

ISKANJE ALTERNATIVNIH NOSILCEV ZA TiO₂ PRI FOTOKATALIZI – PRIPRAVA IN NANOS TANKIH PLASTI KATALIZATORJA

Rok Oblak, Marko Kete, Urška Lavrenčič Štangar

ZNANSTVENI ČLANEK

Univerza v Novi Gorici, Laboratorij za raziskave v okolju, Vipavska cesta 13, 5000 Nova Gorica

POVZETEK

Cilj tega dela je bil poiskati kemijsko inertne in cenovno ugodne nosilce za TiO₂, ki bi jih bilo mogoče uporabiti pri čiščenju odpadnih vod s fotokatalizo, poleg tega pa bi jih bilo enostavno prilagajati obliki reaktorskih celic. Preizkusili smo več vrst steklenih vlaken ter mrežico iz nerjavnega jekla. Skupaj z nosilci smo razvili tudi metode nanašanja TiO₂. Za karakterizacijo plasti smo naredili trdnostne preizkuse v ultrazvočni kopeli in posnetke z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). Učinkovitost plasti smo preizkusili pri razgradnji modrega barvila Reactive blue 19 in fenola v vodni raztopini. Zarobljena pletena steklena vlakna in mrežica iz nerjavnega jekla so se izkazali kot odlični nosilci, vendar so pri obeh, predvsem pri jekelni mrežici, še mogoče izboljšave.

Ključne besede: TiO₂, fotokataliza, steklena vlakna, mrežica iz nerjavnega jekla

Search of alternative supports for TiO₂ in photocatalysis – preparation and deposition of catalyst thin films

ABSTRACT

Several types of glass fibers and stainless steel mesh were tested as possible supports for TiO₂ in photocatalytic treatment of waste waters. Supports should be chemically inert, economically efficient and easy to handle. Methods for TiO₂ deposition were also developed for both supports. Characterization of layers was obtained by tests of mechanical resistance and surface morphology was examined with scanning electron microscope (SEM). Efficiency of layers was tested by degradation of blue dye Reactive Blue 19 and phenol in aqueous solution. Hemmed knitted glass fibers and stainless steel mesh were both tested as good supports with many possible uses, yet with stainless steel mesh, some improvements are still possible.

Keywords: TiO₂, photocatalysis, glass fibers, stainless steel mesh

1 UVOD

Po podatkih UNESCA [1] se je potreba po sladki vodi v zadnjih petdesetih letih potrojila in še vedno narašča za 64 milijonov kubičnih metrov na leto. Visoka poraba sladke vode pa pomeni tudi velike količine odpadne vode, ki jo je treba pred izpustom v okolje ali pri ponovni uporabi očistiti. Zaradi visokih stroškov, povezanih s čiščenjem odpadnih vod, gre razvoj predvsem v smeri hitrega in učinkovitega čiščenja z glavnim namenom zmanjšanja stroškov.

Fotokataliza spada med tako imenovane napredne oksidacijske metode (NOM). Cilj fotokatalize je z uporabo fotokatalizatorja (npr. TiO₂) in UV-svetlobe mineralizirati obstojna organska onesnaževala do ogljikovega dioksida, vode, mineralnih soli in kislin [2]. V heterogeni fotokatalizi se kot katalizatorje uporablja polprevodnike.

TiO₂ je bil kot fotokatalizator za razgradnjo organskih molekul v vodnih raztopinah prvič uporabljen v sedemdesetih letih [3]. Večina se v fotokatalitske namene uporablja kot nano-prah. Lahko je v obliki suspenzije v vodni raztopini onesnaževala, ki se potem obseva z UV-svetlobo. Druga možnost pa je, da se nanoprah TiO₂ imobilizira na inerten nosilec oz. podlago. Kot nosilci oz. podlage se uporabljajo različni materiali. Shan s sodel. [4] v preglednem članku navaja silicij, aluminij, kremenov pesek, aktivno oglje, silikagel, steklo, celulozo, nerjavno jeklo, zeolite in še nekatere druge. Vsi naštetni nosilci se lahko uporabljajo v reaktorskih celicah pravilnih oblik. Problem nastane, ko bi bilo treba nosilec zaradi boljšega izkoristka oblikovati v kompleksnejše oblike. To je sicer mogoče, vendar je odvisno od cene. V raziskavi smo preizkusili različne alternative sedanjih nosilcev, ki so ekonomsko učinkovite in jih je enostavno prilagajati kateri koli obliki fotoreaktorja.

