

PREGLED FOTOKATALITSKIH REAKTORJEV ZA ČIŠČENJE ZRAKA IN VODE

Andraž Šuligoj, Marko Kete, Urška Lavrenčič Štangar

STROKOVNI ČLANEK

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

POVZETEK

Čiščenje vode in zraka s heterogeno fotokatalizo spada med t. i. napredne oksidacijske procese, ki so predmet številnih raziskav. Kot polprevodniški fotokatalizator se največkrat uporablja nanostrukturirani TiO_2 , zato so v tem preglednem članku predstavljeni reaktorji, ki temeljijo predvsem na TiO_2 -fotokatalizi. Obravnavani so tudi reaktorski sistemi, ki smo jih razvili v našem laboratoriju s poudarkom na uporabi pritrjenega (imobiliziranega) katalizatorja. Treba pa je še poudariti, da sama TiO_2 -fotokataliza večkrat ni dovolj učinkovit proces, še posebno pri čiščenju vode, zato je za večjo učinkovitost potrebna kombinacija z drugimi, tradicionalnimi metodami čiščenja.

Ključne besede: fotokataliza, fotoreaktorji, TiO_2 na nosilcu

Photocatalytic reactors for water and air treatment

ABSTRACT

Water cleaning and air treatment with heterogenous photocatalysis belong to the so-called advanced oxidation processes, which are the subject of numerous studies. Nanostructured TiO_2 is the most commonly used semiconductor photocatalyst and therefore this paper presents an overview of the reactors that are designed for TiO_2 photocatalysis. The reactor systems that were developed in our laboratory with the emphasis on using supported (immobilized) catalyst are also exposed. However, it should be noted that TiO_2 photocatalysis alone is often not efficient enough, especially in water treatment. Combination with other, traditional treatment methods can be used to improve the cleaning efficiency.

Keywords: photocatalysis, photoreactors, supported TiO_2

1 UVOD

Pri procesu fotokatalize delec polprevodnika absorbira foton primerne energije, za titanov dioksid v kristalinični obliki anatasa je to 3,2 eV oziroma 388 nm. Pri tem pride do prehoda elektrona iz valenčnega v prevodni pas. Nastane pozitivna vrzel, ki je močan oksidant, elektron pa odigra vlogo reducenta. Glede na naravo organske snovi, ki je adsorbirana na površini delca, lahko pride posredno ali neposredno do njene oksidacije zaradi reakcije s pozitivnimi vrzelmi oziroma redukcije zaradi sprejema elektrona.

Zaradi svojih fotokatalitskih lastnosti ima nano TiO_2 v kristalinični strukturi anatasa oz. anatas/rutil več potencialnih področij uporabe: (i) proizvodnja samočistilnih površin na osnovi fotoinduciranega pojava superhidrofilnosti [1 in vsebujoče reference], (ii) razgradnja hlapnih organskih/anorganskih onesnaževal v zraku [2–4], (iii) čiščenje odpadnih vod [5–6] ali dezinfekcija in predpriprava pitne vode [7–10] in (iv) fotokatalitska sinteza zelenih goriv iz CO_2 [11 in vsebujoče reference].

Za razgradnjo hlapnih organskih/anorganskih onesnaževal v zraku in čiščenje odpadnih vod ali predpripravo pitne vode je bilo do sedaj razvitih več vrst reaktorjev različnih geometrij in z različnimi lastnostmi, ki jih v grobem delimo na reaktorje z imobiliziranim/pritrjenim fotokatalizatorjem in suspendiranim fotokatalizatorjem. V nadaljevanju bo predstavljen pregled različnih reaktorjev z omenjenih področij uporabe fotokatalize.

