

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

Martina Leskovar, Nina Martinez, Danijela Petković, Filip Kramar

**Model razgradnje amonijaka solarnom fotokatalizom uz  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  katalizatore u fotokatalitičkom zračnom tunelu**

VARAŽDIN, 2020

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša na Geotehničkom fakultetu u sklopu Zavoda za inženjerstvo okoliša pod vodstvom doc.dr.sc. Ivane Grčić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.

## POPIS I OBJAŠNENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

NH <sub>3</sub>	- amonijak
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	- amonijev ion
VOC	- „ <i>Volatile organic compounds</i> “, hlapivi organski spojevi
NO <sub>x</sub>	- dušikovi oksidi
SO <sub>2</sub>	- sumporov (IV) oksid
HC	- ugljikovodici
O <sub>3</sub>	- ozon
CO	- ugljikov (II) oksid, ugljikov monoksid
N <sub>2</sub>	- dušik
CO <sub>2</sub>	- ugljikov (IV) oksid, ugljikov dioksid
O <sub>2</sub>	- kisik
H <sub>2</sub> S	- sumporovodik
HCN	- cijanovodična kiselina
WHO	- „ <i>World Health Organisation</i> “, Svjetska zdravstvena organizacija
PM	- „ <i>Particulate matter</i> “, lebdeće čestice
PM <sub>2.5</sub>	- lebdeće čestice aerodinamičnog promjera manjeg od 2,5 μm
PM <sub>10</sub>	- lebdeće čestice aerodinamičnog promjera manjeg od 10μm
EU	- „ <i>European Union</i> “, Europska Unija
UNECE	- „ <i>United Nations Economic Commission for Europe</i> “, Gospodarska komisija Ujedinjenih naroda za Europu
NMVOOC	- „ <i>Non-methane volatile organic compound</i> “, nemetanski hlapivi organski spojevi
EEA-33	- „ <i>The European Economic Area</i> “, Europski gospodarski prostor
EU-28	- Države članice Europske Unije (uključujući Ujedinjeno Kraljevstvo)
NECD	- „ <i>National Emission Ceilings Directive</i> “, Direktive o smanjenju nacionalnih emisija
Gg	- gigagram
TiO <sub>2</sub>	- titanijev (IV) oksid
H <sub>2</sub> O	- voda
UN	- „ <i>United Nations</i> “, Ujedinjeni Narodi
ZnO	- cinkov oksid
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- željezov (III) oksid
ZnS	- cinkov sulfid
SiO <sub>2</sub>	- silicijev (IV) oksid, silicijev dioksid
CdS	- kadmijev sulfid
CNT	- „ <i>carbon nanotubes</i> “, ugljikove nanocjevčice
HNO <sub>3</sub>	- dušična kiselina
HCl	- klorovodična kiselina
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- sumporna kiselina
VB	- „ <i>valent band</i> “, valentna vrpca
CB	- „ <i>conduction band</i> “, vodljiva vrpca
N <sub>2</sub> O	- dušikov (I) oksid

NO <sub>2</sub>	- dušikov (IV) oksid
GF	- „ <i>glass fiber</i> “, staklena vlakna
TiO <sub>2</sub> /CNT	- nanokompozit TiO <sub>2</sub> i CNT
PFR	- „ <i>plug flow reactor</i> “, idealni cijevni reaktor
RH	- „ <i>relative humidity</i> “, relativna vlažnost

## POPIS SLIKA I TABLICA

Slika 1 Izvori amonijaka po sektorima u EEA-33 regiji [9] .....	8
Slika 2 Količine emisija amonijaka u razdoblju od 1990. do 2017. godine [9].....	9
Slika 3 Proces fotokatalize na $\text{TiO}_2$ fotokatalizatoru .....	16
Slika 4 prikazuje položaj UV lampi u reaktoru .....	18
Slika 5 Mreža s $\text{TiO}_2$ -GF imobiliziranim fotokatalizatorom.....	22
Slika 6 Mreža s $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ -GF imobiliziranim fotokatalizatorom .....	23
Slika 7 Prikaz sheme i realnih dijelova (fotografije) PWT-a .....	24
Slika 8 Promjena koncentracije amonijaka u vremenu u uvjetima mraka (a) i UV svjetlom (b).....	27
Slika 9 Prikazuje usporedbu djelovanja $\text{TiO}_2$ -GF sa djelovanjem $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ -GF fotokatalizatora .....	28
Slika 10 Vrijednosti koncentracije $\text{NH}_3$ u 60. minuti.....	29
Slika 11 Kinetika fotokatalitičke razgradnje amonijaka .....	31
Slika 12 Usporedba izmjerenih vrijednosti koncentracije amonijaka i modelom dobivenih vrijednosti tijekom fotokatalitičke razgradnje amonijaka na osvijetljenom $\text{TiO}_2$ -GF. ....	32
Tablica 1 Prikaz svih parametara korištenih u izradi modela razgradnje amonijaka i dobivene vrijednosti traženih konstanti.....	34

# SADRŽAJ

<b>1</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>CILJ RADA I HIPOTEZA</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>TEORETSKI DIO</b> .....	<b>4</b>
3.1	Onečišćenje zraka.....	4
3.1.1	<i>Utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje</i> .....	5
3.1.2	<i>Pravni okvir za upravljanje onečišćenjem okoliša</i> .....	6
3.1.3	<i>Onečišćenje zraka amonijakom</i> .....	7
3.2	Solarna fotokataliza.....	10
3.2.1	<i>Fotokatalizatori</i> .....	11
3.2.2	<i>Proces fotokatalize</i> .....	15
3.2.3	<i>Ovisnost fotokatalize o procesnim varijablama</i> .....	17
3.3	Fotokatalitička razgradnja NH <sub>3</sub> .....	18
<b>4</b>	<b>MATERIJALI I METODE</b> .....	<b>21</b>
4.1	Materijali.....	21
4.1.1	<i>Priprema fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>-GF</i> .....	21
4.1.2	<i>Priprema fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>/CNT-GF</i> .....	22
4.2	Fotokatalitički zračni tunel (eng. <i>photocatalytic wind tunnel</i> – PWT) .....	23
4.3	Metodologija provedbe eksperimenata .....	24
4.4	Mjerne tehnike.....	25
4.4.1	<i>Arduino</i> .....	25
4.4.2	<i>Geotech</i> .....	25
4.4.3	<i>Indikatori za brzinsko određivanje kvalitete vode</i> .....	26
<b>5</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>27</b>
5.1	Preliminarni rezultati.....	27
5.2	Procjena kinetičkih parametra .....	29
5.2.1	<i>Model fotokatalitičke razgradnje amonijaka</i> .....	29
<b>6</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>36</b>
<b>7</b>	<b>ZAHVALA</b> .....	<b>37</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>38</b>
<b>9</b>	<b>SAŽETAK</b> .....	<b>41</b>

**10 SUMMARY ..... 43**

# 1 UVOD

Amonijak ( $\text{NH}_3$ ) je topljivi alkalni plin i vrlo je reaktivan. Amonijak potječe iz antropogenih i prirodnih izvora, a glavni izvor je poljoprivreda (gnojiva). Amonijak nastaje isparavanjem i raspadom uree. Emisije amonijaka su povezane sa poljoprivredom, spaljivanjem biomase i proizvodnjom gnojiva. Amonijak se također emitira iz antropogenih izvora kao što su odlagališta otpada, kompostiranje organskih materijala, izgaranja, industrije i kanalizacije. Do eutrofikacije i zakiseljavanja područja može doći zbog prekomjerne količine dušika. Posljedice eutrofikacije i zakiseljavanja su promjena ekosustava i izumiranje biljnih i životinjskih zajednica. Taloženje dušika ovisi o koncentraciji amonijaka, tipu ekosustava i meteorologiji [1].

U atmosferi amonijak reagira s kiselim onečišćivačima kao što su  $\text{SO}_x$  i  $\text{NO}_x$ . Time nastaje amonijev kation ( $\text{NH}_4^+$ ) koji se nalazi u aerosolu. Životni vijek  $\text{NH}_3$  je relativno kratak međutim  $\text{NH}_4^+$  se može prenijeti na puno veće udaljenosti. Atmosferski  $\text{NH}_3$  djeluje kao i  $\text{NH}_4^+$ . Kada se  $\text{NH}_3$  taloži na biljnoj površini, ispire se u tlo gdje može povećati kiselost tla. Amonijak može ispariti i ispuštati se u atmosferu kada površinska koncentracija premašuje koncentraciju okolnog zraka. Područja koja su izložena riziku od utjecaja amonijaka su ona područja koja se nalaze neposredno u blizini izvora i područja unutar poljoprivrednih regija gdje su povišene koncentracije amonijaka [1].

Prilikom udisanja  $\text{NH}_3$ , dodira s kožom ili gutanja, zbog reagiranja s vodom nastaje amonijev hidroksid. Ova kemikalija je jako korozivna i pri kontaktu oštećuje stanice u tijelu. S obzirom da je amonijak nadražujući, ozbiljnost utjecaja na ljudsko zdravlje ovisi o dozi i trajanju izlaganja. Izloženost visokoj koncentraciji amonijaka u zraku uzrokuje trenutno nadraživanje oči, grla, nosa i dišnih puteva. Također može rezultirati sljepoćom, oštećenjem pluća ili smrću. Udisanje manjih koncentracija amonijaka može uzrokovati kašalj te iritaciju nosa i grla. Gutanje amonijaka te dodir s očima i kožom može uzrokovati opekline i iritaciju [2].

Jedno od mogućih rješenja za pročišćavanje zraka je solarna fotokataliza. Solarana fotokataliza pripada naprednim oksidacijskim procesima. To je tehnika u kojoj solarno (normalno UV) zračenje u sinergiji s fotokatalizatorom u prisustvu molekula vode stvara lanac redoks-reakcija na površini fotokatalizatora, što na kraju rezultira inertnim proizvodima poput vode, ugljičnog dioksida, ovisno o strukturi onečišćivala. Zbog svojstava pročišćavanja, utjecaja na okoliš i ekonomskih koristi, solarna fotokataliza predstavlja alternativno rješenje za konvencionalne metode pročišćavanja zraka i navedena je u najboljim raspoloživim tehnikama za razgradnju VOC-a (eng. *Volatile organic compounds* – hlapivi organski spojevi) [3]. U posljednja četiri desetljeća, heterogena fotokataliza s primjenom titan dioksida kao katalizatora ( $\text{TiO}_2$ ) privukla je



veliku pozornost zbog svoje prednosti u odnosu na druge konvencionalne metode za sanaciju okoliša [4].

## 2 CILJ RADA I HIPOTEZA

U okviru ovog rada postavljena su sljedeće hipoteze:

- fotokatalitička razgradnja amonijaka odvijat će se brže s primjenom fotokatalizatora koji je aktivan u UV i vidljivom spektru sunčeva zračenja
- matematički opis razgradnje amonijaka u istraživanom pilot sustavu moguće je razviti kombinacijom modela aksijalne disperzije i kinetičkog modela koji uključuje prijenos tvari i brzinu apsorpcije fotona zračenja

U skladu s postavljenom hipotezom, postavljeni su sljedeći ciljevi:

- Utvrditi početne parametre unutar fotokatalitičkog zračnog tunela (maksimalna koncentracija u sustavu pri različitim uvjetima),
- primijeniti model aksijalne disperzije poradi utvrđivanja kinetičkih parametra razgradnje amonijaka,
- utvrditi kinetičke parametre za proces fotokatalitičke razgradnje amonijaka prilikom korištenja različitih fotokatalizatora u istim procesnim uvjetima.
- izračunati brzinu apsorpcije fotona u vidljivom dijelu zračenja za katalizator s ugljikovim nanocjevčicama ( $\text{TiO}_2/\text{CNT-GF}$ )

### 3 TEORETSKI DIO

#### 3.1 Onečišćenje zraka

Zrak je jedan od osnovnih uvjeta života. Potreban je za disanje i fotosintezu. Zrak sadrži oko 78% dušika, 21% kisika te ostatak čini argon i staklenički plinovi. U stakleničke plinove spadaju vodena para, metan, dušikovi oksidi, ugljikov dioksid i ozon. Osim navedenih plinova, zrak također može sadržavati razne mikroorganizme i slučajne nečistoće [5].

Sve tvari koje štete okolišu i ljudima nazivaju se onečišćujućim tvarima. Onečišćujuće tvari u zraku mogu se nalaziti u krutom, plinovitom ili tekućem stanju. Postoje prirodni i umjetni izvori onečišćenja. Umjetni izvori onečišćenja su izvori koji su posljedice ljudske djelatnosti [5]. U izvore antropogenog podrijetla spada izgaranje fosilnih goriva za proizvodnju električne energije, promet, industrija i kućanstva, industrijski procesi i uporaba otapala, na primjer u kemijskoj i mineralnoj industriji, poljoprivreda i obrada otpada. Tri onečišćujuće tvari koje najviše utječu na ljudsko zdravlje su prizemni ozon, leteće čestice i dušični dioksid. Osim utjecaja na ljudsko zdravlje, onečišćujuće tvari također utječu na ekosustave u vidu eutrofikacije, acidifikacije i izloženosti visokim koncentracijama ozona [6].

Najizraženije onečišćenje zraka primjećuje se u industrijskim zonama i velikim gradovima. Zbog svoje visoke mobilnosti onečišćivala iz umjetnih izvora su najopasnija jer mogu kontaminirati sve elemente okoliša. Čestice, aerosoli, dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ), sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), ugljikovodici ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ), ozon ( $\text{O}_3$ ), ugljikov monoksid ( $\text{CO}$ ), VOC-evi, itd. su među pod najčešćim onečišćivalima zraka u urbanim područjima. Onečišćujuće tvari u zraku kao posljedica ljudskih aktivnosti dijelimo na plinove, lebdeće čestice, metale i metaloide, postojeane organske tvari, radioaktivne tvari te otpadna otapala [5].

Dimni plinovi su produkti koji nastaju u procesu izgaranja. U sastav dimnih plinova najčešće se nalazi dušik ( $\text{N}_2$ ), ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) i kisik ( $\text{O}_2$ ). Navedeni plinovi se ne smatraju štetnima. Ugljikov monoksid ( $\text{CO}$ ), sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ), čestice i  $\text{C}_x\text{H}_y$  su štetni plinovi koji nastaju u procesu izgaranja. Sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ), cijanovodik ( $\text{HCN}$ ) i  $\text{NH}_3$  su također štetni plinovi međutim nastaju u osjetno manjem udjelu [5].