2 EKSPERIMENTALNE METODE

Tanko plast katalizatorja smo nanесли na zarobljena pletena steklena vlakna (Toolcraft, 10 m × 50 mm) in mrežico iz nerjavnega jekla (Fipis, d. o. o., $d = 1,4$ mm, $w = 0,315$ mm, AISI 304). Mrežica iz nerjavnega jekla je bila dovolj kompaktna in ni potrebovala dodatne opore, medtem ko je bilo treba za steklena vlakna uporabiti še dodatno oporo, in sicer mrežo iz nerjavnega jekla (Fipis, d. o. o., $d = 1,6$ mm, $w = 11,2$ mm, AISI 304), zvito v tulec. Steklena vlakna so bila potem navita na mrežo.

2.1 Priprava TiO₂-sola za nanos na zarobljena pletena steklena vlakna in mrežico iz nerjavnega jekla

TiO₂-sol z vezivom smo pripravili po sol-gel postopku [5–7], in sicer v dveh korakih. Najprej je bilo treba pripraviti silikin vezivni sol iz tetraetil ortosilikata (Acros Organics, ≥ 98 %), destilirane vode in 37 % HCl (J. T. Baker). Sol je bilo treba ves čas mešati, po dodatku HCl pa še dodatnih 40 min, tako da je hidroliza potekla do konca in je sol postal homogen.

V drugem koraku smo pripravili končni TiO₂-sol z vezivom na osnovi SiO₂. Uporabili smo predpripravljen TiO₂-sol (4,2 mL) [5–7], ki smo mu dodali 0,6 mL silikinega vezivnega sola, 1 mL Levasila 200/30 %

(H. C. Stark) in 8 mL absolutnega etanola (Carlo Erba). Po dodatku vsake komponente smo zmes mešali 10 min. Na koncu smo dodali še 1,6 g TiO₂ (P-90 in P-25, Evonik; PC-500, Cristal global, Millenium), ki smo ga zatehtali na precizni tehtnici (Kern ABS 120-4). Čašo smo pokrili s parafilmom in nastali sol (oz. solovo suspenzijo) mešali 1 h, nato smo ga dali za 10 min v ultrazvočno kopel (Iskra PIO Sonis 4) in ga še 10 min mešali na mešalu.

Pripravili smo dve različici končnega sola, eno za nanašanje na steklena vlakna, drugo pa za nanos na mrežice iz nerjavnega jekla. Razlika je bila zgolj ta, da je v solu za nanašanje na nerjavno jeklo sorazmerno več topila etanola.

2.2 Karakterizacija plasti

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) smo preverjali enakomernost nanosa plasti TiO₂ na nosilce na mikro- in nanonivoju. Instrument, uporabljen za meritve, vrstični elektronski mikroskop JSM 7001 TTLS (JEOL), je obratoval pri napetosti 30 kV. Uporabljen detektor je bil za sekundarne elektrone. Vzorci na jeklu so bili opazovani brez predhodne priprave. Na vzorce steklenih vlaken pa je bila predhodno naparjena plast ogljika z debelino pribl. 10 nm (Gatan Precision Etching Coating System Model 682).

Trdnostne preizkuse smo opravili le na trakovih steklenih vlaken, saj je bila količina TiO₂ na mrežicah iz nerjavnega jekla premajhna in bi bili odmiki zaradi premajhne mase TiO₂ preveliki, rezultati pa premalo natančni. S trdnostnimi preizkusi smo dobili podatke o adheziji med plastjo TiO₂ in površino nosilca – pletenih steklenih vlaken. S preizkusi smo simulirali razmere v reaktorju, kjer bi bila vlakna zaradi pretoka pod določeno fizikalno obremenitvijo. Pri nestabilnosti plasti bi lahko večje koncentracije TiO₂, ki bi se odkrušil, prehajale v odpadno vodo, ki smo jo čistili. Tako bi nastali nepotrebni stroški mikrofiltracije.

Za trdnostne preizkuse smo pripravili šest trakov (25 mm × 50 mm). Trakove smo spirali z etanolom 96 % in jih 30 min sušili v peči (Bosio EUP-K 6/1200) pri 150 °C in jih nato stehali. Pri pripravi solov smo uporabili tri različne vrste TiO₂-prahu (P-25, P-90 in PC500), tako da smo vsako vrsto sola nanesli na dva trakova. Sol smo nanašali s pomakanjem (angl. *dip-coating*), potem smo trakove posušili in jih postavili za 1 h v peč na 150 °C.

Po 1 h smo trakove vzeli iz peči in jih pustili, da se ohladijo. Nato smo jih ponovno stehali in tako določili maso imobiliziranega TiO₂. Potem smo vsak trak dali v svojo čašo (50 mL) in dolili toliko dvakrat deionizirane vode (2 × dH₂O), da so bili trakovi v celoti pokriti. Čaše smo dali za 30 s v ultrazvočno kopel. Trakove smo potem splaknili z 2 × dH₂O in jih 25 min

sušili v peči pri 150 °C. Potem smo jih ponovno stehali in postopek ponovili. V čašah je bila vsakokrat uporabljena sveža 2 × dH₂O. Časi izpostavljenosti trakov ultrazvočni kopeli so bili (30, 60, 120 in 300) s.