2 FOTOKATALITSKI REAKTORJI ZA ČIŠČENJE VODE

Fotokatalitske reaktorje za čiščenje vode na splošno delimo na dve glavni skupini: (1) reaktorje s suspendiranimi nanodelci fotokatalizatorja in (2) reaktorje z imobiliziranim fotokatalizatorjem na kemijsko inertno podlago. Glavna razlika med tema dvema izvedbama reaktorjev je, da prva zahteva dodatno ločevanje oz. filtracijo nanodelcev fotokatalizatorja, medtem ko drugi tip reaktorjev omogoča neprekinjeno delovanje, a je fotokatalitska učinkovitost praviloma manjša. V primeru obeh izvedb obstajajo različni tipi oz. modeli reaktorjev, ki se lahko uporabljajo za fotokatalitsko čiščenje vode na laboratorijski ali industrijski ravni [12 in vsebujoče reference].

Pri načrtovanju fotokatalitskega reaktorja je treba paziti na nekatere pomembne dejavnike, ki odločilno vplivajo na učinkovitost le-tega. Porazdelitev svetlobe v reaktorju in dobra osvetljenost fotokatalizatorja ter površina fotokatalizatorja na enoto prostornine reaktorja sta dva med najpomembnejšimi dejavniki. Pri fotoreaktorjih s suspendiranim fotokatalizatorjem je razmerje med površino in prostornino veliko, medtem ko imajo fotoreaktorji z imobiliziranim fotokatalizatorjem to razmerje manjše, kar lahko negativno vpliva na fotokatalitično učinkovitost.

V obeh tipih reaktorjev je neposredna absorpcija fotonov in posledično neposredna aktivacija fotokatalizatorja najboljše izbira, ker uporaba kakršnih koli parabolčnih ogledal poveča kompleksnost in zmanjša izkoristek svetlobnega sevanja. Za doseganje enakomerne porazdelitve fotonskega toka v reaktorju je pravilen položaj vira svetlobe bistvenega pomena, ker se s tem zagotovi maksimalna in simetrična distribucija svetlobnega sevanja in s tem enakomerna osvetlitev fotokatalizatorja [12].

2.1 Reaktorji s suspendiranim TiO_2 -fotokatalizatorjem

Večinoma se za obdelavo vode največ uporabljajo reaktorji s suspenzijo TiO_2 , ki izkazujejo višjo fotokatalitsko učinkovitost v primerjavi z reaktorji z imobiliziranim TiO_2 . Po končanem postopku fotokatalize je treba mikrometrške in podmikrometrške delce TiO_2 odstraniti iz obdelane vode. Proces separacije tako zaplete in podraži proces fotokatalitske razgradnje. Za postopek separacije je mogoča uporaba različnih tehnik in pripravkov: ultracentrifugiranje, usedanje delcev čez noč, ultrafiltracija in koagulacija z uporabo železovega sulfata ali bazičnega aluminijevega klorida [13].

Krožni suspenzijski reaktor (SAR)

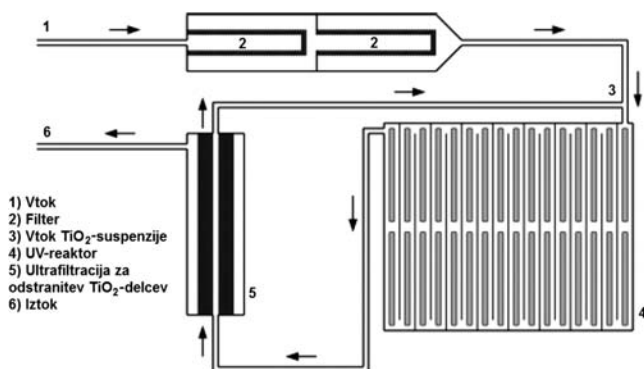
Krožni suspenzijski reaktor sestavljata dve koncentrično postavljeni cevi. V notranji je postavljen svetlobni vir, zato je ta prosojna, medtem ko TiO_2 -suspenzija kroži v krožnem kanalu med obema cevema. Najpomembnejša prednost te oblike reaktorja je zagotovitev simetrične osvetlitve fotokatalizatorja [14, 15].