### 3.1.1 Utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje

U Europi prema WHO-u (*World Health Organisation, Svjetska zdravstvena organizacija*), izloženost česticama (PM) u prosjeku smanjuje životni vijek za gotovo jednu godinu, posebice zbog povećanog rizika od raka pluća i respiratornih i kardiovaskularnih bolesti. Podaci iz WHO-ovom informacijskog sustava za okoliš i zdravlje (ENHIS, *Environment and Health Information System*), koji obuhvaćaju 357 europskih gradova u 33 zemlje, pokazuju da gotovo 83% stanovništva u 2009. godini bilo izloženo razinama PM<sub>10</sub> u tim gradovima koje premašuju smjernice WHO-a. Premda je taj udio visok, u odnosu na godine prije 2009., takav rezultat predstavlja poboljšanje. Prosječna razina PM<sub>10</sub> u posljednjih 10 godina polako opada. Oko 40 milijuna ljudi u 115 najvećih gradova EU izloženo je zraku koji, za barem jednu onečišćujuću tvar, premašuje vrijednosti kvalitete zraka prema smjernicama WHO-a. Djeca koja žive u blizini cesta koje su prometnije imaju dvostruko veći rizik od respiratornih problema od onih koja žive u blizini manjih gužvi. Neizravni učinci onečišćenja zraka postaju sve vidljiviji. Promet je najbrže rastući izvor emisija ugljičnog dioksida iz fosilnih goriva, koji najviše pridonosi klimatskim promjenama. Onečišćenje ozonom uzrokuje poteškoće u disanju, izaziva simptome astme, uzrokuje bolesti srca i plućne bolesti. Prema statistikama troposferski ozon je povezan s oko 21000 preranih smrti u godini dana u Europskoj uniji (EU). Onečišćenje zraka u zatvorenom prostoru biološkim agentima povezano s vlagom i plijesnima povećava rizik od respiratornih bolesti djece i odraslih za 50% [7].

Amonijak može imati značajan utjecaj na ljudsko zdravlje i prirodno okruženje. Utjecaj amonijaka na bioraznolikost može biti izravno toksičan utjecaj na vegetaciju ili promjene u vrstama zbog taloženja dušika, koji može rezultirati gubitkom osjetljivih i rijetkih vrsta te staništa. Amonijak se u atmosferi veže na druge plinove te se stvaraju sitne čestice. Sitne čestice koje sadrže amonijak imaju utjecaj na ljudsko zdravlje kada su udahnute. PM imaju negativan utjecaj na kardiovaskularne i respiratorne probleme, pridonoseći raznim kroničnim stanjima poput srčanog udara, cerebrovaskularnoj bolesti, kroničnoj opstruktivnoj plućnoj bolesti, astmi i raku pluća. Veliki utjecaj onečišćenja amonijakom na bioraznolikost je utjecaj dušika koji se taloži na raznolikim vrstama i zahvaćenim staništima. Brzorastuće vrste su prilagođene visokoj dostupnosti hranjivih sastojaka punih dušikom, dok one manje, rjeđe osjetljivije nisu. Primijećeno je smanjenje bogatstva i raznolikosti vrsta u umjereno do visoko onečišćenim ekosustavima. Utjecaj amonijaka na biološku raznolikost se javlja kroz četiri glavna mehanizma: eutrofikacija, zakiseljavanje, izravna toksičnost i neizravni učinci. Zbog utjecaja na sastav vrsta amonijak također uzrokuje štetne promjene na funkcije ekosustava. Ako stope promjena u sastavu vrsta i izumiranja su visoke, moguće je da ostala vegetacija i vrste više ne odgovaraju kriterijima za tip staništa te bi neka određena osjetljiva i bitna staništa mogla biti izgubljena. Višak amonijaka i dušika izaziva smanjenje omjera dušika i ugljika u gornjem sloju tla. To može rezultirati ispiranjem viška dušika u podzemne vode što dovodi do eutrofikacije slatkovodnih voda i zakiseljavanja tla. Zakiseljavanje uzrokuje atmosfersko taloženje dušičnih spojeva. Tlo ima određenu sposobnost regulacije te se

može nositi s određenom količinom dodatne kiselosti prije snižavanja pH. Međutim, s vremenom, ravnoteža različitih elemenata (kalcij, kalij, magnezij i dušik) se mijenja zbog kiselosti i posljedično dolazi do snižavanja pH tla. Tlo je složen sustav koji se sastoji od vode, minerala, organskih tvari, mikroorganizama i faune. Zdrava tla su od velikog značaja za funkcioniranje šireg ekosustava. Relativna ravnoteža dušika i drugih elemenata može utjecati na tlo kao i na rast i razvoj biljaka te životinjske vrste [8].

### 3.1.2 Pravni okvir za upravljanje onečišćenjem okoliša

Prvi korak prema rješavanju problema utjecaja onečišćenja zraka na zdravlje i okoliš je bilo održavanje Konvencije o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka UNECE-a (*United Nations Economic Commission for Europe, Gospodarska komisija Ujedinjenih naroda za Europu*) 1979. godine. Konvencijom su konstatirani glavni okolišni problemi te je njihovo rješavanje definirano s osam protokola od kojih je zadnji Protokol iz Göteborga iz 1999. godine o suzbijanju zakiseljavanja, eutrofikacije i prizemnog ozona koji je nadopunjen i izmijenjen 2012. godine. U izmijenjenoj verziji protokola su postavljene gornje granice dozvoljenih koncentracija onečišćivala i nacionalne obveze smanjenja emisija glavnih onečišćivala zraka: NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NH<sub>x</sub> i nemetanskih hlapivih organskih tvari (eng. *Non-methane volatile organic compounds* - NMVOC) kao i obveze smanjenja emisija PM<sub>2.5</sub> za 2020. Glavni cilj je poštivanje protokola do 2020. godine praćen ambicioznijim smanjenjima onečišćujućih tvari u atmosferi do 2030. godine. Politika EU o onečišćenju zraka je poduprta dugoročnim ciljevima da bi se u budućnosti moglo smanjiti onečišćenje zraka i negativni učinci. Cilj da smanjenje kvalitete zraka nema prevelik utjecaj i rizik na ljudsko zdravlje i okoliš je utanačen Sedmim programom djelovanja za okoliš koji obuhvaća razdoblje do 2020. godine [9].

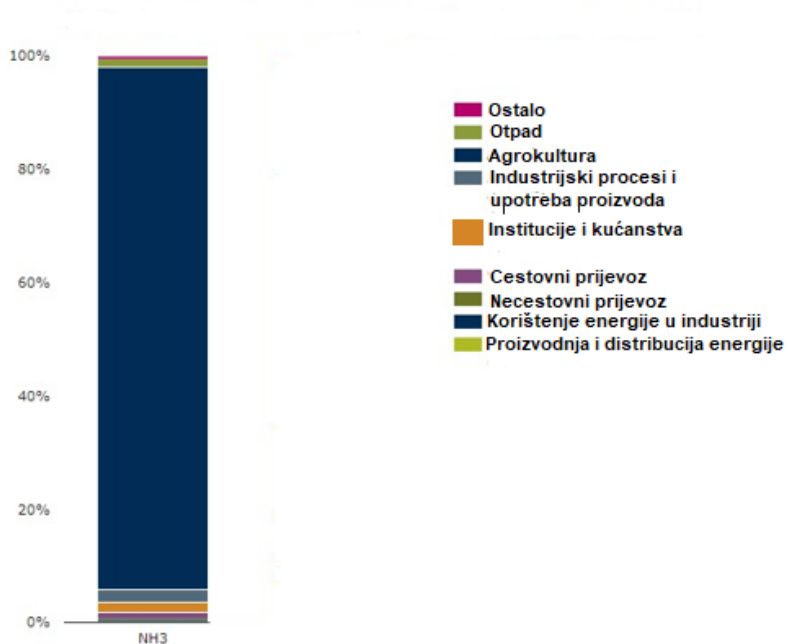
Europski parlament i vijeće su 2016. godine objavili Direktivu o smanjenju nacionalnih emisija određenih atmosferskih onečišćujućih tvari (eng. *National Emissions Ceilings Directive*- NECD) sa ciljem smanjenja utjecaja onečišćenja zraka na okoliš i rizika za zdravlje koja je stupila na snagu 31. prosinca 2016. godine. Direktivom se nastoje ublažiti utjecaji klimatskih promjena te doprinijeti ostvarenju ciljeva kvalitete zraka koji su postavljeni u skladu sa smjernicama WHO. Države članice EU trebale bi izraditi i provesti nacionalni program kontrole onečišćenja zraka, pratiti emisije onečišćujućih tvari te ograničiti emisije istih. Direktiva definira obveze smanjenja emisija: NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, NMVOC, SO<sub>2</sub>) i PM<sub>2.5</sub>. Uz zahtjeve za izvješćivanje o projekcijama i emisijama u Direktivi su objavljene nacionalne obveze smanjenja emisija. Obveze smanjenja emisija navedene su za svaku članicu EU (uključujući Ujedinjeno Kraljevstvo) te za EU 28. smanjenje emisija je prikazano u postocima u usporedbi s 2005. godinom. Republika Hrvatska ima obvezu smanjiti emisije amonijaka za 1% između 2020. i 2029. godine, te za 25% poslije 2030. godine. Sve članice imaju obvezu smanjiti između 2020. i 2029. godine emisije amonijaka za 6% te nakon 2030. za 19% [10].

U Direktivi su navedene i mjere za smanjenje emisija. Da bi se smanjile emisije amonijaka, uspostavljen je i nacionalni savjetodavni Kodeks dobre poljoprivredne prakse koji navodi neke od mjera poput tehnike razgrtanja te sustavi skladištenja gnojiva uz male emisije, sustavi smještaja životinja uz male emisije, upravljanje dušikom, opciju ograničavanja emisija amonijaka iz upotrebe mineralnih gnojiva i strategije hranjenja stoke. Isto tako, države članice mogu izračunati nacionalnu bilancu dušika te se zabranjuje uporaba gnojiva na bazi amonijevog karbonata i zamjenjuje gnojivima na bazi amonijevog nitrata i unaprjeđuje ideja zamjene anorganskih s organskim gnojivima. Mogu se smanjiti emisije nastale iz stajskog gnojiva uslijed nanošenja tekućeg i krutog gnojiva te uslijed skladištenja [10].

Vlada Republike Hrvatske je donijela odluku o donošenju programa kontrole onečišćenja zraka za razdoblje 2020. do 2029. godine. Cilj odluke je ostvarivanje razine kakvoće zraka koje značajno ne utječu na okoliš i ljudsko zdravlje. Navedena je obveza smanjenja amonijaka, koja je i napisana u Direktivi, za 1% između 2020. i 2029. godine te mjere za smanjenje emisija onečišćujućih tvari. Mjere su navedene za sve relevantne sektore, naročito za poljoprivredni sektor kao najveći izvor amonijaka [11].

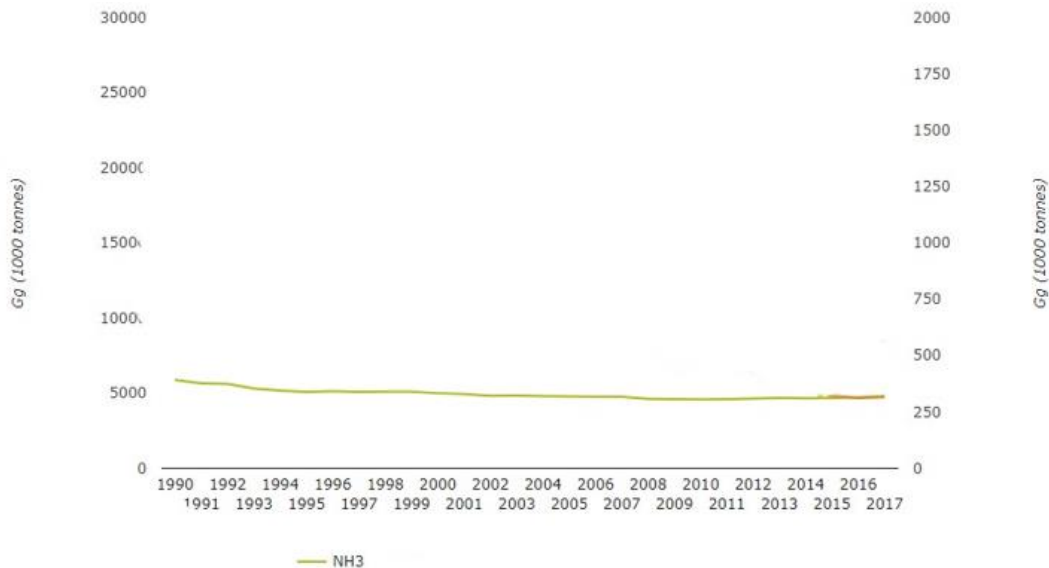
### **3.1.3 Onečišćenje zraka amonijakom**

Koncentracija onečišćivala u zraku nije svagdje jednaka. Onečišćivala mogu imati snažniji utjecaj na udaljenijem području od samog izvora jer putuju zrakom, dok se druga onečišćivala talože oko izvora. Amonijak, kao onečišćivalo, zadovoljava oba kriterija. On može imati utjecaj na ekosustave blizu izvora, a isto tako sudjeluje u kemijskim reakcijama u zraku koje tvore sekundarna onečišćivala koje sadrže  $\text{NH}_4^+$ . Amonijak je izvor velikog udjela antropogenog dušika u zraku. Najveći izvor amonijaka je poljoprivreda (92,14%) u EEA-33 regiji (*The European Economic Area, Europski gospodarski prostor*). Zatim slijede industrijski procesi i uporaba proizvoda (2,23%), trgovina, ustanove i kućanstva (1,74%), otpad (1,53%), cestovni promet (1,16%), uporaba energije u industriji (0,4%), proizvodnja i distribucija energije (0,29%) i ostalo (0,5%). (Slika 1) [9][12].



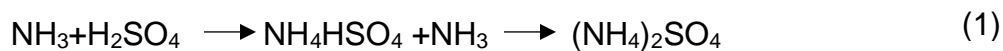
Slika 1 Izvori amonijaka po sektorima u EEA-33 regiji [9]

Emisije amonijaka su se smanjile za otprilike 18% u EEA-33 te za 23% u EU-28, što je znatno manje od ostalih NECD onečišćivala. Između 1990. i 2010. godine količina amonijaka je pala s 5869,14Gg na 4569,13Gg u Europi. Od 2010. godine je zabilježen rast. Do 2017. godine je količina narasla do 4787,49Gg (Slika 2). Neke države su prijavile da su količine amonijaka prešle gornju granicu koja je određena Protokolom iz Göttenburga, među kojima je i Hrvatska [9]. Prema Göttenburškom protokolu, gornja granica količine amonijaka za Hrvatsku je 30,0Gg. U 2018. godini je bilo 35,7Gg (18,87% više od dopuštenog). Države koje su premašile gornje granice su Danska, Finska, Francuska, Nizozemska i Španjolska, dok su Latvija, Litva i Bugarska smanjile količine za više od 50% od gornjih granica [13].