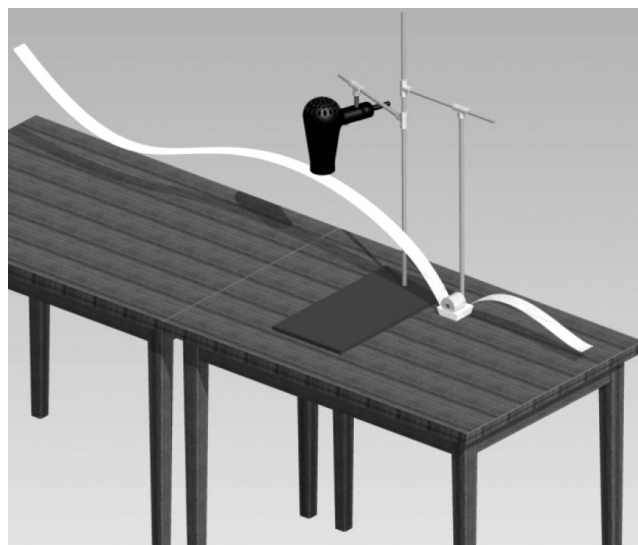
Na koncu eksperimenta smo izračunali razliko med začetno in končno maso ter tako ugotovili, koliko TiO₂ je odpadlo in katera vrsta TiO₂ ima najboljšo adhezijo na izbrani nosilec.

Za konec smo vsako vrsto TiO₂ nanesli še na trak, ki smo ga potem dali na oporo (opisana v nadaljevanju) in v reaktorsko celico. Sistem smo napolnili z 2 × dH₂O in trak 1 h spirali. Po 1 h smo sistem izpraznili in preverili, ali je v vodi kaj suspendiranih odpadnih delcev TiO₂.

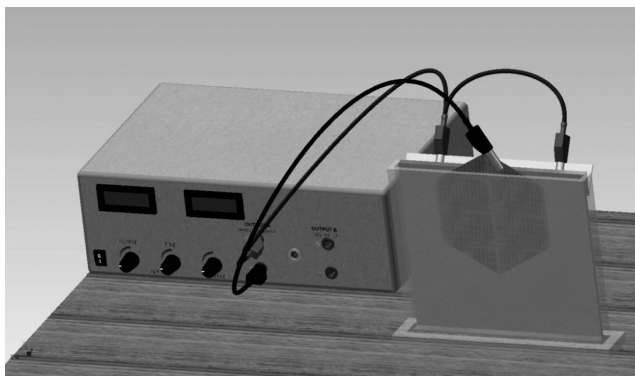
2.3 Nanos TiO₂-sola na izbrane nosilce

Tanke plasti katalizatorja smo na trakove nanesli s pomakanjem na improvizirani napravi (**slika 1**). Narezani so bili trakovi 2 m × 5 cm, ki jih je bilo treba najprej sprati z etanolom (Carlo Erba, ≥ 99,9 %) in sušiti 30 min v peči pri 150 °C. Potem smo na trak nanesli TiO₂-sol. Ta je bil v založni posodi (tehtalna ladjica), kamor je bil pomočen trak. Na trak je pritisikal kovinski valj, ki je bil prostovrteč, vpet pa je bil na laboratorijsko stojalo. Trak je bilo treba počasi vleči skozi založno posodo in potem še pod sušilnikom (**slika 1**). Na trakove smo nanesli samo eno plast. Po tovrstnem nanosu smo katalizator na trakovih še termično utrdili na 150 °C za 1 h, nato pa še odstranili morebitne organske ostanke kserogela na nosilcu z obsevanjem 1 h pod UV-A-svetlobo.

Za nanašanje TiO₂ na mrežico iz nerjavnega jekla smo prilagodili metodo, ki jo je uporabil Yanagida s sodel. [8], za namene primerjave smo uporabili enak sol kot na steklenih vlaknih. Sistem (**slika 2**) je bil se-



Slika 1: Shematski prikaz naprave za kontinuirno nanašanje TiO₂ na trakove steklenih vlaken



Slika 2: Shematski prikaz naprave za elektroforetsko nanašanje TiO₂ na mrežico iz nerjavnega jekla

stavljene iz laboratorijskega napajalnika (Voltcraft PS 405 PRO), plošče iz poliranega aluminija in založne posode iz pleksistekla, v kateri je bil TiO₂-sol. Aluminijeva plošča (anoda) in mrežica iz nerjavnega jekla (katoda) sta bili potopljeni v sol in priklopljeni na napajalnik. Pred tem smo mrežico narezali v pravilne šesterokotnike ($a = 8$ cm), ki smo jih sprali z etanolom in 30 min sušili v peči pri 150 °C. Za 20 s smo vključili laboratorijski napajalnik (40 V, 5 A), nato pa mrežico odstranili iz založne posode, spihali s stisnjanim zrakom in posušili s sušilnikom za lase. Mrežico smo termično obdelali v peči na 150 °C za 1 h. Nanesli smo dve plasti, potem pa je bilo treba pod UV-A odstraniti še organske ostanke kserogela (1 h).