Reaktor z odprtim tokom (OUR)

Pri tem tipu reaktorja je več svetlobnih virov (luči) potopljenih in postavljenih pravokotno na smer vodnega toka, kar je vzrok za nesimetrično obsevanje celotne prostornine reaktorja [16]. Tak tip reaktorja je težje modelirati ter zahteva večji reaktorski volumen za doseganje enakega učinka v primerjavi s krožnim suspenzijskim reaktorjem (SAR).

Hibridni membranski fotokatalitski reaktor

Hibridni membranski fotokatalitski reaktorski sistemi so na splošno znani kot fotokatalitski membranski reaktorji (angl. *photocatalytic membrane reactors* – PMR) [17]. Poimenovanje je posledica sestave reaktorjev, saj je membranska filtracijska



Slika 1: Splošna shema hibridnega membranskega fotokatalitskega reaktorja [17]

enota lahko na različne načine postavljena v fotokatalitskem reaktorju. Med glavnimi vidiki oz. problemov je transmembranski pritisk, ki določa stopnjo filtracije in s tem posledično obratovalne stroške. Znano je, da se ti stroški z uporabo koloidnih ali nanodelcev povečajo, ker lahko v obeh primerih, mikrofiltracije ali ultrafiltracije, zmanjšajo membransko prepustnost.

Hibridni Foto CatTM reaktor (slika 1, Purifics Inc., Ontario, London) je izmed vseh PMR najobetavnejši za praktično uporabo. V tem tipu reaktorja se ob pritoku obdelovana voda prefiltrira skozi pritočna filtra in se nato pomeša z pritokom suspendiranih nanodelcev TiO_2 . Suspenzija nato potuje skozi reaktor z UV-sijalkami, ki so zaradi različne onesnaženosti vode lahko posamično nadzorovane. Za filtracijo delcev TiO_2 se uporablja keramična membrana, ki se nahaja v »hibridni« enoti ob iztoku iz reaktorja, hkrati pa del suspenzije vodi k pritoku v reaktor, kjer se koncentrat nanodelcev TiO_2 ponovno pomeša z vstopno vodo, ki prihaja v reaktorski sistem [17].

Reaktor z vrtničnim tokom (SFR)

Pri reaktorju z vrtničnim tokom se vodna suspenzija TiO_2 tangencialno vbrizga v valjast reaktor. Zaradi tangencialnega pritoka se v reaktorju ustvarja vrtnec, kar povzroči dobro mešanje suspenzije TiO_2 , iztok pa je postavljen v centru zgornje ploskve [18–20]. Fiziikalne značilnosti tega tipa reaktorja potencialno vplivajo na neenotno obsevanje celotne prostornine reaktorja in posledično na njegovo kompleksnejše načrtovanje in vrednotenje.

Taylorjev vrtnični reaktor (TVR)

TVR je sestavljen iz dveh koaksialnih valjev, med katerima v obtočnem kanalu kroži suspenzija fotokatalizatorja, vir svetlobe pa je nameščen v notranjem valju. Vrtnec povzroča vrtenje notranjega valja. Zaradi dobrega mešanja je fotokatalizator dobro obsevan, saj vrtnčenje delce katalizatorja izmenično približa obsevanemu delu reaktorja. Optimalne razmere za ta tip reaktorja so: 300 r/min in masna koncentracija fotokatalizatorja 10 g L^{-1} . V optimalnih razmerah je učinkovitost tega tipa reaktorja trikrat večja od navadnega suspenzijskega reaktorja. Slabost te konfiguracije je dodana kompleksnost zaradi premikajočih se delov (notranji valj) [21, 22].

Turbulentni suspenzijski reaktor (TSR)

TSR-reaktor je orebren turbulenten suspenzijski sistem s keramično membrano za ločevanje in recikliranje katalizatorja. Membrana se periodično čisti s povratnim zračnim tokom. Glavni prednosti TSR-reaktorjev sta njihova kompaktna oblika in pričakovani visok izkoristek [23, 24].

