ovaj podatak je dobiven prateći samo relativnu apsorbanciju A/A_0 (254nm)) poboljšati za:

- cca 5,2 %, uz dozirnu količinu TiO_2 1 g/L, kristalnog oblika anatas, i za
- cca 5,5 % uz dozirnu količinu TiO_2 1 g/L, kristalnog oblika rutil.

5.2 Pokusi na uzorcima zaklonjenim od Sunčeva zračenja

Pokusi koji su izvođeni sa zaklonom od zračenja pokazali su male promjene u apsorbanciji tijekom dva sata trajanja eksperimenta, uglavnom unutar 10%, a samo u 4 slučaja zabilježen je pad apsorbancije između 10 i 13%. Na temelju toga može se zaključiti da nije došlo niti do znantnije promjene u DOC vrijednosti pa su mjerenja DOC-a, inače skupa i zahtjevna, izostavljena.

Kristalni oblik TiO_2 anatas pokazuje proporcionalno smanjenje apsorbancije s dozirnom količinom TiO_2 , dok to nije slučaj s kristalnim oblikom rutil TiO_2 . Vjerojatno čestice TiO_2 kristalnog oblika rutil tijekom filtracije lakše prođu kroz filer $0,45\mu\text{m}$ pa, pri većim dozama i zaostane veća apsorbancija uzoraka.

Zanimljivo je uočiti da kombinacija TiO_2 anatas + vodikov peroksid daju, iako niske, bolje rezultate u smanjenju apsorbancije od kombinacije TiO_2 rutil + vodikov peroksid, koja je u pokusima uz Sunčevo zračenje pokazivala bolje rezultate.

5.3 Rezultati dodatnih pokusa

5.3.1 Ponovno korištenje TiO₂ u eksperimentu

Mjerenja apsorpcije, kao i DOC-a pokazala su da se TiO₂ može relativno uspješno vraćati u proces fotokatalitičke degradacije POT-a u jezerskoj vodi. Mjerenja gubitka mase taloženjem TiO₂ i podaci iz literature, [91,92] navode na zaključak da proces povratka TiO₂ u proces može biti još djelotvorniji. Pokusima je pokazano da je moguće vratiti u proces:

- za slučaj kristalnog oblika anatas 98,57%;
- za slučaj kristalnog oblika rutil 97,80% početne količine TiO₂.

U mjerenjima apsorpcije A(254) gotovo da nema razlike u spektrima nakon 4 puta korištenja istog uzorka TiO₂. Iako je dolazilo do smanjenja mase zbog uzorkovanja (u svakom pokusu uzimalo se 40 ml uzorka, što odgovara vrijednosti od 40 mg TiO₂ , ili 5% od početnih 800 mg TiO₂ u svakom slijedećem pokusu) apsorpcijski spektri su se slično ponašali i zbog činjenice da se unešena energija u eksperimentalni sustav kretala od manje k većoj vrijednosti.

5.3.2 Apsorbancija i transmitancija nefiltriranih uzoraka

Rezultati pokazuju da je apsorbcija suspenzije TiO₂ u vodi znatna i da se u gotovo svim pokusima, osim s 0,05 i 0,1 g TiO₂ /L najveći dio zračenja apsorbira unutar gornjeg sloja uzorka u reaktoru, dubine 1 cm, slika 126. U procjenama dozirane energije po L, odnosno m³ treba uzeti u obzir da se zapravo gleda samo gornji sloj uzorka, dubine cca 1 cm, što znači da aktivni volumen više nije 800 ml, već u konkretnom slučaju, za doze TiO₂ od cca 1 g/L:

$$V=d^2 \cdot \pi / 4 \cdot l = 13,5^2 \cdot 3,14 / 4 = 143,14 \text{ cm}^3 = 143,14 \text{ ml.}$$

5.3.3 Utjecaj zasjenjenja zračenja uzorka zbog apsorpcije stijenki reaktora.

Prema učinjenim ispitivanjima propuštanja spektra zračenja za područje 300 do 400 nm, stijenske reaktora, izrađenog od borosilikatnog stakla, pokazuju transmitivnost preko 65%. Uzimajući u obzir da su pokusi rađeni u doba dana kada je Sunce bilo blisko zenitu, sjena koja se stvarala na površini vode iznosila je maksimalno 5% od tlocrtne površine, no i kroz nju je trebalo proći barem 65% zračenja, tako da je utjecaj zasjenjenja dijela uzorka sigurno manji od 2% od ukupnog Sunčeva UV zračenja u zenitnom položaju te je zanemaren.

5.4 Procjene troška po obrađenoj količini vode

U literaturi za ovakve načine obrade vode gotovo da i nema navedenih podataka iz prakse. Pilot ispitivanja, koja bi mogla dati značajniju procjenu, su još uvijek u fazi eksperimentiranja i utvrđivanja bitnih činjenica. Jedno od takvih rijetkih ispitivanja [97] daje procjenu cijene koštanja obrađene vode s katalitičkom obradom uz pomoć Sunčeva zračenja i TiO_2 :

- **0,7 $\$/\text{m}^3$** (20.10 2000., podatak HNB-a: 1USD = 8,9 kn) što odgovara vrijednosti **6,23 kn/m^3** vode u slučaju da je voda obrađivana na površini od 500 m^2 ,

što je još uvijek prilično visoka cijena, ali u nekim uvjetima mogla bi postati čak i konkurentna klasičnim metodama obrade vode.