Slika 2 Količine emisija amonijaka u razdoblju od 1990. do 2017. godine [9]

Amonijak u zraku stvara sekundarna onečišćivala tako da reagira sa sumpornom i dušičnom kiselinom te se stvaraju sitne čestice (aerosoli) (jednadžbe 1 i 2):



Amonijak reagira češće sa sumpornom kiselinom i amonijevim sulfatom. Kemijske reakcije amonijaka s dušičnom kiselinom su češće u područjima gdje su koncentracije amonijaka i dušikovih oksida veće od koncentracija sulfata. Amonijev nitrat nastao kemijskim reakcijama je u dinamičkoj ravnoteži s dušičnom kiselinom i amonijakom te je termički nestabilan. Amonijevi sulfati prenose amonijak na mnogo šira područja jer se amonijak i dušična kiselina talože brže [14].

Amonijak emitiran u atmosferu se vraća na površinu u dva oblika, ili kao ion ili kao plin. Imisije i emisije amonijaka na površini su povezane i s vegetacijom, tj. s parcijalnim tlakom u listovima biljaka. Prema pretpostavci o postojanju točke ravnoteže, kada su koncentracije u okolini manje od koncentracija u točki ravnoteže, tada amonijak isparava, a dok su više od točke ravnoteže tada se amonijak apsorbira na površini. Većina modela kvalitete zraka ne uključuje emisije i imisije amonijaka povezane s biljkama i tlom [14].



### 3.2 Solarna fotokataliza

Najveći ekološki problemi današnjice su onečišćenje zraka, vode i tla. Jedan od najuspješnijih načina za rješavanje tih problema je solarna fotokataliza. Najznačajnija područja primjene fotokatalize su pročišćivanje voda, razgradnja neželjenih spojeva, smanjenje emisija pesticida... Iz zraka je primjenom fotokatalize moguće ukloniti sljedeća onečišćivala:

- O<sub>3</sub>, CO, VOC, H<sub>2</sub>S, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>,
- neugodne mirise,
- amine i merkaptane [15].

Kataliza se definira kao skup pojava kod kojih dolazi do ubrzavanja ili usporavanja kemijske reakcije zbog djelovanja određenih tvari. Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijske reakcije (pozitivna kataliza), dok ih inhibitori usporavaju (negativna kataliza). Oni se ne troše samim procesom tj. ne čine produkte u reakciji te ne mijenjaju stehiometrijske omjere (jednadžbe 3 i 4) [15].



Najjednostavniji opis katalize je da se dodavanjem katalizatora (Cat) mijenja brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja u reakciji (2) u odnosu na ravnotežno stanje reakcije (1) [16].

Transformacija kemije u fotokemiju se događa kada je kemijska reakcija potaknuta apsorpcijom fotona nekim reagensom A (jednadžba 5):



Tada je odgovarajući fotokatalitički proces dan izrazom (jednadžba 6):[16]



Riječ fotokataliza dolazi iz grčkog foto (phos - svjetlo) i kataliza (katalyo - raspad). Otkrićem fotokataliznog cijepanja vode na vodik i kisik, koristeći titan dioksid (TiO<sub>2</sub>) kao katalizator, 1973. godine (Fujshima i Honda) [17], istraživači su se okrenuli prema poluvodičkoj fotokatalizi koja se vrlo dobro pokazala i kod onečišćujućih tvari koje je vrlo teško ukloniti drugim sredstvima [17].

Pojam fotokatalize se definira kao promjena brzine kemijske reakcije pod utjecajem djelovanja svjetlosti u prisutnosti katalizatora koji apsorbira tu svjetlost te tako sudjeluje u kemijskoj reakciji [18].

Fotokataliza u usporedbi s drugim tradicionalnim oksidacijskim metodama ima brojne prednosti. Ona se može upotrebljavati za razgradnju i potpunu mineralizaciju boja i kemikalija na CO<sub>2</sub> i vodu (H<sub>2</sub>O). Jedna od prednosti fotokatalize je da se učinkovito može primjenjivati pri sobnim uvjetima tlaka i temperature te ne treba potrebnu posebnu opskrbu kisikom. Druga, vrlo bitna prednost je ekonomičnost tog procesa s obzirom na druge oksidacijske procese [17].

Fotokataliza se prema fizikalnim stanjima katalizatora, produkata i reaktanata dijeli na homogenu i heterogenu. Homogena fotokataliza je ona kod koje su reaktanti i katalizatori u istom agregatnom stanju, a kod heterogene fotokatalize se nalaze u različitim agregatnim stanjima. Homogeni fotokatalitički procesi mogu biti reakcije vodikova peroksida, reakcije ozona i sl. U njihovom slučaju koristi se jednofazni sistem te je potrebna priprema suspenzije koja se sastoji od katalizatora i otopine. Ona se u industrijskim procesima rjeđe primjenjuje od heterogene fotokatalize. U posljednjem desetljeću je heterogena fotokataliza postala jedna od glavnih metoda obrade onečišćenog zraka i otpadnih voda. Ona se još naziva i metodom samočišćenja površina (eng. *self-cleaning of surfaces*).

Ovaj se rad temelji na provedbi procesa heterogene fotokatalize.

### 3.2.1 Fotokatalizatori

Fotokatalizatori su tvari koje u pobuđenom stanju apsorbiraju kvant svjetlosti, sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata, ponovno se regeneriraju nakon svakog ciklusa te tako pridonose nastajanju reakcijskih međuprodukata [19].

Ključni faktori dobrog fotokatalizatora su: [17]

- mora biti aktivan pod UV svjetlosti (fotoaktivnost),
- netoksičnost,
- stabilnost,
- niski troškovi,
- jednostavna dostupnost.

Vidljivi dio zračenja čini veći udio u spektru Sunčeva zračenja, no nedostatak konvencionalnih fotokatalizatora je to što su aktivni isključivo u UV spektru zračenja. Iz tog razloga dolazi do razvitka učinkovitije fotokatalize s razumnim fotokatalitičkim svojstvima za praktičnu primjenu koja je privukla veliku pozornost [20].

Kao najčešće korišteni,  $\text{TiO}_2$  i cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ) su fotokatalizatori koji se ističu zbog svojih stabilnih fotokatalitičkih svojstava. Međutim zbog visoke energije zabranjene zone ( $>3$  eV), oni reagiraju samo pod djelovanjem UV svjetla.  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  imaju slična svojstva pod djelovanjem UV zračenja, no  $\text{ZnO}$  pokazuje veća oksidacijska svojstva zbog mogućnosti djelovanja pod širem rasponu UV spektra [21].

Postoje i drugi poluvodiči kao: željezov (III) oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cinkov sulfid ( $\text{ZnS}$ ), silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ) i kadmijev sulfid ( $\text{CdS}$ ) koji isto tako imaju dobra fotokatalitička svojstva. Navedeni imaju manju energiju zabranjene zone i očekuje se da će imati bolje performanse nego  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  u vidljivom djelu spektra, ali nemaju zbog svoje nemogućnosti prolaska foto-korozije u vodenom mediju putem redoks reakcija [21].

Modifikacije  $\text{ZnO}$  i  $\text{TiO}_2$  poboljšavaju strukturu površine kako bi omogućili adsorpciju svjetla u vidljivom, solarnom djelu spektra. Proučavane su različite metode modifikacija navedenih poluvodiča: doping/co-doping s metalima ili nemetalima, poluvodički kompoziti i dopingirani poluvodički kompoziti. Poluvodički kompozit može djelovati i kao podrška elementima dopingom/impregnacijom koji poboljšavaju svojstva kompozita za omogućavanje vidljive sunčeve svjetlosti [21].

Grafen oksid, koji ima mnogo različitih skupina koje sadrže kisik, je spoj koji se sastoji od derivata grafena i dvodimenzionalne molekule ugljika. Grafen oksidne nanocjevčice, koje se sastoje od jednog atomskog sloja, pružaju mehaničku potporu te imaju ulogu električnog nosača za prijenos naboja unutar fotokatalizatora [22].

Za provedbu fotokatalize, u ovom radu se koriste  $\text{TiO}_2$ -GF i kombinacija  $\text{TiO}_2$ -GF s ugljikovim nanocjevčicama (eng. *carbon nanotubes* – CNT).

### 3.2.1.1 $\text{TiO}_2$ -GF fotokatalizator

Govoreći o fotokatalizi, u većini se slučajeva spominje  $\text{TiO}_2$  kao najčešće korišteni fotokatalizator. On je mehanički, termički i kemijski vrlo stabilan. Temperaturnu tališta ima na  $1885$  °C te nije topljiv u vodi, dušičnoj ( $\text{HNO}_3$ ), klorovodičnoj ( $\text{HCl}$ ) i u razrijeđenoj sumpornoj kiselini ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ima sposobnost visoke apsorpcije UV zračenja [17].

$\text{TiO}_2$  postoji u četiri kristalne faze: anatas, rutil, brukit i  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Sve četiri faze se sastoje od  $\text{TiO}_6$  oktaedra. Razlikuju se po načinu na koje dijele uglove i rubove te se razlikuju u oba izobličenja njihovih oktahedarskih jedinica [23].

Brukit i anatas ireverzibilno prelaze u rutil zagrijavanjem. Na 900°C anatas prelazi u rutil, a na 1000°C brukit prelazi u rutil. Brukit ima rompsku strukturu. Rutil i anatas imaju tetragonsku kristalnu strukturu, ali različite prostorne grupe. U TiO<sub>2</sub> prelaze sve tri strukture pod visokim tlakom. Titanov ion je u svim strukturama okružen s distorziranim oktaedrom kisikovih iona [24].

Primjenom veće količine katalizatora zbog veće aktivne površine povećava se brzina fotorazgradnje. Aktivna površina se može iskoristiti za adsorpciju i fotokatalitičku reakciju. Može doći do nastajanja manje reaktivnih radikala HO<sub>2</sub><sup>-</sup> i znatno reaktivnijih radikala HO<sup>-</sup> kada se prilikom rada koristi veća količina TiO<sub>2</sub>. To rezultira smanjenjem brzine fotorazgradnje. Postoji optimalna debljina tog sloja ako je katalizator nanesen kao imobilizirani sloj na čvrstu podlogu. Ukoliko se poveća debljina katalitičkog sloja povećava se otpor prijenosa tvari kroz katalizator. Deblji slojevi su pogodniji za oksidaciju [19].

O apsorpciji UV-zračenja na površini TiO<sub>2</sub> katalizatora ovisi fotokatalitička reakcija. Ukoliko se poveća intenzitet zračenja raste i brzina razgradnje. Na reakcijski mehanizam ne utječu vrsta i priroda zračenja. Pri fotokatalitičkoj razgradnji dolazi do gubitaka svjetlosne energije. Svjetlosna energija se gubi refleksijom, transmisijom te pretvorbom u toplinsku energiju. Bitan je izvor i položaj lampe koji osvjetljuje katalizator u reaktoru. Fotokatalizator je potrebno jednoliko osvjetliti po ukupnoj površini. Utvrđeno je da dolazi do pada aktivnosti TiO<sub>2</sub> katalizatora nakon učestale upotrebe. Promjena boje katalitičkog sloja iz bijele u blijedo žuto-smeđu ukazuje na deaktivaciju TiO<sub>2</sub> katalizatora. Vežanje određenih molekula na površinu katalizatora može deaktivirati TiO<sub>2</sub> tijekom reakcije. Te molekule mogu biti među produkti fotokatalitičke reakcije [19].

TiO<sub>2</sub> fotokatalizator se najčešće nanosi na čvrstu podlogu. Podloga može biti pokretna ili nepokretna. Tanki sloj TiO<sub>2</sub> se nanosi na stjenku reaktora te se sloj TiO<sub>2</sub> nanosi na poroznu vlaknastu podlogu. Također se može nanositi i na snop optičkih vlakana. TiO<sub>2</sub> fotokatalizator može biti smješten u obliku fluidiziranog sloja te u reaktoru u obliku nepokretnog sloja. Postoje razne izvedbe laboratorijskih fotokatalitičkih reaktora te se oni prema načinu rada mogu podijeliti na protočne reaktore i kotlaste reaktore [19].

Protočni reaktori se najčešće upotrebljavaju kada postoji kontinuirani izvor onečišćenja. Također se upotrebljavaju u laboratorijskim istraživanjima. Najpogodniji su za obradu procesnih plinova te smanjuju njihovu emisiju u atmosferu. U tom slučaju je potrebno mjeriti procesne tokove. Osim toga je potrebno imati informacije o koncentraciji i sastavu onečišćujućih tvari u ulaznoj struji [19].

Kotlasti reaktori se upotrebljavaju za proučavanje kinetike reakcije i za određivanje učinkovitosti fotokatalizatora u početnim fazama istraživanja. Također se mogu koristiti za obradu zraka na industrijskoj razini. Može biti samostojeći ili kao dio većeg sustava. Omogućuje smanjenje kratkotrajnih naleta emisija onečišćivala i kontinuiranih emisija onečišćujućih tvari iz konstrukcijskih materijala [19].

### 3.2.1.2 $TiO_2/CNT-GF$ fotokatalizator

Osnovni princip  $TiO_2$  fotokatalize ovisi o stvaranju para elektron-šupljina nakon apsorpcije svjetlosti s energijom jednakom ili većom od energije zabranjene zone poluvodiča fotokatalizatora  $TiO_2$ . Fotogeneracijski nosači naboja su odgovorni za fotokatalitičku aktivnost  $TiO_2$  i razgradnju onečišćujućih tvari. Glavna karakteristika  $TiO_2$  je njegova široka vrpca poput 3,2 i 3,0 eV za faze rutila i anatasa. Prednost je aktivnost pod utjecajem UV zračenja, a nedostatak je što nema djelovanja pod utjecajem vidljivog spektra zračenja. Solarni spektar pokriva samo mali dio (5%) UV zračenja. Još jedan razlog za slabu fotokatalitičku aktivnost  $TiO_2$  je brza rekombinacija fotogeneriranih nosača naboja u trajanju od  $10^{-9}$  s, dok brzina kemijske reakcije  $TiO_2$  i adsorbiranih onečišćivala je u rasponu od  $10^{-8}$  do  $10^{-3}$  s [25].

Kombinacija fotokatalizatora  $TiO_2$  i ugljičnih nanomaterijala pruža mogućnost istodobnog povećavanja fotokatalitičke učinkovitosti kroz tri mehanizma, uključujući veću adsorpciju onečišćivala, pojačanu adsorpciju vidljive svjetlosti te odvajanje i transport naboja. Adsorpcijska svojstva ugljičnih materijala su vrlo dobra što može značajno promijeniti koncentraciju organskih onečišćujućih tvari na površini katalizatora. Ugljični nanomaterijali mogu poboljšati apsorpciju svjetlost pomoću  $TiO_2$  kroz cijeli vidljivi spektar u odnosu na čisti  $TiO_2$  [25].