Foto-CREC-II- in Foto-CREC-III-reaktor

Reaktor tipa Foto CREC-Water II je valjaste oblike z virom svetlobe v središču reaktorja. V zgornjem pritočnem delu je distribucijski sistem, ki zagotavlja intenzivno mešanje suspenzije katalizatorja. Enota je opremljena z več kremenovimi okenci po dolžini reaktorja, kar omogoča merjenje absorpcije fotonov in kvantitativno določitev odboja z zadnje in prednje strani reaktorja. Ta tip reaktorja je še posebej pomemben za določitev energije svetlobnega sevanja in kvantne učinkovitosti v različnih fotokatalitskih reaktorjih [25, 26].

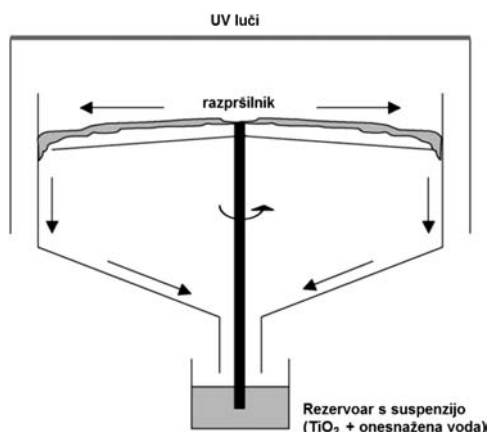
Reaktor tipa Foto CREC-Water III je prav tako valjaste oblike, vendar z zunanjim svetlobnim virom. Ta vrsta reaktorja je zasnovana za simulacijo reaktorja, obsevanega s soncem. Reaktor je od zunaj obsevan z nizom osmih UV-svetilk, ki simulirajo sončno obsevanje. Ta tip reaktorja je v mnogih pogledih podoben Foto CREC-Water II-reaktorju [25, 26].

Fotokatalitski reaktor Fontana

Pri fotokatalitskem fontanskem reaktorja (slika 2) je suspenzija fotokatalizatorja krožno razpršena in nad tako imenovano fontano je postavljen UV-izvir svetlobnega sevanja (sijalke, sonce). Za ta tip reaktorja sta značilna visok masni prenos in velika specifična površina fotokatalizatorja na prostornino obdelovane vode [27, 28].

CPC-reaktor – sestavljen parabolični zbiralnik

CPC-zbiralnik (slika 3) je sestavljen iz dveh osnovnih sestavnih delov: cevne absorberja, ki igra tudi vlogo fotoreaktorske celice, ter odsevne površine, ki sončno sevanje usmerja v reaktor. Zaradi posebne oblike odsevne površine skoraj vse UV-sevanje (ne le neposredno, ampak tudi difuzno) pade na reaktorsko cev in posledično v tekočino, ki se v njej pretaka in v kateri potekajo fotokatalitski procesi [7, 29].



Slika 2: Fotokatalitski fontanski reaktor [27]