2.4 Potek eksperimentov

Fotoreaktorski sistem je bil sestavljen iz reaktorja, peristaltične črpalke (Heidolph PD 5206), založne posode (steklena čaša 600 mL), ozonatorja (Pacific Ozone Technology) in neoprenske cevi (Tygon SC 0360; notranji premer 6,4 mm, zunanji premer 9,6 mm).

Prototipni fotoreaktor je bil zasnovan in narejen na Univerzi v Novi Gorici v Laboratoriju za raziskave v okolju. Namenjen je izvajanju eksperimentov razgradnje različnih organskih onesnaževal s fotokatalizo. Ohišje fotoreaktorja je narejeno iz poliranega aluminija 1 mm, ki zagotavlja kar najboljšo odbojnost svetlobe. V sredini je odstranljiva reaktorska celica iz borosilikatnega stekla z notranjim premerom 80 mm in volumnom 1,5 L. Celotni volumen sistema je bil izmerjen in je 2150 mL. Vtok je lahko zgoraj ali spodaj, odvisno od namena uporabe. Zgornji del celice je mogoče odpreti, da se lahko v celico vstavi nosilec z imobiliziranim fotokatalizatorjem. Vzporedno okoli celice je razporejenih 6 UV sijalk Philips CLEO Compact 15 W. Omejitve celice v reaktorju sta ozki grli na vtoku in iztoku, kar omogoča pretoke le do pribl. 1 L min⁻¹.

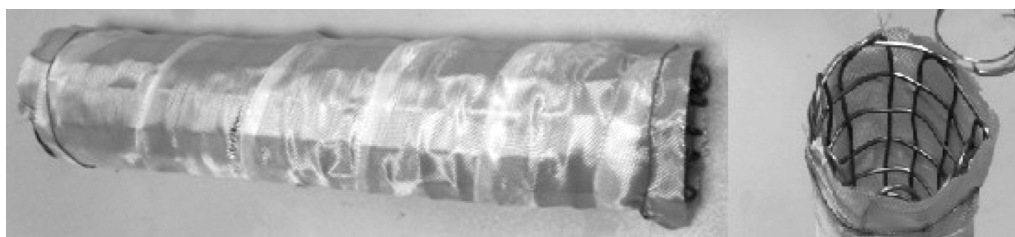
Razgradnja modrega barvila in fenola je potekala tako, da smo v reaktorsko celico postavili nosilec in nato sistem enkrat sprali. Napolnili smo ga s približno 2300 mL 2 × dH₂O in vodo skozi sistem prečrpavali 30 min. Potem smo sistem spraznili in ga ponovno napolnili z 2000 mL 2 × dH₂O. Nastavljen pretok je bil 0,9 L min⁻¹. Nato smo prižgali UV sijalke in vodo krožno prečrpavali 20 min. Po 20 min smo vzeli prvi vzorec (slepi vzorec). Sijalke smo nato ugasnili in počasi dodali 150 mL osnovne raztopine modrega barvila, začetna koncentracija barvila v sistemu je bila 20 mg L⁻¹. Raztopino smo krožno prečrpavali še 20 min, da se je barvilo dobro zmešalo z vodo. Čas smo začeli meriti, ko smo ponovno prižgali UV sijalke. Vzorci za UV-VIS-analizo so bili vzeti po (0, 7, 15, 30, 60, 120, 180 in 240) min, vzorci za analizo celotnega organskega ogljika (angl. *total organic carbon* – TOC) pa po (0, 30, 60, 120, 180 in 240) min. Celoten čas eksperimenta se je v reaktorsko celico preko založne posode vpihoval kisik. Po končanem eksperimentu smo sistem spraznili.

Pred razgradnjo fenola je bil nosilec v reaktorski celici že od prejšnjega eksperimenta, zato smo sistem samo sprali. Začetna koncentracija fenola v sistemu je bila 40 mg L⁻¹. Vzorci za tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (angl. *high-performance liquid chromatography* – HPLC) so bili vzeti po (0, 7, 15, 30, 60, 120, 180 in 240) min, vzorci za TOC-analizo pa po (0, 30, 60, 120, 180 in 240) min. Postopek dela je bil enak kot pri razgradnji modrega barvila.