Stoga se za ovaj stupanj poznavanja procesa u sklopu rada prikazuje trošak samo računajući kemikalije TiO_2 i H_2O_2 , na temelju mogućnosti vraćanja u proces TiO_2 najjednostavnijim taloženjem, bez dodatka dodatnih kemikalija.

Komercijalna cijena 1 kg TiO_2 , prema [97]: 14,5 $\$/\text{kg TiO}_2$, što odgovara cca 130,00 kn.

Komercijalna cijena 1 kg H_2O_2 30% (Kemika, Zagreb): cca 40,00 kn.

Za obradu 1 m^3 vode eksploatacijski trošak, za dozirne količine H_2O_2 i TiO_2 pri kojima je primjećen najveći pad i apsorpcije i DOC-a, pokus S-24, iznosi:

- 54 g H_2O_2 , što odgovara 5,4% od 40,00 kn = 2,16 kn/m^3 .

- 1,43% od 1 kg A TiO_2 = 14,3 g A TiO_2 , što odgovara 1,43 % od 130,00 kn = 1,859 kn/m^3 .

- 2,20% od 1 kg R TiO_2 = 22,0 g TiO_2 , što odgovara 2,20% od 130,00 kn = 2,86 kn/m^3 .

Ukupni trošak za kemikalije, u najnepovoljnijem slučaju, iznosio bi, dakle, $2,16 + 2,86 = 5,02 \text{ kn}/\text{m}^3$. Međutim, stvarni gubitak TiO_2 (2,2%) bi trebao biti manji jer bi se veći dio TiO_2 u realnom sustavu trebao vratiti u proces taloženjem uz pomoć koagulansa i flokulansa, koji bi trebali znatno popraviti postotak istaloženog TiO_2 .

Isto tako, postoji još prostor za smanjivanje cijene u smjeru smanjenja dozirne količine H_2O_2 . Dozirna količina od 54 mg/L H_2O_2 je u svakom slučaju previsoka.

Promatrajući rezultate degradacije POT-a samo uz TiO_2 , a bez dodatka H_2O_2 koji, zapravo, kviri proces degradacije organske tvari, najbolji rezultat u smanjenju DOC-a postiže se s rutil TiO_2 u dozirnoj količini 0,8 kg/ m^3 . Trošak za kemikalije u tom slučaju za 1 m^3 obrađene vode iznosi:

- 2,20% od 800 g R TiO_2 = 17,6 g R TiO_2 , što odgovara iznosu od 2,28 kn/m^3 .

Dakle, u ovakvom slučaju ukupni trošak za kemikalije iznosio bi samo **2,28 kn/m^3** u odnosu na prethodni slučaj kada je eksploatacijski trošak **5,02 kn/m^3** .

5.5 Prijedlog uključenja fotokatalitičke obrade u postojeći tehnološki postupak

Zbog smanjenog broja podataka o realnim postrojenjima takvog tipa, koji bi koristili fotokatalizatore sa Sunčevim zračenjem kao jedan korak u tehnologiji pripreme pitke vode, u nastavku je dan samo prijedlog eventualnog načina uključenja u realni proces na postrojenju u Njivicama. Tehnološki proces na "Jezeru" kod Njivica sastoji se od slijedećih cjelina:

1. crpljenje vode iz jezera na uređaj → 2. doziranje koagulanta (FeCl_3) → 3. doziranje aktivnog ugljena u prahu → 4. doziranje polielektrolita → 5. taloženje → 6. filtracija na multimedijalnim filterima → 7. dezinfekcija

Prijedlog za uključenje fotokatalitičkog postupka u cjelokupni tehnološki postupak obrade vode jeste gradnja plitkog bazena dubine 5 cm uz miješanje vode propuhivanjem stlačenim zrakom s dna bazena, koji bi služio i za dobavu kisika i za miješanje TiO_2 suspenzije izložene Sunčevu zračenju. Ovakav bazen trebao bi se uključiti u proces između koraka 1 i 2.

(npr. bazen veličine $50 \times 25\text{m} = 1250 \text{ m}^2$ bi uz retenciju od 2 h bio dovoljan za obradu $31 \text{ m}^3/\text{h}$ vode)

Nakon toga bi se voda iz bazena usmjeravala prema taložniku, uz dodatak koagulansa i flokulansa za ubrzanje procesa taloženja, a talog TiO_2 muljnom crpkom bi se vraćao nazad u bazen.

Za filtraciju nakon taloženja nisu urađeni pokusi, a isto tako pregledom dostupne literature nije uočeno da su takvi postupci do sada provedeni, pogotovo filtracija na pješčanim filterima i/ili filtracija na biološki pripremljenim filterima. Ostaje upitno djelovanje takvog sustava na zaostali POT u vodi, a ujedno je ispitivanje takvog modela obrade vode prijedlog za buduće eksperimente.