Ugljik može poboljšati odvajanje parova elektron-šupljina tijekom  $TiO_2$  fotokatalize zbog sposobnosti skladištenja elektrona. Štoviše ima svojstva uključujući apsorpciju vidljive svjetlosti i adsorpciju organskih onečišćivala koji olakšavaju reakciju fotokatalize. Poznato je da ugljik zamjenjuje kisik ili titan u kristalnoj rešetki  $TiO_2$ , a također i na površini  $TiO_2$  [25].

Ugljikove nanocjevčice su materijali koji su privukli pozornost zbog svoje strukture, toplinskih i elektroničkih svojstva. CNT su klasificirani kao jednostruke nanocjevčice koje se sastoje od jednog sloja ugljikovih atoma. CNT nudi visoku površinu, suzbija parove elektron-šupljina i vidljivo svjetlo za poboljšanje fotokatalitičke učinkovitosti  $TiO_2$ . CNT- $TiO_2$  kompoziti testirani su na razgradnju različitih onečišćivala kao što su metilen, metil, fenol, propan i aceton. Rezultati su pokazali kako dodatak CNT-a poboljšava aktivnost fotokatalizatora  $TiO_2$  [25].

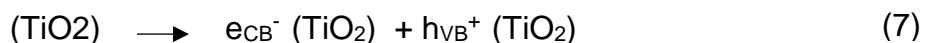
Otkriveno je da temperatura kalcinacije utječe na aktivnost dobivenih kompozita. Nekoliko istraživanja potvrđuje da je optimalan omjer mase između CNT-a i  $TiO_2$  između 1,5% i 20%, a ovisi o vrsti onečišćujuće tvari. Dokazano je da optimalan sadržaj CNT-a može povećati adsorpciju onečišćivala na površinu fotokatalizatora. Također pogoduje procesu fotodegradacije onečišćujućih tvari. Prevelika količina CNT-a može smanjiti brzinu

fotokatalize zbog raspršivanja fotona. Temperatura kalcinacije također utječe na fotokatalitičku aktivnost CNT/TiO<sub>2</sub> kompozita [25].

### 3.2.2 Proces fotokatalize

Poluvodiči su materijali koji se mogu ponašati kao vodiči i kao izolatori u određenim uvjetima. Elektronska struktura im se sastoji od valentne vrpce (eng. *valent band* - VB) i prazne vodljive vrpce (eng. *conduction band* - CB) [19]. Njihova je vodljiva vrpca prazna kao kod izolatora. Vodljiva vrpca je vrpca s energijom većom od valentne vrpce koja se definira kao vrpca najviše energije. Te dvije vrpce su odijeljene zabranjenom zonom  $E_g$  koja je zapravo energijsko područje bez dopuštenih energijskih nivoa. Poznato je da je kod niskih temperatura toplinska energija elektrona niska te zbog toga zaključujemo da je skok elektrona iz popunjene u vodljivu vrpcu onemogućen pri niskim temperaturama. Porastom temperature povećava se toplinska energija elektrona, pa na taj način tvari postaju vodiči. Kod elektronskog prijelaza iz valentne u vodljivu vrpcu, energetski nivoi u valentnoj vrpći se prazne. Oni se popunjavaju s elektronima iz niže popunjenih nivoa valentne vrpce. Tijekom pražnjenja dolazi do stvaranja šupljina čiji je smjer suprotan od smjera elektronskog gibanja. Za taj proces nije nužna toplinska energija, već je to moguće ostvariti i pomoću fotona. Takva se vodljivost naziva fotovodljivost [26].

Djelovanjem foton energije  $h\nu$  koja je veća ili jednaka energiji zabranjene zone (2,8 do 3,2 eV) na poluvodički materijal (TiO<sub>2</sub>), kod elektrona ( $e_{CB^-}$ ) dolazi do pobuđivanja iz valentne u vodljivu vrpcu te tako nastaje šupljina ( $h_{VB^+}$ ) (Slika 3) te time započinje proces heterogene fotokatalize (jednadžba 7).



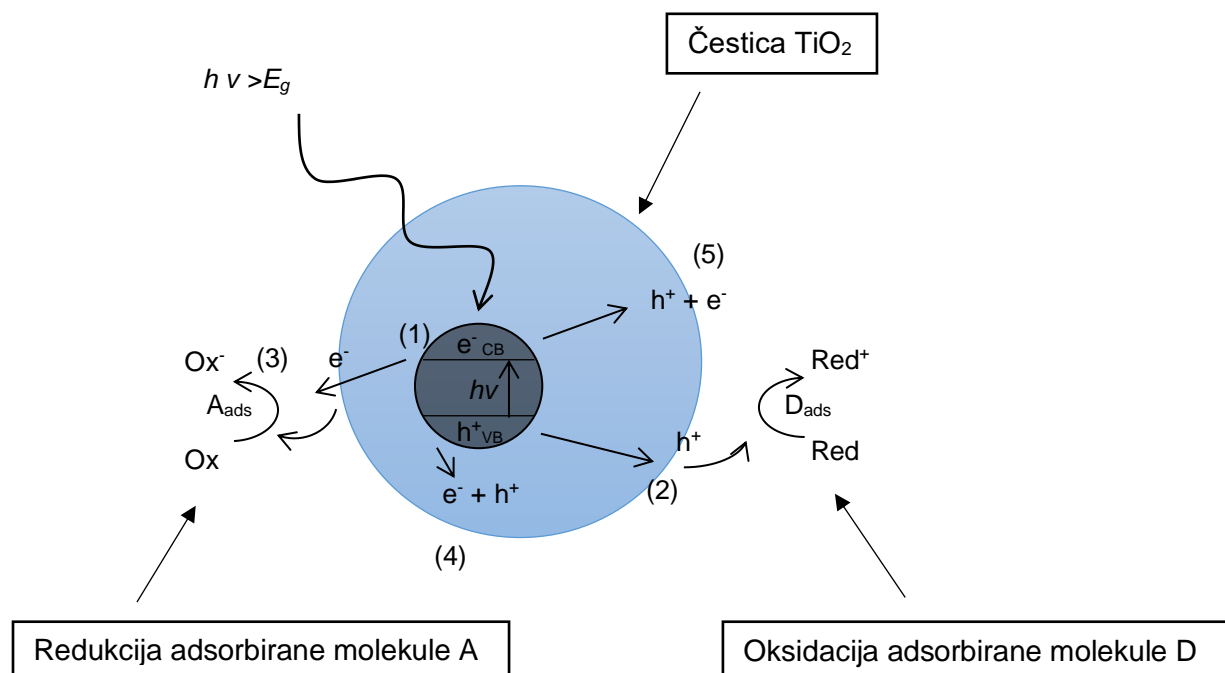
U vodljivoj vrpći se sada nalaze pobuđeni elektroni, a u valentnoj vrpći zaostale šupljine. Oni mogu reagirati s elektron-akceptorima i elektron-donorima koji su adsorbirani na površini poluvodiča.

Par elektron-šupljina može reagirati na nekoliko načina (Slika 3). Oslobađanjem topline, inducirani fotonima, šupljina ili elektron migriraju na površinu poluvodiča. Elektron reducira elektron-akceptore, a šupljina prima elektron od molekule donora koja je u procesu oksidacije.

Bez oslobađanja topline, elektron i šupljina mogu reagirati u unutrašnjosti poluvodiča i na površini poluvodiča:

- (1) - nastajanje para elektron-šupljina,
- (2) - šupljina prima elektron molekule donora koja oksidira (voda),

- (3) - elektron reducira elektron-akceptore (kisik ili voda),
- (4) - rekombinacija elektrona i šupljina u unutrašnjosti poluvodiča,
- (5) - rekombinacija elektrona i šupljina na površini poluvodiča.



Slika 3 Proces fotokatalize na  $TiO_2$  fotokatalizatoru

Hidroksilni radikali na površini  $TiO_2$  mogu nastati na 2 načina:

- reakcijom šupljine ( $h_{VB}^+$ ) i adsorbirane molekule vode ( $H_2O(ads)$ ) te
- reakcijom šupljine ( $h_{VB}^+$ ) i hidroksilnog iona ( $HO^-(ads)$ ).

Problematika ovog rada je povezana uz zrak, pa je potrebno spomenuti samo reakciju vezanu uz hidroksilni ion koja glasi (jednadžba 8):[19]



Fotokatalitički procesi organskih onečišćivala se mogu odvijati kroz dva mehanizma:

- indirektnu oksidaciju,
- direktnu oksidaciju.

Indirektna oksidacija funkcionira na način da šupljine koje su nastale djelovanjem svjetlosnog zračenja reagiraju s površinski vezanim (-OH) i adsorbiranim molekulama H<sub>2</sub>O te na taj način stvaraju radikale i kisikove skupine koje reagiraju s organskim molekulama onečišćivala. S druge strane kod direktne oksidacije, šupljine reagiraju direktno s organskim onečišćivalima te ih na taj način razgrađuju. Nastali ionski radikali na posljetku reagiraju ili sami sa sobom ili s organskim onečišćivalima koja su adsorbirana na površini [24].

### 3.2.3 Ovisnost fotokatalize o procesnim varijablama

Prilikom razgradnje onečišćivala iznimno je bitna brzina kemijske reakcije. Brzina ovisi o brojnim čimbenicima.

#### TEMPERATURA

S obzirom na namjenu provedbe fotokatalitičkih procesa u reaktorima, takvi se procesi izvode najčešće na sobnim temperaturama. Zbog male energije aktivacije, temperatura nema izravan utjecaj na brzinu kemijske reakcije, ali može utjecati na prijenos elektrona na molekule kisika [19].

#### FOTOKATALIZATOR

Kada je riječ o fotokatalizi, upravo je fotokatalizator pomoću kojeg se ona obavlja jedan od najvažnijih čimbenika provedbe. Površina katalizatora u reaktoru je vrlo važna, što je veća aktivna površina za adsorpciju time je brzina fotorazgradnje veća. Kao površina, i debljina fotokatalizatora utječe na brzinu kemijske reakcije. Deblji su slojevi podložniji procesu, no povećanjem debljine dolazi do povećanja otpora prijenosa tvari kroz fotokatalizator koje pogoduje rekombinaciji [19].

#### VLAŽNOST

Relativna vlažnost može utjecati na fotokatalitičke procese zbog toga što molekule vode sudjeluju kao produkti reakcije, kompetitivni adsorbensi i izvori hidroksilnih radikala [27].

Povećani udio vlage može rezultirati rekombinacijom parova elektron-šupljina tj. smanjenje aktivnih mjesta što prouzrokuje smanjenje učinkovitosti fotokatalitičkih procesa. Kod uvjeta male relativne vlažnosti, postoji ravnoteža između potrošnje hidroksilnih radikala reakcijom i adsorpcije vode na površini katalizatora. Kod povišenja



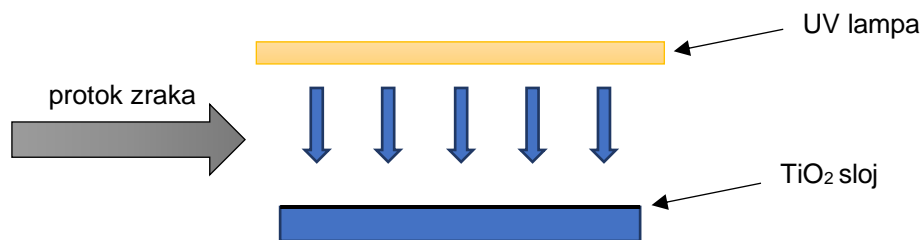
relativne vlažnosti, može doći do poremećenosti te ravnoteže zbog moguće adsorpcije molekula vode na aktivne centre koji su nužni za adsorpciju reaktanata [19].

## KONCENTRACIJA KISIKA

Kod velikih koncentracija kisika, zbog hidroksiliranja površine  $\text{TiO}_2$  koje sprječava adsorpciju reaktanata na aktivnim centrima katalizatorima, dolazi do smanjenja brzine reakcije. Provedba fotokatalitičkih procesa se zbog svoje namjene provode pri stalnim koncentracijama kisika, stoga to najčešće nije problem [19].

## ZRAČENJE

Uz sve ostale, zračenje i njegova koncentracija su također vrlo važni čimbenici za provođenje fotokatalitičkih procesa. Reakcija na površini  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora bitno ovisi o apsorpciji UV-zračenja. Za fotokatalitičku obradu onečišćivala u zraku, u zatvorenim prostorima koriste se umjetna svjetla koja imitiraju sunčevo zračenje [19].



Slika 4 prikazuje položaj UV lampi u reaktoru

Povećanjem intenziteta zračenja raste brzina kemijske reakcije. S obzirom na to da postoji više tipova reaktora, za proces fotokatalize se koriste i različite lampe kao što su lampe U-profila, klasične, cijevne halogene lampe. Osim oblika, bitan je i položaj lampe prema fotokatalizatoru. Za učinkoviti fotokatalitički proces najčešće se koriste UV-lampe u UV-A dijelu spektra s valnom duljinom između 300 i 370 nm [19].

### 3.3 Fotokatalitička razgradnja $\text{NH}_3$

U ovom radu opisan je postupak fotokatalitičke oksidacije amonijaka.  $\text{TiO}_2$  je jedan od najčešće korištenih katalizatora za proces fotokatalize. Utvrđeno je da plinovitom mješavinom  $\text{NH}_3$  i  $\text{O}_2$  u prisutnosti  $\text{TiO}_2$  dolazi do proizvodnje dušik (I) oksida ( $\text{N}_2\text{O}$ ) te površinskih  $\text{NO}_2^-$  iona. Kasnije je dokazano da se oksidacijom plinovitog amonijaka induciranim djelovanjem UV zračenja u prisutnosti  $\text{TiO}_2$  proizvodi  $\text{N}_2\text{O}$ , a da je  $\text{N}_2$  drugi

oksidacijski produkt. Potvrđeno je da su količine nastalih produkata  $N_2$  i  $N_2O$  proporcionalne intenzitetu svjetla. Slična ovisnost je također dokazana fotokatalitičkom oksidacijom izobutana [28].

U narednim stavcima predlažu se detaljniji procesi katalitičke oksidacije  $NH_3$  na  $N_2$  i  $N_2O$  koji su sukladno tome podijeljeni u dva mehanizma:[28]

Mehanizam 1:



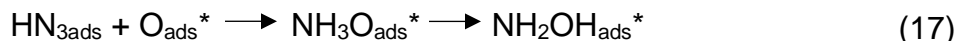
Mehanizam 2:



Proces fotokatalitičke oksidacije uključuje nastajanje para elektron-šupljina djelovanjem  $h\nu$  energije (jednadžba 7). Aktiviran, kisik na površini  $TiO_2$  katalizatora na sobnoj temperaturi disocira sa šupljinom (jednadžba 16): [28]

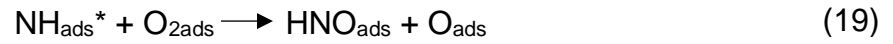


$O_{ads}^*$  je zaslužan za napad na adsorbirane molekule amonijaka i da produkt  $NH_3O_{ads}^*$  (ili njegov tautomer  $NH_2OH^*$ ) može biti aktiviran zbog dehidracijskih svojstava  $TiO_2$  kao u mehanizmu 2 [28].