Enak set eksperimentov smo ponovili še ob vpihovanju ozona (ozonator Pacific Ozone Technology) v reaktorsko celico. Z merilnikom koncentracije ozona (Multi-sensor Measuring Instrument MS 08 s senzorjem ozona, AMT Analysenmesstechnik GmbH) smo spremljali temperaturo vode in vsebnost ozona.

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

Med eksperimentom smo uporabili več vrst steklenih vlaken; trakovi stisnjenih steklenih vlaken, pletena steklena vlakna in zarobljeni trakovi pletenih steklenih vlaken. Nanos je bil v vseh treh primerih narejen na enak način, vendar so bili rezultati najboljši pri zarobljenih trakovih steklenih vlaken. Problema pri stisnjenih steklenih vlaknih sta bila težko ravnanje (stisnjena steklena vlakna povzročajo srbenje) in krhkost samega nosilca; ob prepogibanju se je trak prelomil, posledično je veliko TiO₂ odpadlo. To smo rešili z uporabo pletenih steklenih vlaken (iz platna izrezani trakovi 1 m × 1 m), vendar pa je bila v tem primeru velika težava odpadanje vlaken, saj izrezan trak ni bil zarobljen, sčasoma je tak trak popolnoma razpadel. Zarobljeni trakovi pletenih steklenih vlaken so bili kompaktni, upogljivi in cenovno ugodni, vendar je

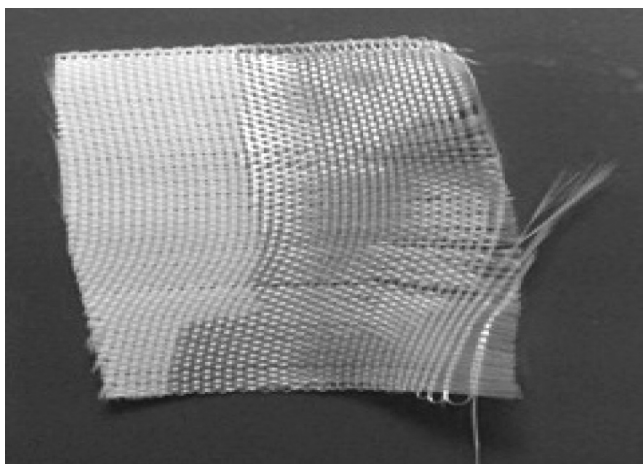


Slika 3: Steklena vlakna na opori iz nerjavnega jekla

bilo treba dodati še inertno oporo iz nerjavnega jekla, saj trakovi niso samostojni. Trakovi steklenih vlaken, oviti na opori iz mreže iz nerjavnega jekla, so prikazani na **sliki 3**.

Najprimernejša metoda za nanašanje TiO₂-sola na steklena vlakna je bila pomakanje, saj so vlakna dobro vpojna, sol pa z njih ne odteka. Problem je bil edino, kako zagotoviti enakomerno porazdelitev sola preko celotne površine traku dolžine 2 metra. Če bi trak zvalili v tulec in ga pomočili v čašo, bi bil nanos izredno neenakomeren, saj v notranjost sol sploh ne bi prodril. Zato smo razvili improvizirano napravo. Jekleni valj, ki pritiska trak v založno posodo, ima tudi vlogo »ožemanja« traku, zato nanos ni predebel. Sušilnik, vpet na laboratorijsko stojalo, je sušil nastajajočo plast katalizatorja na nosilcu, poleg tega pa je odstranil odvečni sol s traku. Tako nanesena plast je bila optimalna, prav tako je bila mehanska odpornost dobra, TiO₂ s traku ni odpadal. Del traku z nanosom TiO₂ je prikazan na **sliki 4**.

Pomakanje pri mrežici iz nerjavnega jekla ne pride v poštev. Razloga sta predvsem dva; (1) če je bil pripravljen sol pregost, je bila nanesena plast predebela, praznine v mrežici so bile zapolnjene s solom, kar je bistveno zmanjšalo mehansko odpornost plasti; (2) če je bil pripravljen sol preredeč, je ves sol odtekel z mrežice in nanašanje ni bilo mogoče. Težava je bila odpravljena tako, da smo uporabili in prilagodili me-