Kao prijedlog za filtraciju zaostalih dispergiranih čestica - sigurno bi mogle pomoći membrane s $0,45 \mu\text{m}$ porama, što je utvrđeno eksperimentima određivanjem mutnoće uzoraka prije i poslije filtracije. Gotovo u pravilu su dobivane vrlo bliske vrijednosti za mutnoću filtrirane suspenzije i filtrirane sirove vode. Jedino ostaje upitno ponašanje membrana u realnom procesu, mogućnosti čišćenja i ponovnog iskorištavanja nataloženog TiO_2 , što također ostaje kao prijedlog za daljnje eksperimente.

5.6 Doprinos autora

Dosadašnjim pregledom najvažnije znanstvene literature nije uočeno da je netko vodio pokuse s jezerskom vodom sličnih karakteristika kao što je voda iz "Jezera" kod Njivica (relativno visoka karabonatna tvrdoća) uz primjenu TiO_2 različitih kristalnih oblika – anatas i rutil -kao fotokatalizatora i Sunčeva zračenja kao izvora aktivacijske energije TiO_2 . Laboratorijska mjerenja se uglavnom oslanjaju na primjenu TiO_2 P-25 tvrtke Degussa, koji je, prema navodima, mješavina anatas i rutil TiO_2 u omjeru 80:20. U sklopu ovog rada je praćeno djelovanje čistih (koliko je to specificirano od proizvođača – 99,9+) kristalnih oblika TiO_2 na razgradnju organskih tvari u jezerskoj vodi. Također su isprobane i dvije kombinacije A i R oblika TiO_2 u omjeru 1:1 - 0,5 g/L i 1 g/L. Te kombinacije nisu se pokazale povoljnijima za proces obrade od čistih kristalnih oblika.

Također je izrada i oblik eksperimentalnog sustava originalna, posebice u tome što se vodilo računa da se proces što više približi realnoj situaciji, a to znači uz što manje troškove izložiti jezersku vodu Sunčevu zračenju, bez dodatnih reflektora za usmjeravanje i pojačavanje snage zračenja. Prema literaturi, [97, 39] u nekim paraboličnim zrcalima se UV područje zračenja pojačava od 5 do 30 pa i više (čak i do 50) puta.

5.7 Prijedlog daljnjih ispitivanja

Daljnja ispitivanja bi trebala ići u više smjerova:

- manipulacija fotokatalizatorima (tzv. dopiranje) u smislu smanjenja energetskog procjepa, odnosno smanjenja potrebne energije za njegovu aktivaciju. Time bi se dobila mogućnost iskorištenja čak i vidljivog dijela Sunčeva zračenja, što bi moglo enormno povećati učinkovitost ovakvih procesa;
- ispitivanje dodatnih sredstva koja bi mogla poboljšati učinak UOP procesa – koncentracije i kombinacije vodikovog peroksida i/ili ozona...
- ispitivanje djelovanja različitih umjetnih izvora UV zračenja na proces degradacije organskih tvari za slučajeve kada vremenske prilike ne dopuštaju korištenje Sunčeva zračenja ili preko noći;
- ispitivanje načina separacije čestica TiO_2 iz vodene suspenzije kao i mogućnosti djelovanja fotokatalitičkih filmova s česticama TiO_2 na stijenkama reaktora, prvenstveno filtracijom na pješčanim filterima i membranama s veličinama pora $0,45 \mu\text{m}$;
- ispitivanje vode obrađene pomoću Sunčeva zračenja i fotokatalizatora TiO_2 ($A(254)=0,01$, $\text{DOC}=3,5 \text{ mg C/L}$) u pokusima nastajanja dezinfekcijskih nusprodukata, odnosno kako bi se mogao utvrditi utjecaj "usitnjenog" DOC-a na njihovo nastajanje.

6 ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazan je eksperimentalni sustav i eksperimenti koji su poslužili za utvrđivanje preliminarnih parametara o učinkovitosti fotokatalitičkih procesa za degradaciju prirodnih organskih tvari u jezerskoj vodi uz Sunčevo zračenje kao izvor aktivacijske energije. Nakon obavljenih eksperimenata i obrade mjernih podataka čini se opravdanim spomenuti slijedeće postavke:

- prirodne organske tvari u jezerskoj vodi moguće je uz pomoć Sunčeva zračenja i fotokatalizatora TiO_2 djelomično ukloniti (do 25%) mineralizacijom u CO_2 i H_2O . Opravdano je pretpostaviti da se pri tome i većina organskih tvari razgrađuje na manje organske molekule, jer se bilježi pad apsorbancije na valnoj duljini 254 nm u većini pokusa za 60-80%. U najboljem slučaju, ali samo glede apsorbancije, pri kombinaciji 1 g TiO_2 rutil/L + 54 mg H_2O_2 /L + Sunčevo zračenje bilježi se pad apsorbancije od 91%.
- na temelju pokusa s uzorcima zaklonjenim od Sunčeva, ili bilo kojeg drugog zračenja, koji su pokazali vrlo male i nekonzistentne promjene u apsorbanciji vode na valnoj duljini 254 nm (unutar vrijednosti od 13%) može se pretpostaviti da je adsorpcija organskih tvari na čestice TiO_2 kao mehanizma za smanjenje sadržaja organskih tvari u vodi zanemariva.
- proces fotodegradacije organskih tvari u jezerskoj vodi uglavnom slijedi kinetiku pseudo prvog reda, što se slaže i s podacima iz literature i daje dodatnu sigurnost ispravnosti vođenja pokusa.
- dodatak vodikovog peroksida ne utječe povoljno na degradaciju prirodnih organskih tvari. U kombinaciji s kristalnim oblikom anatas TiO_2 bilježe se nepovoljniji rezultati od djelovanja čistog TiO_2 , dok su rezultati u djelovanju s kristalnim oblikom rutil TiO_2 nepovoljniji osim u slučaju najveće doze vodikovog peroksida od 54 mg/L. Čak i taj slučaj je povoljniji glede smanjenja DOC vrijednosti za svega 4%, ali se mora napomenuti da tako velika doza vodikovog peroksida nikako ne bi bila prihvatljiva u praksi, ponajprije zbog visokog eksploatacijskog troška.