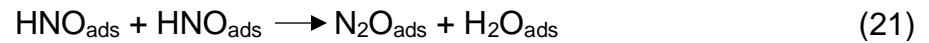
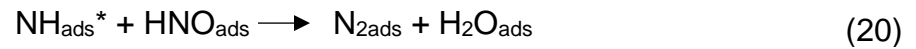


Što se tiče stvaranja HNO (mehanizam 1 i mehanizam 2), otkriveno je da je to rezultat oksidacije intermedijera koji sadrže dušik s nekim oblikom adsorbiranog molekularnog kisika, isključujući na taj način bilo koju vrstu atomskog kisika kao  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^*$  i  $O$ . Taj molekularno adsorbirani kisik je vjerojatno u neutralnom stanju pri sobnoj temperaturi, na

površini katalizatora. Pretpostavlja se da su adsorbirani  $\text{NH}^*$  radikali dovoljno aktivirani da se natječu s elektronima kako bi reagirali s njima:[28]



Prema dogovoru sa mehanizmom 2,  $\text{N}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}$  će se formirati prema sljedećim reakcijama: [28]



Na taj način prikazan je nastanak  $\text{N}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}$  fotokatalitičkim procesom amonijaka na površini  $\text{TiO}_2$  katalizatora.

## 4 MATERIJALI I METODE

### 4.1 Materijali

U ovom radu odabrano modelno onečišćivalo je amonijak (25%, p.a. Kemika). Za pojedini eksperiment pripremljeno je 250 mL radnog volumena otopine početne koncentracije  $C(0, \text{NH}_3) = 100 \text{ ppm}$  u Erlenmayerovoj tikvici (300 ml). U eksperimentima s većom koncentracijom amonijaka u ulaznoj struji zraka, početna koncentracija iznosila je  $C(0, \text{NH}_3) = 200 \text{ ppm}$ .

Fotokatalitička razgradnja onečišćivala testirala se uz pomoć dva fotokatalizatora:

- titan dioksid (AEROXIDE® P25, Evonik, Njemačka, anatas: rutil 75:25, 50-300  $\text{m}^2/\text{g}$ ) imobiliziran na mreži od staklenih vlakana (525  $\text{g}/\text{m}^2$ , Kelteks, CM 225/300)- kojeg označavamo oznakom **TiO<sub>2</sub>-GF**, te
- nanokompozit prethodno spomenutog titan dioksida i ugljikovih nanocjevčica – (multi-walled carbon nanotubes – MWCNT, vanjskog promjera 10 – 30 nm, duljina 30  $\mu\text{m}$ , Chengdu Organic Chemicals, PR Kina), imobilizirana na mreži od staklenih vlakana - oznaka **TiO<sub>2</sub>/CNT-GF**.

#### 4.1.1 Priprema fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>-GF

TiO<sub>2</sub>-GF katalizator (Slika 5) koristio se kao referentni katalizator u obliku fotokatalitičkog filma (>90% TiO<sub>2</sub>) koji je nanesen kao film na matu od staklenih vlakana. Fleksibilnost, inertnost i jednostavnost pri uklanjanju su korisne karakteristike staklenog mata koje su učinile taj materijal adekvatnim za primjenu u svrhu podloge. Također, zbog svoje velike specifične površine prikladan je kao i nosač. Prema modificiranoj sol-gel metodi iz komercijalnog katalizatora nanesen je fotokatalitički sloj.



*Slika 5 Mreža s TiO<sub>2</sub>-GF imobiliziranim fotokatalizatorom*

#### **4.1.2 Priprema fotokatalizatora TiO<sub>2</sub>/CNT-GF**

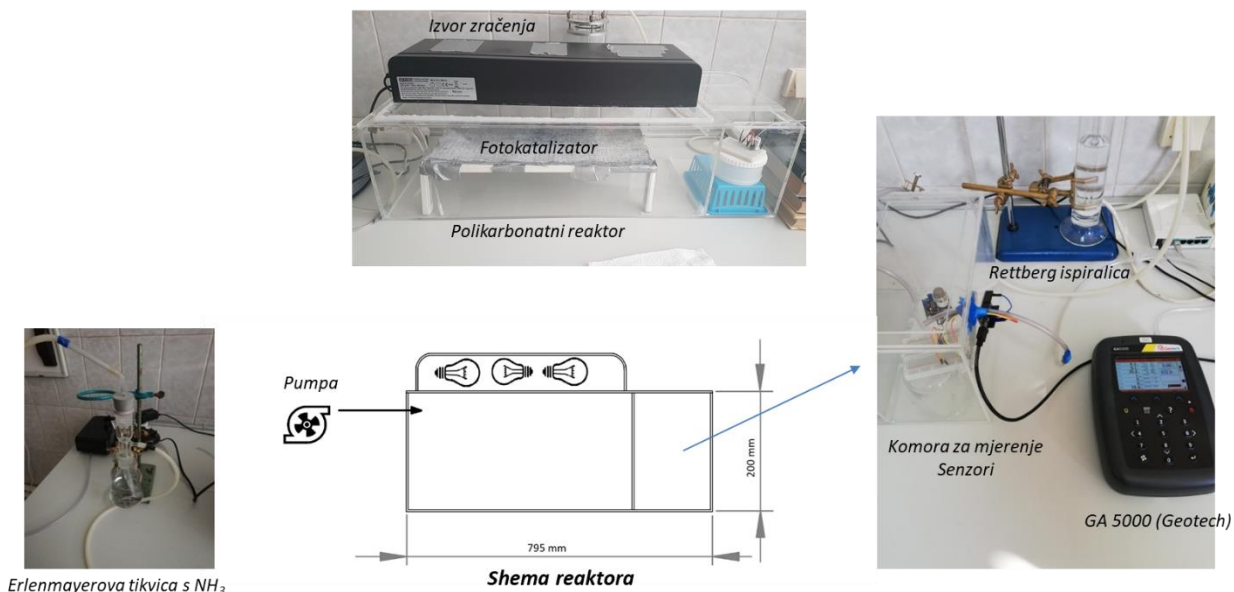
Katalizator TiO<sub>2</sub>/CNT-GF (Slika 6) je napravljen kombiniranjem TiO<sub>2</sub> s MWCNT kompozitom. Za pripremu imobiliziranog sloja pomoću sol-gel metode nanosi se TiO<sub>2</sub> i MWCNT na staklenu mrežu (CM 300/300,  $\rho = 610 \text{ g/m}^2$ ). Prethodno je staklena mreža izrezana u dimenzije reaktora u kojem će se koristiti te izvagana. Da bi se pripremila suspenzija koja se nanosi na staklenu mrežu prvo treba pomiješati TiO<sub>2</sub> i MWCNT s etanolom i destiliranom vodom (etanol : voda = 1:1) na magnetskoj miješalici. Koncentracija MWCNT u suspenziji je iznosila 10 % mase TiO<sub>2</sub>, odnosno na 4 g TiO<sub>2</sub> dodano je 0.4 g MWCNT. Da bi postigli željeni pH suspenzije (od 1,5 do 2) dodavala se octena kiselina (VWR Chemicals, Francuska) uz miješanje u trajanju od 15 minuta. Tada se morala izvršiti homogenizacija ultrazvukom u trajanju od 6 minuta u ultrazvučnoj kupelji od 120 W na frekvenciji od 40 kHz. Završetkom tog procesa dodan je tetraetoksisilan (TEOS, VWR Chemical, SAD) te je suspenzija miješana na temperaturi od 50° C u trajanju od 60 minuta. Tu završava proces pripreme suspenzije i može se započeti s procesom nanošenja na staklenu mrežu. U suspenziju se uroni staklena mreža te se izvadi i osuši u sušioniku na 70° C u trajanju od 30 minuta. Isti se postupak ponovi još 4 puta. Nakon toga se staklena mreža ostavi na zraku 7 dana te se ispere destiliranom vodom, osuši i izvaži da bi se odredila masa nanesenog sloja.



*Slika 6 Mreža s  $TiO_2/CNT-GF$  imobiliziranim fotokatalizatorom*

#### **4.2 Fotokatalitički zračni tunel (eng. *photocatalytic wind tunnel – PWT*)**

PWT ili fotokatalitički zračni tunel (Slika 7) korišten u ovom radu izrađen je od polikarbonatnog materijala dimenzija 795 x 200 x 250mm te je zamišljen kao modularan sustav s komorom kao jezgrom u kojoj se provodi fotokatalitička razgradnja onečišćivala. Komora je podijeljena na dva dijela (reakcijska i mjerna komora) s pregradom koja na sebi ima 3 proreza za usmjerenu ventilaciju. U većoj komori, na visini od 10 cm od dna reakcijske komore, smješten je fotokatalizator na kojem se odvijala razgradnja onečišćivala. Na prvi ulaz u reakcijsku komoru upuhivao se zrak zasićen amonijakom, dok je drugi ulaz služio za mjerenje koncentracije amonijaka u reakcijskoj komori. U drugoj, manjoj mjernoj komori, postavljen je senzor za mjerenje temperature i vlage. Iz mjerne komore također vode dva izlaza, jedan za mjerenje koncentracije, dok drugi za odvođenje suviška plina na Rettberg ispiralicu plinova. Na panelu su 3 izvora zračenja tj. kompaktne fluorescentne žarulje s E27 grlom koje emitiraju puni spektar s različitim UVB intenzitetima (od 0,3 mW/cm<sup>2</sup> do 4,7 mW/cm<sup>2</sup>).



Slika 7 Prikaz sheme i realnih dijelova (fotografije) PWT-a

### 4.3 Metodologija provedbe eksperimenata

Pomoću zračne pumpe (Fluval Q2, HAGEN, protoka od  $240 \text{ L min}^{-1}$ , odnosno brzine strujanja zraka od najviše  $3,4 \text{ m s}^{-1}$ ) zrak se upuhuje u Erlenmayerovu tikvicu s  $250 \text{ ml NH}_3 \text{ (aq.)}$  s  $C(0, \text{NH}_3) = 100 \text{ ppm}$ . Isparavanje amonijaka usmjereno je prema reakcijskoj komori u koju je smješten fotokatalizator te se odvijaju procesi fotokatalitičke razgradnje. Nastali produkti struje prema mjernoj komori dok se višak nastalih produkata odvodi na Rettbergovu ispiralicu plinova. Kako bi se utvrdila koncentracija amonijaka u komori nakon upuhivanja zraka u  $\text{NH}_3(\text{aq})$  provedeni su eksperimenti isparavanja amonijaka bez i s prisutnim UV zračenjem. Drugi dio eksperimenata proveden je s  $\text{TiO}_2\text{-GF}$  i  $\text{TiO}_2/\text{CNT-GF}$  u mraku (adsorpcijski postupak) i pod zračenjem (fotokatalitička oksidacija). Eksperimenti su izvedeni u grupama po tri istovjetna eksperimenta kako bi se odbacila moguća eksperimentalna pogreška.

Eksperiment je trajao 240 minuta s uzorkovanjem u intervalima od 5 minuta na tri mjerna mjesta, unutar reakcijske komore (ulaz), u mjernoj komori (izlaz br.1) i prije ispiralice plinova (izlaz br.2), odnosno 15 minuta za sva 3 mjerna mjesta.

## 4.4 Mjerne tehnike

### 4.4.1 Arduino

Za mjerenje temperature i relativne vlage u PWT-u korištena je tzv. jednostavna mjerna platforma koja se sastojala od:

- senzora za temperaturu i relativnu vlagu - DHT22,
- eksperimentalne pločice,
- Croduino Basic2 s USB kabelom,
- kablčića za povezivanje senzora s eksperimentalnom pločicom i Croduino Basic2 platformom ,
- stolnog računala s Windows 10 Education operativnim sustavom,
- Arduino 1.8.13 softver otvorenog koda.

DHT22 je precizan i brz 5-voltni senzor za mjerenje relativne vlage u rasponu od 1-100% s preciznošću od  $\pm 2$  % i temperature okolnog zraka u rasponu od -40 do 80 °C s preciznošću od  $\pm 0,5$  °C i intervalom očitavanja rezultata od 2 sekunde. Senzor je prethodno zagrijan na radnu temperaturu prije početka rada kao što je navedeno u tehničkim uputama za rad sa senzorom [29]. Croduino Basic2 je standardna hrvatska inačica Arduino pločice s mikrokontrolerom AtmelAtmega 328 s 22 i/o pina. Kompatibilna je s Arduino (Nano) inačicom. Za USB komunikaciju koristi se kabel CP2102 USB to UART bridge [30]. Za očitavanje rezultata korišten je Arduino 1.8.13 softver i odgovarajući otvoreni kod za senzor DHT22 koji se preuzeo iz biblioteke Arduino otvorenih kodova. Navedenim kodom se temeljem podataka proizvođača senzora električni signal prevodi u traženi rezultat [31].

### 4.4.2 Geotech

Pomoću uređaja GA5000 (Geotech) određene su koncentracije plinova. Uređaj je dizajniran za mjerenje odlagališnih plinova. Mogućnost mjerenja 6 različitih plinova (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> u postocima (%) te NH<sub>3</sub>, CO i H<sub>2</sub>S u ppm) s preciznošću od  $\pm 10$ % za koncentracije do 1000ppm glede amonijaka. Izvor onečišćenog zraka je potrebno spojiti s utorima na instrumentu za mjerenje prije početka samog mjerenja. Kako bi uređaj bio spreman za mjerenje potrebno je postaviti zadane uvjete tlaka i temperature. Mjerenje traje 90 sekundi te započinje usisom zraka. Time uređaj mjeri koncentraciju plinova, protok i tlak usisnog zraka. Uređaj je korišten radi detekcije koncentracije amonijaka.