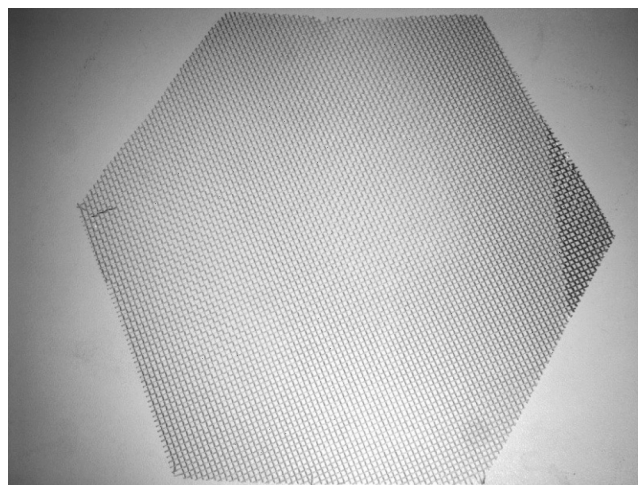
Slika 4: Zarobljena pletena steklena vlakna z nanosom TiO₂ (P-90) (levo) in brez nanosa (desno)

tudo elektroforetskega nanašanja. Tako je bil sol nanesen le na površino mrežice, poleg tega pa je bil povsem enakomeren. Naneseni sta bili samo dve plasti, predvsem zaradi omejitev električnega toka. Ob močnejšem laboratorijskem napajalniku bi bilo lahko nanesenih več plasti. Optimalen čas nanašanja je bil 20 s. Če je bil čas daljši, so se na mreži začele tvoriti grudice, tudi razpoke so bile večje, mehanska odpornost plasti pa slabša. Če je bil čas krajši, je bila plast nanesenega TiO₂ tanjša, kar zmanjša fotokatalitsko učinkovitost.

Pred vsakim nanašanjem je bilo treba pripraviti svež sol. Enak eksperiment je bil izveden tudi s solom, kjer smo absolutni etanol zamenjali z izopropanolom (Carlo Erba, ≥ 99,9 %), rezultati so bili slabi, plast je bila razpokana, nanos ni bil enakomeren. Mrežica iz nerjavnega jekla z nanosom TiO₂ je prikazana na **sliki 5**.

Rezultati trdnostnih preizkusov so podani v **tabeli 1**. Pri trdnostnih preizkusih na steklenih vlaknih je bila najbolj obstojna plast P-90. Velika razlika v masi pri rezultatih s P-25 bi lahko bila posledica odpadanja posameznih steklenih vlaken, vendar je že to dokaz, da je trdnost plasti slabša, saj ne povezuje vlaken tako uspešno kot plast P-90.

Na drugi strani so bili rezultati s PC500 izredno slabi. Po 60 s je odpadla večina TiO₂. To je bil tudi



Slika 5: Mrežica iz nerjavnega jekla z nanosom TiO₂ (P-90) (svetli del) in brez nanosa (temni del)

Tabela 1: Rezultati trdnostnih preizkusov na steklenih vlaknih

Trak	P-25/1	P-25/2	P-90/1	P-90/2	PC500/1	PC500/2
Masa imobiliziranega katalizatorja [g]	0,0175	0,0238	0,0738	0,0445	0,0228	0,0131
Masa traku pred UZK* [g]	0,1769	0,2234	0,2386	0,2129	0,2169	0,1892
Masa traku po 30 s v UZK* [g]	0,1728	0,2188	0,2329	0,2097	0,2071	0,1797
Masa traku po 60 s v UZK* [g]	0,1704	0,2466	0,2320	0,2089	0,2001	0,1716
Masa traku po 120 s v UZK* [g]	0,1678	0,2139	0,2299	0,2073	0,1961	/
Masa traku po 300 s v UZK* [g]	0,1627	0,2082	0,2256	0,2054	0,1924	/
Razlika v masi katalizatorja na začetku in na koncu [%]	81,1	63,9	17,6	16,8	107,5**	134,4**
Končna masa katalizatorja deljena s ploščino (mg cm ⁻²)	0,264	0,688	4,864	3,000	/	/
Končna masa katalizatorja glede na maso traku (mg g ⁻¹)	0,021	0,043	0,369	0,223	/	/

Opombe:

*UZK = ultrazvočna kopel

**Razlika v masi presega 100 % zaradi odpadanja steklenih vlaken po tem, ko je večina TiO₂ že odpadla in ni bilo več vezave med vlakni

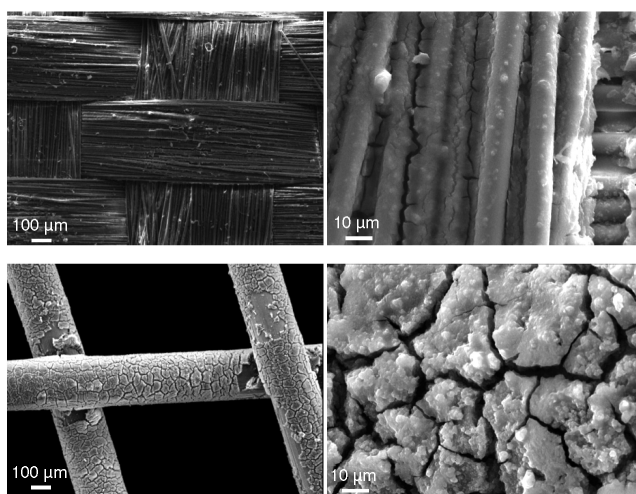
razlog, da sta trakova začela razpadati, saj je plast rabila kot vezava, predvsem na delih, kjer sta bila trakova odrezana. Že pred preizkusi v ultrazvočni kopeli je bilo opaziti več težav; na traku so se naredile grudice, TiO₂ je že ob rahlem dotiku začel odpadati, kepice so se naredile v solu že pred nanašanjem. Odpadna voda po eksperimentu pri drugih dveh vrstah TiO₂ je bila prozorna, tu pa je bila voda mlečno bele barve, kar nakazuje, da je velik del TiO₂ odpadel z nosilca in kot tak ni primeren za uporabo v čiščenju odpadnih vod.