Prikazani rezultati bi trebali pomoći u postavljanju pretpostavki o mogućnostima fotokatalitičke degradacije za sve površinske vode sličnog sastava uz napomenu da je energija

koja se dobiva Sunčevim zračenjem u određenom zemljopisnom području vrlo utjecajan podatak za učinkovitost samog procesa.

Za prelazak ispitivanja iz laboratorijskog okvira na pilot ispitivanja potrebno bi bilo napraviti ipak još veliki broj dodatnih mjerenja u laboratorijskom mjerilu za točno definiranje većeg broja utjecajnih parametara na obradu vode, kao npr. različite temperature reakcije, koncentracije TiO_2 , brzine miješanja, valne duljine i intenziteti ozračivanja uzoraka u slučaju korištenja umjetnih izvora UV zračenja, praćenje UV komponente zračenja Sunca na samom mjestu eksperimentiranja itd. i dati optimalnu kombinaciju za daljnje eksperimentiranje na pilot uređaju.

U nastavku eksperimentiranja trebalo bi dati naglasak i na češće uzorkovanje i na dugotrajniji pokus, no tada bi trebalo preraditi i reaktor u smislu povećanja dimenzija, kako češće uzorkovanje ne bi bitno remetilo parametre sustava.

Uvođenje UOP procesa s fotokatalizatorima i Sunčevim zračenjem za razgradnju prirodnih organskih tvari u površinskoj vodi u "klasični" tehnološki proces obrade vode moglo bi rezultirati poboljšanjem rada ostalih dijelova postrojenja za pripremu pitke vode (taloženje, filtracija-biološka filtracija) kao i ostalih komponenti u razvođenju pitke vode potrošačima – smanjenje nastajanja dezinfekcijskih nusprodukata, smanjenje taloga i biofilмова na unutrašnjim stijenkama razvodnih cjevovoda. Za još bolje iskorištenje, ali i za sigurniji rad postrojenja, bilo bi potrebno osigurati i primjenu umjetnog UV zračenja putem UV svjetiljki, kao izvora aktivacijske energije u slučaju kada dnevne vremenske prilike ne dopuštaju korištenje Sunčeva zračenja ili tijekom noći.

POPIS OZNAKA

Oznaka	Objašnjenje	Jedinica
<i>UV</i>	ultraljubičasto zračenje	-
λ	valna duljina zračenja	m
<i>TOC</i>	sadržaj ukupnog organskog ugljika u vodi	mg/L
<i>DOC</i>	sadržaj otopljenog organskog ugljika u vodi	mg/L
<i>POC</i>	sadržaj suspendiranog organskog ugljika u vodi	mg/L
<i>VOC</i>	sadržaj hlapivog organskog ugljika u vodi	mg/L
<i>NPOC</i>	sadržaj nehlapivog organskog ugljika u vodi	mg/l
<i>pH</i>	pH vrijednost, negativni logaritam aktiviteta hidronijevih iona	M
<i>DOM</i>	sadržaj otopljenih organskih tvari	mg/L
<i>COD</i>	kemijska potrošnja kisika, KPK	mg/L
<i>h</i>	Planck-ova konstanta	J·s
<i>v</i>	frekvencija zračenja	s ⁻¹
<i>c</i>	brzina svjetlosti	m·s ⁻¹
<i>E</i>	energija zračenja	J
<i>E_λ</i>	spektralna gustoća snage	W/(m ² ·μm)
<i>I₀</i>	intenzitet ulaznog svjetla (zračenja)	W
<i>I</i>	intenzitet izlaznog svjetla (zračenja)	W
ϵ	molarni apsorpcijski koeficijent	L/(mol·cm)
<i>[J]</i>	molarna koncentracija apsorbirajuće supstance J u uzorku	mol/L
<i>l</i>	put kojega svjetlost prelazi kroz uzorak	cm
<i>A</i>	apsorbancija, $A = \epsilon \cdot [J] \cdot l$	-
<i>A (254)</i>	apsorbancija kod valne duljine zračenja $\lambda=254 \text{ nm}$	-
<i>T</i>	transmitancija, $\log T = -A$	-
<i>UVI</i>	UV indeks, ocjena štetnosti UV zračenja Sunca	-
<i>MED</i>	minimalna eritemalna doza zračenja (koja uzrokuje crvenilo ljudske kože)	-