#### 4.4.3 Indikatori za brzinsko određivanje kvalitete vode

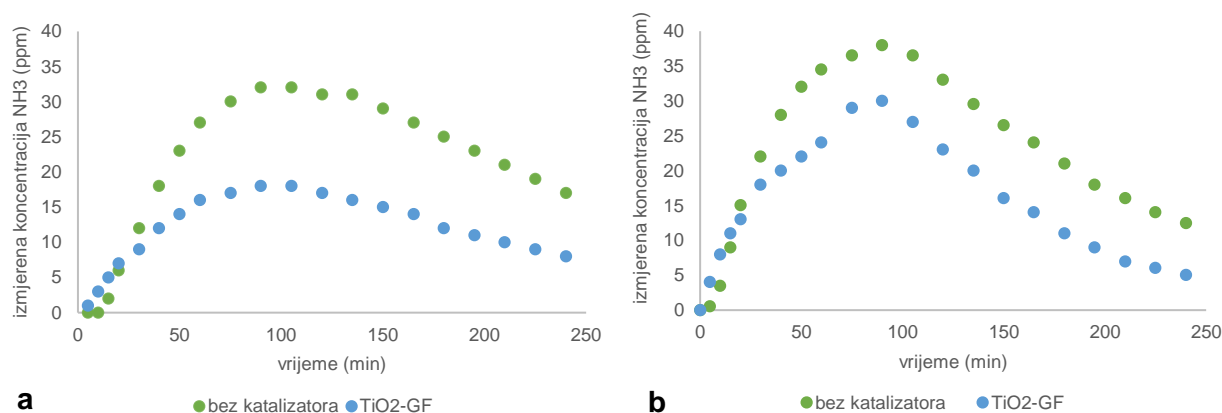
Kako bi se testiralo odvija li se fotokatalitička razgradnja u smjeru nastajanja dušikovih oksida, korištene su trakice za brzinsko određivanje prisutnosti nitrita i nitrata u vodi ispiralice za plinove nakon provedenog eksperimenta. Poradi toga za svaki eksperiment mijenjala se voda unutar ispiralice za plinove. Korišten je set za određivanje prisutnosti amonijaka u vodama akvarija (King British Test Strips 6 In 1 For AquariumsAndPonds) koje nude mogućnost utvrđivanja prisutnosti  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ , tvrdoće, pH te nitrita i nitrata.

U eksperimentima nisu utvrđene povišene vrijednosti nitrata i nitrita u odnosu na destiliranu vodu u ispiralici prije provedbe eksperimenata.

## 5 REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1 Preliminarni rezultati

Za utvrđivanje uspješnosti fotokatalitičke oksidacije amonijaka u PWT reaktoru, provedeni su eksperimenti mjerenja promjene koncentracije  $\text{NH}_3$  u ovisnosti o vremenu. Kao fotokatalizatori su korišteni  $\text{TiO}_2$ -GF (Slika 8) i  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ -GF (Slika 9). Uspoređeni su rezultati sa i bez djelovanja navedenih katalizatora kroz 240 minuta u uvjetima sa i bez simuliranog sunčeva zračenja.

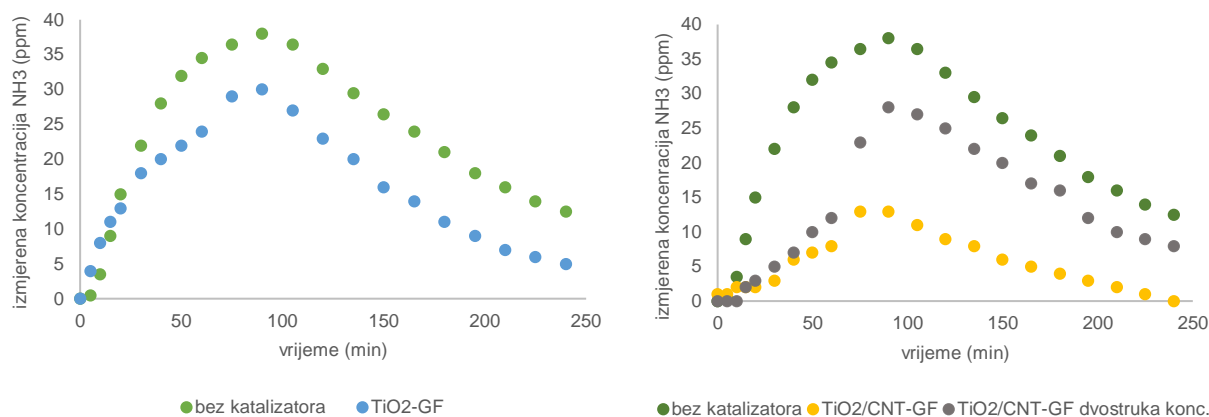


Slika 8 Promjena koncentracije amonijaka u vremenu u PWT-u sa i bez katalizatora u uvjetima bez (u mraku) (a) i sa zračenjem- nakon 60. minute procesa (b)

Na slici 8(a) uočava se kako uslijed upuhivanja zraka zasićenog s amonijakom dolazi do povećanja koncentracije amonijaka u PWT-u što je i očekivano. Maksimalna koncentracija u PWT zabilježena je tijekom 90 minute (između 30 - 45 ppm, bez katalizatora; između 15 - 20 ppm sa katalizatorom) nakon čega se uočava pad koncentracije amonijaka uslijed smanjenja koncentracije amonijaka u Erlenmayerovoj tikvici. Kada se u PWT komori nalazio fotokatalizator, uočena je manja razina koncentracije amonijaka što upućuje na adsorpciju amonijaka na  $\text{TiO}_2$ .

Isti trend primijećen je i u uvjetima kad je prisutno UV zračenje (slika 8(b)), s tim da je uočljivo kako je razlika u koncentracijama amonijaka sa i bez katalizatora nešto manja. U prvih 60 minuta ostvaruje se strujanje amonijaka u mraku kako bi se postigla adsorpcijska

ravnoteža molekula amonijaka na površini katalizatora, nakon čega počinje primjena simuliranog sunčeva zračenja (paljenje lampi) koja dovodi do naglog porasta koncentracije  $\text{NH}_3$  nakon 60. minute. Taj porast pripisujemo isparavanju, odnosno desorpciji molekula amonijaka s površine uslijed djelovanja fotona na  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator.



*Slika 9 Usporedba djelovanja  $\text{TiO}_2$ -GF i  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ -GF fotokatalizatora tijekom procesa solarne fotokatalize*

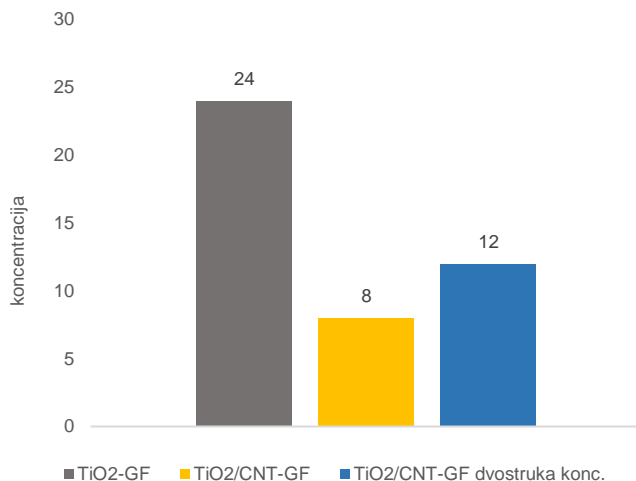
U sustavu sa istim uvjetima dokazane su vrlo različite vrijednosti djelovanja  $\text{TiO}_2$ -GF prema  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ -GF fotokatalizatora.

Izmjerene koncentracije amonijaka tijekom eksperimenta u kojima je korišten  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ -GF bile su izrazito niske kada je korištena uobičajena početna koncentracija amonijaka u ulaznoj komori. Stoga je proveden set eksperimenata s dvostruko većom koncentracijom amonijaka,  $C(0, \text{NH}_3) = 200 \text{ ppm}$ . Drugi set eksperimenata je dao prihvatljive rezultate, usporedive s izmjerenim vrijednostima tijekom eksperimenata u kojima je korišten  $\text{TiO}_2$ -GF.

Iz navedenog se može zaključiti kako je adsorpcija amonijaka puno veća na  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  nego na čisti  $\text{TiO}_2$ . CNT u strukturi katalizatora doprinosi povećanju specifične aktivne površine katalizatora, te samim time i povećanju aktivnih mjesta na površini. Drugo je objašnjenje visoka reaktivnost ugljikovih nanocijevi, tj. afinitet prema stvaranju kemijskih veza (-NH, -OH i sl.) s adsorbiranim tvarima na površini.

Na Slici 10 je prikazana usporedba izmjerenih koncentracija  $\text{NH}_3$  na izlazu iz PWT-a nakon 60. minute procesa, odnosno netom prije paljenja lampi. U tom trenutku pretpostavljena je adsorpcijska ravnoteža amonijak-katalizator. Iz dobivenih vrijednosti se jasno vidi utjecaj CNT na adsorpcijski kapacitet katalizatora; iz dvostruko zasićenije

struje zraka postignuta je dvostruko veća adsorpcija  $\text{NH}_3$  na površini nego u slučaju čistog  $\text{TiO}_2$ .



*Slika 10 Izmjerene vrijednosti koncentracije  $\text{NH}_3$  u mjernoj komori u 60. minuti procesa u različitim eksperimentima; usporedba učinkovitosti adsorpcije amonijaka na  $\text{TiO}_2\text{-GF}$  i  $\text{TiO}_2\text{/CNT-GF}$*

## 5.2 Procjena kinetičkih parametra

### 5.2.1 Model fotokatalitičke razgradnje amonijaka

Kao što je već spomenuto, za provedbu rada korišten je fotokatalitički zračni tunel PWT. PWT je pretpostavljen kao ekvivalent idealnog protočnog cijevnog reaktora, unatoč pravokutnom poprečnom presjeku. U takvom sustavu, koncentracija onečišćujućih tvari se može smatrati konstantnom iz razloga što je katalizator postavljen na položaj zamišljene putanje struje zraka.

U prvom koraku je definirana ravnoteža mase kao (jednadžba 22):

$$F_0 = F + S - R \quad (22)$$

Gdje je  $F_0$  ulazni molarni protok,  $F$  označuje izlazni protok, a  $S$  predstavlja izlaz u ispiralicu.  $R$  označuje nestanak kod kemijske reakcije.

U radu je korišten model aksijalne disperzije[32], čija je primjena objašnjena u nedavnoj publikaciji[33]. Usljed molekularne difuzije dolazi do nejednolike raspodjele koncentracije onečišćivala u sustavu, te se upravo model aksijalne disperzije primjenjuje za raspršeni protok u idealnom cijevnom reaktoru, PFR (eng. *plug flow reactor*). Kod tipičnog PFR-a, koncentracija se mijenja u aksijalnom smjeru. Prilikom fotokatalitičke reakcije koja se odvija u ozračenom reakcijskom prostoru, razvija se gradijent koncentracije, a odvijat će se i difuzija u aksijalnom smjeru. S obzirom da se radijalno strujanje može zanemariti uzimajući u obzir koncept vrtložne difuzivnosti, jednadžba kontinuiteta amonijaka će biti (jednadžba 23):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = \hat{D} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (23)$$

S obzirom na hidrodinamiku i kinetiku, iz navedene jednadžbe 23 dobiva se jednadžba 24:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \bar{u}_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = \hat{D} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (-r_i) \quad (24)$$

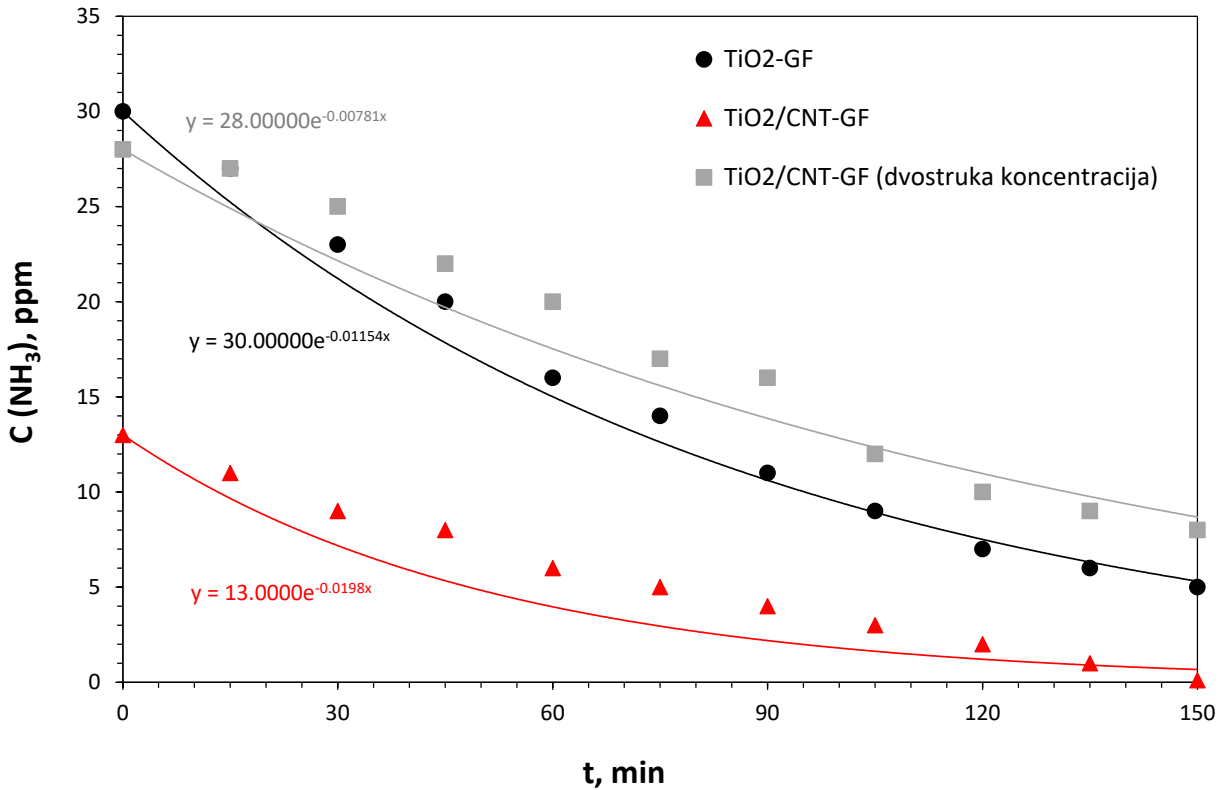
Gdje je  $i = \text{NH}_3$ ,  $\hat{D}$  je koeficijent disperzije u reakcijskom prostoru ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ), a  $\bar{u}_z$  je prosječna brzina kretanja zraka u aksijalnom smjeru ( $\text{cm min}^{-1}$ ). Član  $r_i$  predstavlja brzinu reakcije. Pod pretpostavkom brzine reakcije prvog reda oksidacije amonijaka, analitičko rješenje za jednadžbu (22) je [34]:

$$\frac{C_i}{C_{0i}} = \frac{4ae^{\left(\frac{1\bar{u}_zL}{2\hat{D}}\right)}}{(1+a)^2 e^{\left(\frac{a\bar{u}_zL}{2\hat{D}}\right)} - (1-a)^2 e^{\left(-\frac{a\bar{u}_zL}{2\hat{D}}\right)}} \quad (25)$$

gdje je:

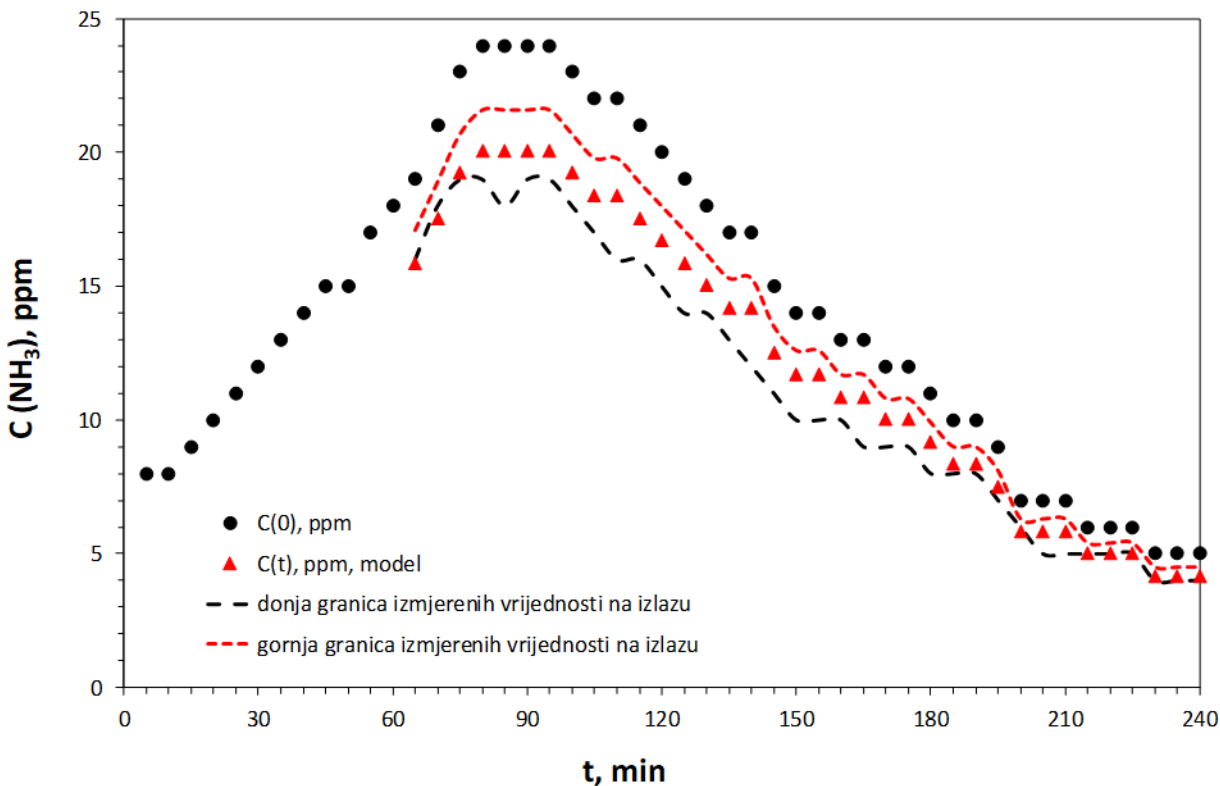
$$a = \sqrt{1 + 4k\tau \frac{\hat{D}}{\bar{u}_zL}} \quad (26)$$

Kao duljina reaktora se koristi oznaka  $L$ , a  $k$  označuje konstantu brzine reakcije prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ ) koju dobivamo rješavanjem jednadžbe (25). U ovom radu je pretpostavljeno da navedena konstanta brzine reakcije odgovara eksperimentalno određenim konstantama brzine reakcije. Kinetika razgradnje amonijaka prikazana je na slici 11.



Slika 11 Kinetika fotokatalitičke razgradnje amonijaka u različitim eksperimentima; razgradnja amonijaka početne koncentracije  $C(0, \text{NH}_3) = 100 \text{ ppm}$  na  $\text{TiO}_2\text{-GF}$  i  $\text{TiO}_2\text{/CNT-GF}$  i dvostruke koncentracije  $C(0, \text{NH}_3) = 200 \text{ ppm}$  na  $\text{TiO}_2\text{/CNT-GF}$  u osvjetljenom PWT-u

Iz prikazanog grafa se vidi kako u slučaju oba katalizatora kinetika razgradnje prati kinetiku prvog reda, te se konstanta brzine reakcije ( $k, \text{min}^{-1}$ ) može odrediti iz izraza  $C(t) = C(0) \exp^{-kt}$ . Uvođenjem dobivenih konstanti u jednadžbu (25) uz vrijeme zadržavanja u reaktoru  $\tau = 15 \text{ min}$ , dobiveno je poklapanje eksperimentalnih vrijednosti i modela (slika 12).



Slika 12 Usporedba izmjerenih vrijednosti koncentracije amonijaka i modelom dobivenih vrijednosti tijekom fotokatalitičke razgradnje amonijaka na osvijetljenom TiO<sub>2</sub>-GF.

U drugom koraku, u model su uključeni fenomeni koji utječu na brzinu razgradnje amonijaka. Budući da se fotokatalitički proces odvija u dva koraka: a) prijenos mase i b) kemijska reakcija, ukupna brzina oksidacije amonijaka je sastavljena od konstante prijenosa mase ( $k_m$ , cm min<sup>-1</sup>) i konstante brzine fotokatalitičke reakcije ( $k_p$ , min<sup>-1</sup>) koje su kao otpori zapisane [35]:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_p} + \frac{1}{k_m} + \dots \quad (27)$$

Gdje se prijenos mase odvija u ograničenom prostoru proporcionalnom veličini katalizatora, polovicom debljine fotokatalitičkog sloja[36]. Prikazujući prividnu konstantu brzine koja se može uvesti u jednadžbu (26), učinak kemijske reakcije i prijenos mase je prikazan [37]:

$$k' = \frac{k'_p k_m a_s}{k'_p + k_m a_s} \quad (28)$$

Površina po jedinici mase katalizatora je označena  $a_s$  ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ). Prividna brzina  $k'$  i  $k'_p$  se izražavaju u  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ . Član  $k_m$  odnosi se na konstantu prijenosa tvari koja se određuje putem više bezdimenzijskih značajki.

U jednadžbi (29) dana je empirijska korelacija za određivanje Sherwoodovog broja ( $Sh$ ) uzimajući u obzir duljinu reaktora  $L$ :

$$Sh = 0.664 Sc^{0.33} Re_L^{0.5} \quad (29)$$

Gdje je Reynoldsov broj dobiven preko duljine  $L$ ,  $Re_L = Lu_z / \nu$ , dok se konstanta prijenosa tvari odnosi na Sherwoodov broj kao  $k_m = Sh \hat{D} / L$ .  $Sc$  predstavlja Schmidtovu značajku koja se izračunava putem izraza:  $Sc = \eta / \hat{D}$ . Član  $\eta$  predstavlja kinematičku viskoznost zraka onečišćenog amonijakom.

Nadalje, za izračun stvarne konstante fotokatalitičke reakcije na površini  $\text{TiO}_2$ , neovisne o promjenama razine zračenja i protoku fotona, koristi se izraz:

$$k'_p = k_{p,int} [(\mu I_0)_{UVB}^{0.5} + (\mu I_0)_{UVA}^{0.5}] \quad (30)$$

Gdje  $k_{p,int}$  označava konstantu stvarne brzine fotokatalitičke oksidacije određenih onečišćivala ( $\text{cm}^{4.5} \text{mW}^{-0.5} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $I_0$  protok fotona duž cijele površine u reakcijskom prostoru ( $\text{mW cm}^{-2}$ ).  $\mu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) je apsorpcijski koeficijent prosječan za spektar slučajnih zračenja odvojeno u UVA i UVB, a 0,5 je redoslijed reakcije u odnosu na apsorpciju zračenja u dobro ozračenim sustavima. Apсорpcijski koeficijent u UVB je aproksimiran korištenjem sljedeće jednadžbe:

$$\mu_{UVB} = \mu_{UVA} \frac{\kappa_{UVB}^*}{\kappa_{UVA}^*} \quad (31)$$

Gdje je  $\kappa^*$  specifičan apsorpcijski koeficijent za  $\text{TiO}_2$ . Iako se primjenjivalo umjetno sunčevo zračenje, izraz zračenja u kinetičkoj jednadžbi (30) sastoji se samo od apsorpcije u UVA i UVB području.

U slučaju fotokatalizatora s ugljikovim nanocjevčicama ( $\text{TiO}_2/\text{CNT-GF}$ ), treba uzeti u obzir i apsorpciju zračenja u vidljivom dijelu spektra, te se u jednadžbu (30) uvodi član  $P_{vis}$ , koji označava brzinu apsorpcije fotona u ukupnom vidljivom dijelu spektra:



$$k'_p = k_{p,int} [(\mu I_0)_{UVB}^{0.5} + (\mu I_0)_{UVA}^{0.5} + P_{vis}^{0.5}] \quad (32)$$

Tablica 1 Prikaz svih parametara korištenih u izradi modela razgradnje amonijaka i dobivene vrijednosti traženih konstanti

parametar	fotokatalizator	
	TiO <sub>2</sub> -GF	TiO <sub>2</sub> /CNT-GF
$k, \text{min}^{-1}$	0,01195	0,01979 0,00781*
$Re$	19,2	
$Sc$	$3,13 \times 10^7$	
$Sh$	865,2	
$k_{m,NH_3}, \text{cm min}^{-1}$	2,596	
$k_{p,int,NH_3} \times 10^5, \text{cm}^{4.5} \text{mW}^{-0.5} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$	$3,04 \pm 0,01$	$3,04 \pm 0,03$ $1,09 \pm 0,01^*$
$\hat{D}_{NH_3}, \text{cm}^2 \text{min}^{-1**}$	0,108	
$\tau_{min}$	15	
$u_z, \text{cm s}^{-1}$	$3,2 \pm 0,2$	
$\nu, \text{cm}^2 \text{min}^{-1}$	9,38	
$\mu_{UVA}, \text{cm}^{-1***}$	$4,95 \times 10^4$	
$\mu_{UVB}, \text{cm}^{-1}$	$1,33 \times 10^5$	
$P_{vis}, \text{mWcm}^{-3}$	0	$3,5 \times 10^5$
$I_0, \text{mW cm}^{-2}$ (mjereno radiometrom na površini fotokatalizatora)	$I_{0,UVA} = 2,45$ $I_{0,UVB} = 1,35$	

\*Vrijednost konstante pri 2 puta većoj koncentraciji amonijaka u zraku

\*\*Koeficijent disperzije preuzet iz tabličnih podataka koeficijenta difuzije  $D_{12}$  za NH<sub>3</sub> u zraku pri 25° C [38], [39]

\*\*\* preuzeto iz[33]

Iz dobivenih vrijednosti vidi se da stvarna konstanta brzine fotokatalitičke razgradnje amonijaka iznosi  $3,04 \times 10^{-5} \text{ cm}^{4.5} \text{ mW}^{-0.5} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Dobivena konstanta je primjenjiva kao stvarna nepromjenjiva vrijednost u identičnim procesnim uvjetima. U ovom radu je tijekom provedbe eksperimenata vlaga u zraku održavana u rasponu od 62 do 75 % RH, te zrak nije bio zasićen drugim plinovima ni parama. U nedavno objavljenom radu [33] gdje je vlaga iznosila visokih > 65 % RH, pokazano je da je konstanta čak 100 puta veća, što ukazuje na ključnu ulogu adsorbiranih molekula vode na površini katalizatora u ciklusu stvaranja hidroksilnih radikala koji su odgovorni za oksidaciju onečišćivala. U eksperimentima s većom koncentracijom amonijaka, konstanta brzine reakcije je manja otprilike 3 puta. Obzirom da se u preliminarnim eksperimentima utvrdila izrazita sklonost adsorpciji molekula amonijaka na površinu  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  u odnosu na čisti  $\text{TiO}_2$ , možemo zaključiti kako višak molekula amonijaka na površini fotokatalizatora uzrokuje kompetitivnu adsorpciju, te zauzima slobodna mjesta na koja bi se inače adsorbirale molekule vode. Na taj način, smanjena je generacija OH radikala, a samim time i konverzija  $\text{NH}_3$  u  $\text{N}_2$ .

## 6 ZAKLJUČAK

Titan dioksid jedan je od najčešće primjenjivanih i istraživanih fotokatalizatora zbog svojih povoljnih karakteristika. No, budući da je fotokatalitički aktivan isključivo u UV spektru zračenja, poradi poboljšanja fotokatalitičke razgradnje navedeni fotokatalizator podvrgnut je modifikacijama kako bi se omogućila fotokatalitička razgradnja onečišćivala i u vidljivom dijelu sunčeva zračenja. S tim ciljem, titan dioksid modificiran je s ugljikovim nanocijevicama ( $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ ). Dokazana je postavljena hipoteza o većoj učinkovitosti nanokompozita na simuliranom sunčevom zračenju, te je dodatno utvrđeno kako u slučaju kad je ciljano onečišćivalo amonijak, postiže se izrazito povećanje adsorpcije amonijaka na površini nanokompozita u odnosu na referentni  $\text{TiO}_2\text{-GF}$  fotokatalizator.

Na temelju razvijenog matematičkog modela procesa, procijenjeni su kinetički parametri razgradnje amonijaka primjenom modela aksijalne disperzije te su u model uključeni i fenomeni koji utječu na brzinu razgradnje amonijaka: brzina reakcije neovisna o intenzitetu primijenjenog zračenja, brzina apsorpcije fotona zračenja određenih valnih duljina i fenomeni prijenosa tvari. Razvijeni model potvrđuje postavljenu hipotezu, te je dobivena stvarna (intrinzična) konstanta brzine fotokatalitičke razgradnje amonijaka od  $3,04 \times 10^{-5} \text{ cm}^{4.5} \text{ mW}^{-0.5} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Navedena konstanta je primjenjiva kao stvarna nepromjenjiva vrijednost pri utvrđenim procesnim uvjetima, te predstavlja temelj za ocjenu učinkovitosti novih modificiranih katalizatora u procesima solarne fotokatalize u geometrijski sličnim, ali i različitim sustavima.

## 7 ZAHVALA

Ovaj rad proveden je u sklopu projekta „Otpad & Sunce u službi fotokatalitičke razgradnje Mikroonečišćivala u vodama (OS-MI)“, KK.01.1.1.04.0006 financiranom iz Europskog fonda za regionalni razvoj.

Katalizatori su proizvedeni u suradnji s Metalurškim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu, na čemu se zahvaljujemo izv. prof. Ivanu Brnardiću i asistentu Igoru Jajčinoviću.

Posebno se zahvaljujemo mentorici doc.dr.sc. Ivani Grčić na svim pruženim savjetima i pomoći pri izradi i pisanju ovog rada. Također se zahvaljujemo na pruženoj prilici da izradimo ovaj rad. Bez Vas ovo ne bi bilo moguće.