Pod mikroskopom ni bilo videti večjih razpok oz. poškodb nanosene plasti katalizatorja P-90 na steklenih vlaknih. Posnetki pod elektronskim mikroskopom (**slika 6**) prikazujejo primerjavo med plastmi na obeh nosilcih, steklenih vlaknih in mrežici. Če primerjamo dostopno površino katalizatorja, je ta večja pri steklenih vlaknih. Pri večji povečavi je na mrežici vidna le

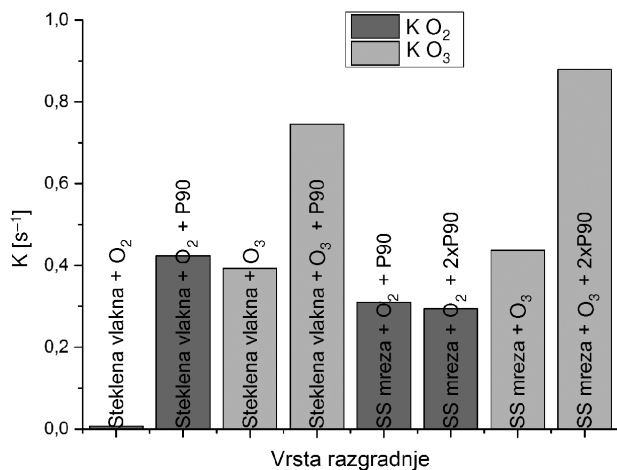
morfoloija površine plasti katalizatorja, medtem ko so pri steklenih vlaknih še vidna posamezna vlakna. Količina nanosenega TiO₂ na geometrijsko ploščino je bistveno večja pri steklenih vlaknih, kar posledično lahko pomeni tudi boljšo fotoaktivnost.

Hrapavost površine na mikro- ali makronivoju je med ključnimi dejavniki pri mehanski odpornosti plasti. Čim večja je hrapavost, tem manjša je mehanska odpornost plasti. Medtem ko na steklenih vlaknih pri 1000-kratni povečavi razpok skorajda ni videti, so te na kovinski mrežici vidne že pri 75-kratni povečavi. Do tega lahko pride tudi zaradi različnih metod nanosa. Čeprav je plast na kovinski mrežici razpokana, pa je nanos še vedno bolj enakomeren kot pri steklenih vlaknih. Poleg tega je ob primerni postavitvi v foto-reaktorju na kovinski mrežici osvetljen bistveno večji delež nanosa. V skladu s pripravo optično kvalitetnih plasti katalizatorja na kovinski mrežici z elektrokemijsko metodo [8] obstaja še veliko možnosti za izboljšave nanosa tudi z našim TiO₂-solom.

Na **sliki 7** so prikazane začetne konstante hitrosti razgradnje modrega barvila, izračunane po enačbi, ki ustreza reakciji razpada 1. reda (iz rezultatov TOC). Čim višja je konstanta, tem hitrejša je razgradnja. S slike je razvidno, da je bila razgradnja s fotokatalitsko ozonacijo in uporabo mrežic iz nerjavnega jekla najhitrejša, sledila je fotokatalitska ozonacija z uporabo steklenih vlaken. Višja konstanta reakcijske hitrosti v primeru mrežic je lahko zaradi večje interakcije ozona s samim nosilcem (pravokotni pretok glede na nosilec) – ozon lahko še dodatno razgrajuje organske ostanke na površini nosilca. Zanimiva je tudi primerjava med fotokatalitsko oksidacijo na steklenih vlaknih in ozonacijo na mrežicah iz nerjavnega jekla. Ti dve konstanti sta primerljivi, čeprav v drugem primeru ni bil uporabljen fotokatalizator. Najslabše se je obnesla fotokataliza na mrežici iz nerjavnega jekla, za kar je



Slika 6: SEM-posnetki: steklena vlakna z nanosom TiO₂ (P-90) pri 75-kratni povečavi (levo zgoraj), steklena vlakna z nanosom TiO₂ pri 1000-kratni povečavi (desno zgoraj), mrežica iz nerjavnega jekla z nanosom TiO₂ pri 75-kratni povečavi (levo spodaj) in mrežica iz nerjavnega jekla z nanosom TiO₂ pri 1000-kratni povečavi (desno).