LITERATURA

- [1] A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, Photochemical technology, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.
- [2] N. Serpone, A. Salinaro, H. Hidaka, S. Horikoshi, J. Knowland, R. Dunford, Beneficial and deleterious effects of solar radiation, Proc. of the Inter Solar Energy Conference, 14.-17. 06. 1998., Solar Engineering ASME, 287-298, 1998.
- [3] E. Levačić, Osnove geokemije vode: za geotehničare, Geotehnički fakultet Varaždin, Varaždin, 1997.
- [4] D.M. Owen, G.L. Amy, Z.K. Chowdhury, R. Paode, G. McCoy, K. Viscosil, Natural organic mater (NOM) - characterization and treatability, Journal AWWA, 87, 1, 46-63, 1995.
- [5] F.J. Lu, T.S. Huang, Y.S. Chen, Effects of Humic Acid-Metal Complexes on Hepatic Carnitine Palmitoyltransferase, Carnitine Acetyltransferase and Catalase Activities, Environmental Toxicology & Chemistry, 13, 3, 435-441, 1994.
- [6] D.J. Huljev, Trace metals in humic acids and their hydrolysis products, Environment Research, 39, 258-264, 1986.
- [7] R.C. Cooksey, E. Gaitan, R.J. Lindsay, J.R. Hill, K. Kelly, Humic substances, a possible source of environmental goitrogens, Organic geochemistry, 8, 77-80, 1985.
- [8] R.A. Minear, G.L. Amy, Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control, ACS Symposium Series 649, American Chemical Society, Chicago, 1996
- [9] R.A. Isaac, Disinfection chemistry: selecting the appropriate agent, Water Environment and Technology, 8, No.9, 47-50, 1996.
- [10] K. Waller, S.H. Swan, G. Delorenze, B. Hopkins, Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion, Epidemiology, 9, 2, 134-140, 1998.
- [11] J. Fawell, D. Robinson, R. Bull, L. Birnbaum, B. Butterworth, P. Daniel, H. Galalgorchev, F. Hauchman, P. Julkunen, C. Klaassen, S. Krasner, J. Ormezavaleta, T. Tardiff, Disinfection by-products in drinking water - critical issues in health effects research, Environmental Health Perspectives, 105, 1, 108-109, 1997.
- [12] R.J. Bull, L.S. Birnbaum, K.P. Cantor, J.B. Rose, B.E. Butterworth, R. Pegram, J. Tuomisto, Water chlorination - essential process or cancer hazard, Fundamental and Applied Toxicology, 28, 2, 155-166, 1995
- [13] K.L. Simpson, K. Hayes, Drinking water disinfection by-products - an australian perspective, Water Research, 32, 5, 1522-1528, 1998.
- [14] W.C. Carter, I.H. Sulfet, Binding of DDT to dissolved humic materials, Environmental Science and Technology, 16, 735-742, 1982.
- [15] R.A. Saar, J.H. Werer, Lead (II) complexation by fulvic acids: how it differs from fulvic acid complexation of copper (II) and cadmium (II), Geochimica Cosmochimica Acta, 44, 1381-1390, 1980.

- [16] S. Dobrović, Tehnološke mogućnosti sniženja sadržaja organskih tvari u vodama nekih sjeverno hrvatskih izvorišta, magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1998.
- [17] E.M. Thurman, Organic geochemistry of natural waters, Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, 1985.
- [18] G. Ottonello, Principles of geochemistry, Columbia University Press, New York, 1997.
- [19] F.H. Frimmel, Wasserchemie für Ingenieure, DVGW – Oldenbourg Verlag GmbH, München, 1993.
- [20] I.H. Suffet, P. MacCarthy, Aquatic humic substances: influence on fate and treatment of pollutants, American Chemical Society, Washington D.C., 1989.
- [21] S.E. Manahan, Fundamentals of Environmental Chemistry, Lewis Publishers, Chelsea, 1993.
- [22] R.P. Galapate, A.U. Baes, K. Ito, K. Iwase, M. Okada, Trihalomethane formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters, Water Research, 33, 11, 2555-2560, 1999.
- [23] R.M. Clark, M. Sivaganesan, Predicting chlorine residuals and formation of TTHMs in drinking water, Journal of environmental engineering, 1203-1210, December, 1998.
- [24] E. Orlandini, J.C. Kruithof, J.P. van der Hoek, M.A. Siebel, J.C. Schippers, J. Water SRT-Aqua, 46, 1, 20-30, 1997.
- [25] I.N. Najm, S.W. Krasner, Effects of bromide and NOM on by-product formation, Journal AWWA, 87, 1, 106-115, 1995.
- [26] G.L. LeBel, F. M. Benoit, D.T. Williams, A one-year survey of halogenated disinfection by-products in the distribution system of treatment plants using three different disinfection processes, Chemosphere, 34, 11, 2301-2317, 1997.
- [27] M.L. Pomes, W.R. Green, E. M. Thurman, W. H. Orem, H. E. Lerch, DBP formation potential of aquatic humic substances, Journal AWWA, 91, 3, 103-115, 1999.
- [28] Z. Huixian, Y. Sheng, X. Xu X. Ouyong, Formation of POX and NPOX with chlorination of fulvic acid in water: empirical models, Water research, 31, 6, 1536-1541, 1997.
- [29] W. J. Chen, C. P. Weisel, Halogenated DBP concentrations in a distribution system, Journal AWWA, 90, 4, 151-163, 1998.
- [30] H. Sontheimer, B.R. Frick, J. Fettig, G. Hörner, C. Hubele, G. Zimmer, Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, DVGW Forschungsstelle am Engler-Bunte Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 1985.
- [31] H. Ratnaweera, E. Gjessing, E. Oug, Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources, Wat.Sci. Tech, 40, 4-5, 89-95, 1999.
- [32] E. Merck, The testing of water, Merck GmbH, Darmstadt, 1974.
- [33] J.I. Drever, The Geochemistry of Natural Waters, Prentice Hall, New Jersey, 1988.