Najveću i izrazitu zahvalnost dugujemo asistentici Luciji Radetić mag.ing.geoling. koja nam je pružila veliku pomoć u laboratoriju te nam je svojim iskustvom i znanjem pomogla kako na znanstvenom tako i na stručnom planu u izradi i oblikovanju konačnog sadržaja rada. Također se želimo zahvaliti na Vašoj konstantnoj dostupnosti i spremnosti da nam pomognete i usmjerite nas na „pravi put“.

Željeli bismo još ubaciti dodatne zahvale mentorici doc.dr.sc. Ivani Grčić i asistentici Luciji Radetić mag.ing.geoling. na konstantnoj podršci i pomoći u radu tijekom epidemije koja nas je sve potresla te smo jedan veliki dio rada morali raditi preko „Zoom“ platforme od kuće. Tako da zahvaljujemo se na Vašem izdvojenom vremenu i motiviranju da dovršimo i predamo ovaj rad. Bez Vas ovo ne bi bilo ostvarivo.

## 8 LITERATURA

- [1] “Ammonia | Air Pollution Information System.” [http://www.apis.ac.uk/overview/pollutants/overview\\_nh3.htm?fbclid=IwAR3iKOBHbMBydOSHwvoTAKImM6vqHzpBLKpvznKnPW1QdeuB9n7UDvfMgA8](http://www.apis.ac.uk/overview/pollutants/overview_nh3.htm?fbclid=IwAR3iKOBHbMBydOSHwvoTAKImM6vqHzpBLKpvznKnPW1QdeuB9n7UDvfMgA8) (accessed Aug. 05, 2020).
- [2] “The Facts About Ammonia.” [https://www.health.ny.gov/environmental/emergency/chemical\\_terrorism/ammonia\\_general.htm](https://www.health.ny.gov/environmental/emergency/chemical_terrorism/ammonia_general.htm) (accessed Aug. 05, 2020).
- [3] M. H. Y. and M. S. R. Thomas Brinkmann, Mr Germán Giner Santonja and This, “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector,” 2016. doi: 10.2791/37535.
- [4] A. O. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, “Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications,” *Catalysts*, vol. 3, no. 1. MDPI AG, pp. 189–218, Mar. 04, 2013, doi: 10.3390/catal3010189.
- [5] N. Herceg, *Okoliš i održivi razvoj*. Zagreb: SYNOPSIS d.o.o., 2013.
- [6] “Onečišćenje zraka — Europska agencija za okoliš.” [https://www.eea.europa.eu/hr/themes/air/intro?fbclid=IwAR1nYe\\_lapCCzoZg4vrMRQlmtw8s2KTnW3t1hLEDN-EBiHR1c\\_2oduqPV0E](https://www.eea.europa.eu/hr/themes/air/intro?fbclid=IwAR1nYe_lapCCzoZg4vrMRQlmtw8s2KTnW3t1hLEDN-EBiHR1c_2oduqPV0E) (accessed Jul. 28, 2020).
- [7] “Data and statistics,” Aug. 2020, Accessed: Aug. 22, 2020. [Online]. Available: <https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/data-and-statistics>.
- [8] S. Guthrie, F. Dunkerley, H. Tabaqchali, A. Harshfield, B. Ioppolo, and C. Manville, “Impact of ammonia emissions from agriculture on biodiversity: An evidence synthesis,” *Impact Ammon. Emiss. from Agric. Biodivers. An Evid. Synth.*, 2018, doi: 10.7249/rr2695.
- [9] “Emissions of the main air pollutants in Europe — European Environment Agency.” <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/main-anthropogenic-air-pollutant-emissions/assessment-6> (accessed Aug. 17, 2020).
- [10] D. Eu and E. Parlamentarna, “(Tekst značajan za EGP),” 2020.
- [11] “Odluka o donošenju Programa kontrole onečišćenja zraka za razdoblje od 2020. do 2029. godine.” [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019\\_09\\_90\\_1786.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_09_90_1786.html) (accessed Aug. 18, 2020).
- [12] C. Ambelas Skjøth, O. Hertel, S. Gyldenkerne, and T. Ellermann, “Implementing a dynamical ammonia emission parameterization in the large-scale air pollution model ACDEP,” *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 109, no. 6, pp. 1–13, 2004, doi: 10.1029/2003jd003895.
- [13] “Air pollutant emissions data viewer (Gothenburg Protocol, LRTAP Convention) 1990-2018 — European Environment Agency.” <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-pollutant-emissions-data-viewer-3> (accessed Aug. 17, 2020).
- [14] F. Needs, “Atmospheric Ammonia : Sources and Fate A Review of Ongoing Federal

- Research and,” no. June, 2000.
- [15] E. Radetić, L. Radetić, I. Melnjak, and I. Grčić, “Fotokatalitička oksidacija tragova herbicida u zraku,” *Environ. Eng. - Inženjerstvo okoliša*, vol. 5, no. 1–2, pp. 17–25, 2018.
- [16] V. Parmon, A. V. Emeline, and N. Serpone, “GLOSSARY OF TERMS IN PHOTOCATALYSIS AND RADIOCATALYSIS \* {A Preliminary Version of IUPAC’s Project # 2001-036-1},” 2002.
- [17] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, and J. Lei, *Photocatalysis Fundamentals, Materials and applications*, vol. 100. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2018, 2018.
- [18] K. J. Balkus, “Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis,” in *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis by Nanoparticles*, Elsevier Inc., 2013, pp. 213–244.
- [19] F. Jović and V. Tomašić, “Heterogena fotokataliza: Osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka,” *Kem. u Ind. Chem. Chem. Eng.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 387–403, 2011.
- [20] M. Xu, J. Yang, C. Sun, L. Liu, Y. Cui, and B. Liang, “Performance enhancement strategies of bi-based photocatalysts: A review on recent progress,” *Chem. Eng. J.*, vol. 389, no. February, p. 124402, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124402.
- [21] I. J. Anj, U. G. Akpan, M. A. Olutoye, and B. H. Hameed, “Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO<sub>2</sub>- and ZnO-based photocatalysts: Recent development,” *J. Clean. Prod.*, vol. 205, pp. 930–954, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.08.189.
- [22] C. Prasad *et al.*, “An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications,” *J. Mol. Liq.*, vol. 297, p. 111826, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111826.
- [23] T. Čavrak, “SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET.”
- [24] “titanatnih nanostruktura,” 2020.
- [25] N. R. Khalid, A. Majid, M. B. Tahir, N. A. Niaz, and S. Khalid, “Carbonaceous-TiO<sub>2</sub> nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 17. Elsevier Ltd, pp. 14552–14571, Dec. 01, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.143.
- [26] I. Fillipovic, *opća-i-anorganska-kemija Lipanovic-Filipovic*. 1995.
- [27] M. Addamo *et al.*, “The role of water in the photocatalytic degradation of acetonitrile and toluene in gas-solid and liquid-solid regimes,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2006, no. February, 2006, doi: 10.1155/IJP/2006/39182.
- [28] H. Mozzanega, J.-M. Herrmann, and P. Pichat, “NH<sub>3</sub> Oxidation over UV-Irradiated TiO<sub>2</sub> at Room Temperature,” *J. Phys. Chem.*, vol. 83, no. 17, pp. 2251–2255, 1979.
- [29] “DHT22 senzor temperature i vlage.” <https://e-radionica.com/hr/dht22-senzor-temperature-i-vlage.html> (accessed Aug. 10, 2020).
- [30] “Croduino Basic2.” [https://e-radionica.com/hr/croduino-basic2.html?\\_\\_from\\_store=en](https://e-radionica.com/hr/croduino-basic2.html?__from_store=en) (accessed Aug. 10, 2020).
- [31] “DHT11/DHT22 Temperature + Humidity Sensor Arduino Tutorial.” <https://www.makerguides.com/dht11-dht22-arduino-tutorial/> (accessed Aug. 10, 2020).
- [32] I. Grčić, S. Papić, and I. Brnardić, “Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Films: Kinetic

- and Efficiency Study,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 16, no. 1, Jan. 2018, doi: 10.1515/ijcre-2016-0153.
- [33] I. Grčić *et al.*, “Ammonia and methane oxidation on TiO<sub>2</sub> supported on glass fiber mesh under artificial solar irradiation,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09561-y.
- [34] “Process Modelling and Simulation in Chemical, Biochemical and Environmental ... - Ashok Kumar Verma - Google Knjige.” [https://books.google.hr/books?hl=hr&lr=&id=Y5HaBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Verma+AK+\(2015\)+Process+Modelling+and+Simulation+in+Chemical,+Biochemical+and+Environmental+Engineering.+CRC+Press&ots=CNMGQn62p3&sig=S6O0yHcDnmn76lXM8gqMOrar4yg&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.hr/books?hl=hr&lr=&id=Y5HaBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Verma+AK+(2015)+Process+Modelling+and+Simulation+in+Chemical,+Biochemical+and+Environmental+Engineering.+CRC+Press&ots=CNMGQn62p3&sig=S6O0yHcDnmn76lXM8gqMOrar4yg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (accessed Aug. 10, 2020).
- [35] A. A. Assadi, A. Bouzaza, and D. Wolbert, “Photocatalytic oxidation of trimethylamine and isovaleraldehyde in an annular reactor: Influence of the mass transfer and the relative humidity,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 236, pp. 61–69, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.03.020.
- [36] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, vol. 38, no. 11. 1999.
- [37] O. Tepe and A. Y. Dursun, “Combined effects of external mass transfer and biodegradation rates on removal of phenol by immobilized *Ralstonia eutropha* in a packed bed reactor,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 1, pp. 9–16, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.049.
- [38] C. E. Baker, “Temperature dependence of self-diffusion coefficients from gaseous ammonia,” Washington, D.C., 1969.
- [39] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley-Interscience, 1964.

## 9 SAŽETAK

**Naslov:** Model razgradnje amonijaka solarnom fotokatalizom uz TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>/CNT katalizatore u fotokatalitičkom zračnom tunelu

**Autori:** Martina Leskovar, Nina Martinez, Danijela Petković, Filip Kramar

Onečišćenje zraka amonijakom većinom je rezultat antropogenog djelovanja, ponajviše uslijed poljoprivrednih aktivnosti, a u manjoj mjeri iz industrije te pri obradi otpada. Zbog reakcija amonijaka s ostalim onečišćivačima u zraku dolazi do formiranja amonijevog kationa koji s česticama aerosola prelazi veće udaljenosti, sudjelujući u kompleksnim reakcijama atmosferske kemije. Budući da amonijak i amonijev kation prisutni u padalinama utječu na pH tla povećavajući mu kiselost, dolazi do narušavanja kruženja dušika u atmosferi, time uzrokujući promjene u ekosustavu.

Tijekom zadnja četiri desetljeća, primjena titan dioksida u naprednim oksidacijskim procesima, pokazala se kao obećavajuća tehnologija razgradnje onečišćivala do vode, ugljikova dioksida i ostalih inertnih produkata, kako u vodi, tako i u zraku. Solarna fotokataliza je posebno atraktivna budući da se iskorištava sunčevo zračenje i nema dodatnih zahtjeva za električnom energijom.

U ovom radu provedeni su eksperimenti razgradnje amonijaka u fotokatalitičkom zračnom tunelu koristeći dva različita fotokatalizatora, TiO<sub>2</sub> imobiliziran sol-gel metodom na staklenim vlaknima (TiO<sub>2</sub>-GF) koji je fotokatalitički aktivan isključivo u UV spektru zračenja te nanokompozit TiO<sub>2</sub> i ugljikovih nanocjevčica imobiliziran istovjetnom metodom na staklena vlakna (TiO<sub>2</sub>/CNT-GF) kako bi se pospješila fotokatalitička razgradnja i u vidljivom dijelu Sunčeva zračenja. Nadalje, eksperimentima je utvrđena izrazita sklonost adsorpciji molekula amonijaka na površinu TiO<sub>2</sub>/CNT u odnosu na čisti TiO<sub>2</sub>. Na temelju eksperimentalnih opažanja, te odsustva nitrata i nitrita na izlazu, potvrđena je razgradnja amonijaka u dušik.

Procijenjeni su kinetički parametri razgradnje amonijaka primjenom modela aksijalne disperzije i složenog kinetičkog modela za opis brzine razgradnje amonijaka. Dobivena je stvarna konstanta brzine fotokatalitičke razgradnje amonijaka koja iznosi  $3,04 \times 10^{-5} \text{ cm}^{4.5} \text{ mW}^{-0.5} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .



**KLJUČNE RIJEČI:** amonijak, solarna fotokataliza, pročišćavanje zraka, matematički model

## 10 SUMMARY

**Title:** Model of ammonia degradation by solar photocatalysis with TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> / CNT catalysts in a photocatalytic wind tunnel

**Authors:** Martina Leskovar, Nina Martinez, Danijela Petković, Filip Kramar

Air pollution by ammonia is mostly caused by anthropogenic activities; agricultural areas are the main source of pollution, while industry and waste processing are contributing in lesser extent. Due to the reactions of ammonia with other atmospheric pollutants, an ammonium ion is formed. As a part of aerosol, ammonium pollution travels longer distances, contributing to complex system of chemical reactions. Since ammonia and ammonium ion in rainfall affect the pH of the soil by increasing its acidity, the circulation of nitrogen in the atmosphere is disrupted, thus causing changes in the ecosystem.

Over the last four decades, the application of titanium dioxide in an advanced oxidation processes, has proven to be a promising technology for pollutant degradation toward water, carbon dioxide and other inert products, applicable both in water and in air. Utilization of solar radiation instead of additional electric energy makes solar photocatalysis even more attractive.

In this paper, experiments of the decomposition of ammonia in a photocatalytic wind tunnel using two different photocatalysts were conducted. First photocatalyst was TiO<sub>2</sub>, which is active exclusively in the UV spectrum. It was immobilized by the sol-gel method on glass fibers (TiO<sub>2</sub>-GF). Nanocomposite of titanium dioxide and multi-walled carbon nanotubes (TiO<sub>2</sub>/CNT-GF) was used as second photocatalyst to extent photocatalytic activity in the visible part of solar radiation and therefore improve pollutant degradation. Second photocatalyst was immobilized by the identical sol-gel method on glass fibers. Experiments showed a pronounced tendency for adsorption of ammonia molecules on the TiO<sub>2</sub>/CNT-GF surface relative to pure TiO<sub>2</sub>. The observed results and lack of nitrate and nitrite presence in the exhaust, confirmed the decomposition of ammonia into nitrogen.

The kinetic parameters of ammonia decomposition were estimated using the axial dispersion model combined with a complex kinetic model for the rate of ammonia decomposition. The intrinsic rate constant of photocatalytic decomposition of ammonia was obtained:  $3.04 \times 10^{-5} \text{ cm}^{4.5} \text{ mW}^{-0.5} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

**KEYWORDS:** ammonia, solar photocatalysis, air purification, mathematical model