Slika 7: Začetne konstante hitrosti razgradnje modrega barvila

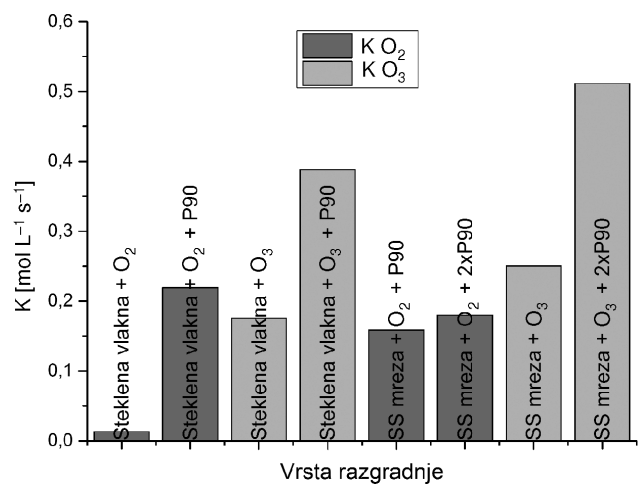
najbrž kriva manjša količina nanesenega TiO₂ na geometrijsko površino nosilca v primerjavi s steklenimi vlakni.

Iz rezultatov je razvidno, koliko različnih dejavnikov je treba upoštevati pri načrtovanju reaktorja, reaktorske celice in nosilcev za uporabo v fotokatalizi in da na učinkovitost procesa ne vpliva samo en dejavnik.

Na **sliki 8** so prikazane začetne konstante hitrosti razgradnje fenola, izračunane iz linearnih ekstrapolacij rezultatov (prvih sedem točk) iz rezultatov TOC. Lepo je razvidno, da je bila najučinkovitejša metoda razgradnja fenola s fotokatalitsko ozonacijo z mrežico iz nerjavnega jekla kot nosilec za katalizator. Fotokatalitska ozonacija je bila pri razgradnji fenola glede na konstante razgradnje pri TOC-meritvah najučinkovitejša metoda.

4 SKLEPI

V raziskavi smo preizkusili različne materiale kot mogoče nosilce za TiO₂ v procesih fotokatalize skupaj z metodami nanosa na izbrane nosilce. Rezultati kažejo, da so tako steklena vlakna kot mrežica iz nerjavnega jekla primerni nosilci. Prav tako se je izkazalo, da je za nanos sola na steklena vlakna najprimernejše pomakanje, v tem primeru z improvizirano napravo za kontinuirano nanašanje. Plast je bila nanesena so-



Slika 8: Začetne konstante hitrosti reakcije mineralizacije fenola

razmerno enakomerno, tudi poraba sola ni bila velika. Na drugi strani pomakanje za nanašanje na kovinsko mrežico ni primerno, saj predelek sol odteče, pregost sol pa se zadrži med odprtini v mrežici, kar zmanjša mehansko odpornost plasti. Pri nanašanju sola na kovinsko mrežico je bilo najučinkovitejše elektroforetsko nanašanje. Čeprav so v plasti nastale razpoke, je bila mehansko dobro odporna. Obstajajo pa, predvsem pri kovinski mrežici, še možnosti za izboljšave. Uspešno smo dokazali tudi učinkovitost obeh nosilcev pri fotokatalitski razgradnji fenola in modrega barvila.

5 VIRI IN LITERATURA

- [1] UNESCO, World Water Development Report 3: Water in a Changing World. World Water Assessment Programme, Routledge, 2012
- [2] U. Černigoj, U. Lavrenčič Štangar, P. Trebše, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75 (2007), 229–238
- [3] A. L. Pruden, D. F. Ollis, *Journal of Catalysis*, 82 (1983), 404–417
- [4] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid, *Applied Catalysis A: General*, 389 (2010), 1–8
- [5] A. Šuligoj, U. Černigoj, U. Lavrenčič Štangar, Patent SI 23585 A, Urad Republike Slovenije za intelektualno lastnino, Ljubljana, 2010
- [6] A. Šuligoj, Optimizacija tankih plasti titanovega dioksida na aluminiju za namene fotokatalitskega čiščenja vode, diplomsko delo, Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti o okolju, Nova Gorica, 2011
- [7] M. Kete, E. Pavlica, F. Fresno, G. Bratina, U. Lavrenčič Štangar, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014), 11238–11249
- [8] S. Yanagida, A. Nakajima, Y. Kameshima, N. Yoshida, T. Watanabe, K. Okada, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005), 1335–1344