- [34] G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby, Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994.
- [35] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, Chemical Reviews, 93, 2, 671-698, 1993.
- [36] I. Lisac, Sunčevo zračenje i UV indeks, Gospodarstvo i okoliš, 33, 381-384, 1998.
- [37] M. Sörensen, G. Sagawe, F.H. Frimmel, Influence of the Irradiation Wavelength on the Photochemical Degradation of Aromatic Sulfonates, Vom Wasser, 87, 335-343, 1996.
- [38] A.J. Schindelin, F.H. Frimmel, Modelversuche zum Einfluss der Abnahme der stratosphärischen Ozonschichtdicke auf den solaren photochemischen Abbau organischer Mikroverunreinigungen, Vom Wasser, 90, 153-158, 1998.
- [39] R. Goslich, R. Dillert, D. Bahnemann, Solar water treatment: principles and reactors, Water Science and Technology, 35, 4, 137-148, 1997.
- [40] T.M. Hansem, M. Zirlewagen, A.M. Braun, Simultaneous photochemical generation of ozone in the gas phase and photolysis of aqueous reaction systems using VUV light source, Water Science and Technology, 35, No.4, 41-48, 1997.
- [41] G. Heit, A.M. Braun, VUV-photolysis of aqueous systems: spatial differentiation between volumes of primary and secondary reactions, Water Science and Technology, 35, No.4, 25-30, 1997.
- [42] W.F. Jardim, S.G. Moraes, M.M.K. Takiyama, Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates, Water Research, 31, 7, 1728-1732, 1997.
- [43] N. Corin, P. Backlund, M. Kulovaara, Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters, Chemosphere, 33, 2, 245-255, 1996.
- [44] N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, Mill Valley, 1991.
- [45] V. Šips, Uvod u fiziku čvrstog stanja, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
- [46] C. Richard, F. Bosquet, J.-F. Pilichowski, Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, 45-49, 1997.
- [47] R. F. P. Nogueira, J. R. Guimaraes, Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system, Water Research, 34, 3, 895-901, 2000.
- [48] D. Nansheng, F. Tao, T. Shizong, Photodegradation of dyes in aqueous solutions containing Fe (III)-hydroxy complex I. Photodegradation kinetics, Chemosphere, 33, 3, 547-557, 1996.
- [49] S.-S. Lin, M.D. Gurol, Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide, Wat.Sci.Tech., 34, 9, 57-64, 1996.
- [50] J. Grilec, D. Zorc, Osnove elektronike, Školska knjiga, Zagreb, 1993.
- [51] A. L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms and selected results, Chem. Rev., 95, 735-758, 1995.

- [52] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Light induced redox reactions in nanocrystalline systems, *Chem. Rev.*, 95, 49-68, 1995.
- [53] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95, 69-96, 1995.
- [54] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108, 1-35, 1997.
- [55] J.F. Rabek, *Progress in photochemistry and photophysics – Volume V*, CRC Press, Boca Raton, 1992.
- [56] V. Ramamurthy, K.S. Schanze, *Organic and inorganic photochemistry*, Marcel Dekker inc, New York, 1998.
- [57] N. Getoff, Purification of drinking water by irradiation. A review, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 105,6,373-391, 1993.
- [58] C. Minero, E. Pelizzetti, M. Sega, S.E. Friberg, J. Sjöblom, The role of humic substances in the photocatalytic degradation of water contaminants, *J. Dispersion Science and Technology*, 20, 1&2, 643-661, 1999.
- [59] R. Dillert, S. Vollmer, M. Schober, J. Theurich, D. Bahnemann, H.-J. Arntz, K. Pahlmann, J. Wienefeld, T. Schmedding, G. Sager, *Laboruntersuchungen zur photokatalytischen Behandlung eines biologisch behandelten Industrieabwassers*, *gwf Wasser-Abwasser*, 140, 4, 293-297, 1999.
- [60] D.C. Schmelling, K.A. Gray, P. V. Kamat, The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT in TiO₂ slurries, *Water research*, 31, 6, 1439-1447, 1997.
- [61] R. W. Mathews, Kinetics of Photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *Journal of Catalysis*, 111, 264-272, 1988.
- [62] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Water Research*, 34, 1, 327-333, 2000.
- [63] J. Grzechuleska, M. Hamerski, A. W. Morawski, Photocatalytic decomposition of oil in water, *Water Research*, 34, 5, 1638-1644, 2000.
- [64] A. Topalov, D. Molnar-Gabor, M. Kosanić, B. Abramović, Photomineralization of the herbicide mecoprop dissolved in water sensitized by TiO₂, *Water Research*, 34, 5, 1473-1478, 2000.
- [65] M. Lindner, J. Theurich, D. W. Bahnemann, Photocatalytic degradation of organic compounds: accelerating the process efficiency, *Wat. Sci. Tech.*, 35, 4, 79-86, 1997.
- [66] K. Tennakone, C.T. Tilakaratne, I.R. Kottegoda, Photomineralization of carbofuran by TiO₂-supported catalyst, *Water Research*, 31, 8, 1909-1912, 1997.
- [67] M. Bekbölet, I. Balcioglu, Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO₂ dispersions: the influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion, *Wat. Sci. Tech.*, 34, 9, 73-80, 1996.
- [68] Y. Ku, R.-M. Leu, K.C. Lee, Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with presence of titanium dioxide, *Water Research*, 30, 11, 2569-2578, 1996.

- [69] M. Bekbölet, F. Çeçen, G. Özkösemen, Photocatalytic oxidation and subsequent adsorption characteristics of humic acids, *Wat. Sci. Tech.*, 34, 9, 65-72, 1996.
- [70] M. S. Dickmann, K.A. Gray, A comparison of the degradation of 4-nitriphenol via direct and sensitized photocatalysis in TiO₂ slurries, *Water Research*, 30, 5, 1169-1183, 1996.
- [71] M. Bekbölet, Z. Boyacioglu, B. Özkaraova, The influence of solution matrix on the photocatalytical removal of color from natural waters, *Wat. Sci. Tech.*, 38, 6, 155-162, 1998.
- [72] Y. Wang, C.-S. Hong, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions, *Water Research*, 33, 9, 2031-2036, 1999.
- [73] J. C. Crittenden, J. Liu, D.W. Hand, D. L. Perram, Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water, *Water Research*, 31, 3, 429-438, 1997.
- [74] L. G. Devi, G.M. Krishnaiah, Photocatalytic degradation of p-amino-azo-benzene and p-hydroxy-azo-benzene using various heat treated TiO₂ as the photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121, 141-145, 1999.
- [75] R. Gracia, S. Cortes, J. Sarasa, P. Ormad, J.L Ovelleiro, TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro river, *Water Research*, 34, 5, 1525-1532, 2000.
- [76] D.W. Hand, D. L. Perram, J. C. Crittenden, Destruction of DBP precursors with catalytic oxidation, *Journal AWWA*, 87, 6, 84-96, 1995.
- [77] J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, H. Bruning, Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): Photocatalytic activity and pH influence, *Water Research*, 33, 3, 661-668, 1999.
- [78] J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, H. Bruning, Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): Photocatalytic mechanisms, *Water Research*, 33, 3, 669-676, 1999.
- [79] B. Singhal, A. Porwal, A. Sharma, R. Ameta, S.C. Ameta, Photocatalytic degradation of cetylpyridium chloride over titanium dioxide powder, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 85-88, 1997.
- [80] J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, H. Bruning, Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide, *Water Research*, 33, 5, 1173-1180, 1999.
- [81] E. Selli, D. Baglio, L. Montanarella, G. Bidoglio, Role of humic acids in the TiO₂-photocatalyzed degradation of tetrachlorethene in water, *Water Research*, 33, 8, 1827-1836, 1999.
- [82] R. Dillert, I. Fornefett, U. Siebers, D. Bahnemann, Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 94, 231-236, 1996.
- [83] B. R. Eggins, F. L. Palmer, A. Byrne, Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water, *Water Research*, 31, 5, 1223-1226, 1997.

- [84] D. H. Kim, M. A. Anderson, Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO₂ thin films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 94, 221-229, 1996,
- [85] H.T. Chang, N.-M. Wu, F. Zhu, A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst, *Water Research*, 34, 2, 407-416, 2000.
- [86] T. Oppenländer, G. Baum, J. Hall, Verfahrenstechnische Grundlagen, Automatisierungskonzepte und Entwicklungen der UV-Oxidation, *gwf Wasser-Abwasser*, 137, 12, 657-664, 1996.
- [87] K. Wilke, H.D. Breuer, The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121, 49-53, 1999.
- [88] B. J. P. A. Cornish, L. A. Lawton, P. K. J. Robertson, Hydrogen peroxide enhanced oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25, 59-67, 2000.
- [89] F. Benoit-Marqie, E. Puech-Costes, A.M. Braun, E. Oliveros, M.-T. Maurette, Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: efficiency optimization and mechanistic investigations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 65-71, 1997.
- [90] R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Concise encyclopedia of chemical technology*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [91] R. J. Watts, S. H. Kong, W. Lee, Sedimentation and reuse of titanium dioxide – application to suspended-photocatalyst reactors, *Journal of Environmental Engineering*, 121, 10, 730-735, 1995.
- [92] S. Kagaya, K. Shimuzu, R. Arai, K. Hasegawa, Separation of titanium dioxide photocatalyst in its aqueous suspensions by coagulation with basic aluminium chloride, *Water Research*, 33, 7, 1753-1755, 1999.
- [93] P. Kulišić, *Novi izvori energije: sunčana energija i energija vjetra*, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
- [94] A.D. Ryer, *Light Measurement Handbook*, International Light, Newburyport – USA, 1997.
- [95] P. Kulišić, J. Vuletin, I. Zulim, *Sunčane ćelije*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
- [96] Z. Žibrat, M. Gajić-Čapka, Globalno zračenje na području SR Hrvatske, *Rasprave* 21, 47-58, 1986.
- [97] A. Vidal, A.I. Diaz, A. El Hraiki, M. Romero, I. Muguruza, F. Senhaji, J. Gonzalez, Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies, *Catalysis Today*, 54, 283-290, 1999.
- [98] J. Lobedank, E. Bellmann, J. Bendig, Sensitized photocatalytic oxidation of herbicides using natural sunlight, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 89-93, 1997.

- [99] J.-M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, Ch. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension, *Catalysis Today*, 54, 255-265, 1999.
- [100] M. Kulovaara, P. Backlund, Effects of simulated sunlight on aquatic humic matter, *Vatten*, 49, 2, 100-103, 1993.
- [101] Y. Wang, Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension, *Water Research*, 34, 3, 990-994, 2000.
- [102] A. Vidal, Developments in solar photocatalysis for water purification, *Chemosphere*, 36, 12, 2593-2606, 1998.
- [103] J.G. Jacangelo, J. DeMarco, D.M. Owen, S.J. Randtke, Selected processes for removing NOM: an overview, *Journal AWWA*, 87, 1, 64-77, 1995.
- [104] K.H. Carlson, G. L. Amy, BOM removal during biofiltration, *Journal AWWA*, 90, 12, 42-52, 1998.
- [105] P. Servais, G. Billen, M.-C. Hascoet, Determination of biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters, *Water Research*, 21, 4, 445-450, 1987.
- [106] J. De Laat, M. Dore, J. Mallevalle, Effects of preozonation on the adsorbability and the biodegradability of aquatic humic substances and the performance of granular activated carbon filters, *Water research*, 25, 2, 151-164, 1991.
- [107] D. Ljubas, N. Ružinski, S. Dobrović, Utjecaj redosljedna primjene koagulanta i adsorbenta na smanjenje udjela prirodnih organskih tvari u jezerskoj vodi, *Strojarstvo*, 41, 5/6, 191-200, 1999.
- [108] J.C. Crittenden, R. P. Suri, F. L. Peram, D. W. Hand, Decontamination of water using adsorption and photocatalysis, *Water Research*, 31, 3, 411-418, 1997.
- [109] S. Dobrović, N. Ružinski, D. Ljubas, Primjena unaprijeđenih oksidacijskih procesa u pripremi pitkih i tehnoloških voda, *Radovi Fakulteta strojarstva i brodogradnje*, 23, 71-80, 1998.
- [110] A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington, 1995.
- [111] P.W. Atkins, *Physical chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [112] G. J. Shugar, J.A. Dean, *The chemist's ready reference handbook*, McGraw-Hill, New York, 1990.

KRATKI ŽIVOTOPIS

Davor Ljubas rođen je u Vukovaru, 28. rujna 1970. godine. Osnovnu školu pohađao je u Sotinu, a srednju (Matematičko-informatički smjer) završio je 1989. godine u Vukovaru. Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje diplomirao je 1996. godine, s temom *Projekt mjerne linije za određivanje učinkovitosti specijalnih izvedbi podnog grijanja*, čiji je eksperimentalni dio izradio na Tehničkom Sveučilištu u Beču. Tijekom studija, 1995. godine, postao je dobitnikom Rektorove nagrade za studentski rad.

Od srpnja 1996. godine zaposlen je na Katedri za ekološku zaštitu, vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu kao znanstveni novak. U školskoj godini 1996./97. upisuje poslijediplomski studij na istom Fakultetu, smjer energetika.

Sudjelovao je u znanstvenom projektu *Otplinjavanje i utjecaj sadržaja plinova na karakter vode* do 1997. godine, a od tada sudjeluje u znanstvenom projektu *Tehnološki procesi u sustavu obrade voda*.

U sklopu znanstveno-istraživačkog rada objavio je, kao koautor, jedan izvorni znanstveni rad, jedan pregledni i više stručnih radova. U stručnom dijelu svoga rada učesnik je u izradi više studija, elaborata, idejnih rješenja, projekata i stručnih mišljenja.

Aktivno govori engleski i njemački jezik.

Oženjen je i otac jednog djeteta.

SHORT BIOGRAPHY

Davor Ljubas was born in Vukovar, on September 28th 1970. He attended the primary school in Sotin and completed secondary school (Mathematical and Computers Education) in Vukovar in 1989.

He graduated from University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in 1996 with the work *Project of the measuring line for estimating the efficiency of special versions of floor heating*, for which the experimental part he done on Technical University in Vienna. He won Rector's Award in 1995.

Since July 1996 he has been employed as a research assistant at the Sub department for Environmental Protection, Water, Fuel and Lubricants at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture. In the 1996 he started graduate studies at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture.

He has participated in the scientific research projects *Degasification and Influence of Dissolved Gasses on Water Character* in the period 1996-1997, and *Technological Processes in Water Treatment Systems* in the period 1997 – until now.

He is co-author of one original scientific paper, one review and a few technical papers. Additionally, he participated in application field – working on basic projects, feasibility studies, surveys and expertises.

He is fluent in English and German.

He is married and father of one child.