2.2 Reaktorji z imobiliziranim TiO_2

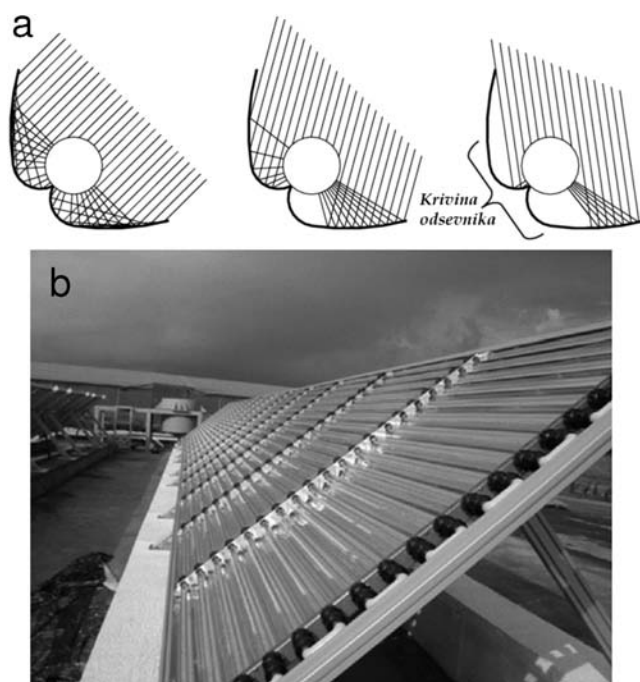
Reaktorji z imobiliziranim katalizatorjem za fotokatalitsko obdelavo vode ali zraka so si po konfiguraciji precej podobni. Bistvo teh reaktorjev je, da je TiO_2 pritrjen na nosilec s fizikalnimi silami ali kemijskimi vezmi. Nosilci za katalizator so lahko: aktivno oglje, optična vlakna, steklena vlakna, steklo, steklene kroglice, steklena volna, membrane, kremenov pesek, zeoliti, nerjaveče jeklo, teflon, papir ... [13]. Fotokatalitske reaktorje, v katerih je TiO_2 pritrjen na inertno podlago, lahko razdelimo na štiri vrste [30]:

- membranske, monolitne ali podobne površinske fotokatalitske reaktorje,
- reaktorje z optičnimi vlakni,
- reaktorje s fluidizirano podlago, na katero je imobiliziran fotokatalizator,
- reaktorje s polnilom.

2.2.1 Membranski, monolitni ali podobni površinski fotokatalitski reaktorji

Membranski reaktorji

V fotokatalitskih membranskih reaktorjih (PMR) z imobiliziranim fotokatalizatorjem membranski modul deluje kot podlaga za nanos delcev fotokatalizatorja in hkrati kot pregrada za različne organske molekule. Reakcija fotokatalitske razgradnje poteka na površini membrane ali v njenih porah, kar povečuje fotooksidacijsko učinkovitost v primerjavi s hibridnimi membransko fotokatalitskimi reaktorskimi sistemi PMR s



Slika 3: Osnovne reaktorske enote so sestavljene iz odsevne površine, ki omogoča zbiranje sončne svetlobe, in cevne absorberja – fotoreaktorske cevi (a). Iz osnovnih reaktorskih enot je mogoče sestaviti polje (b) s CPC-reaktorji [29].

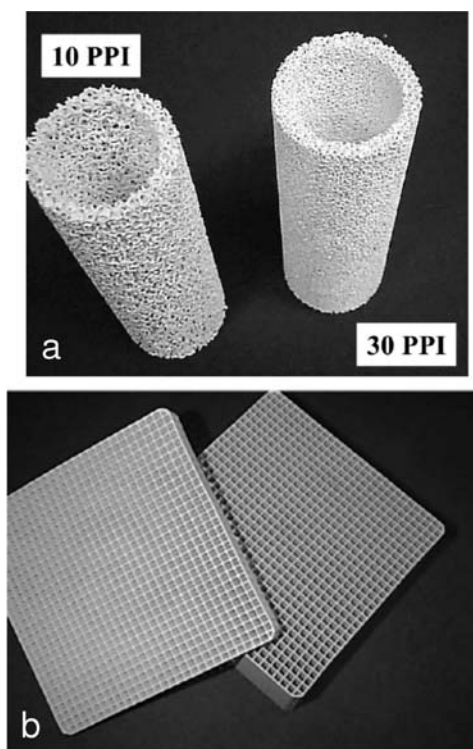
suspendiranim fotokatalizatorjem [31]. Kljub temu pa tesen stik med fotokatalizatorjem in membrano lahko negativno vpliva na mehanske lastnosti membrane, saj se ta pod vplivom UV-svetlobe in hidroksilnih radikalov razgrajuje. S tega stališča je hibridni membransko fotokatalitski reaktorski sistem PMR s suspendiranim fotokatalizatorjem bolj realna izvedba reaktorjev tega tipa.

Monolitni reaktorji

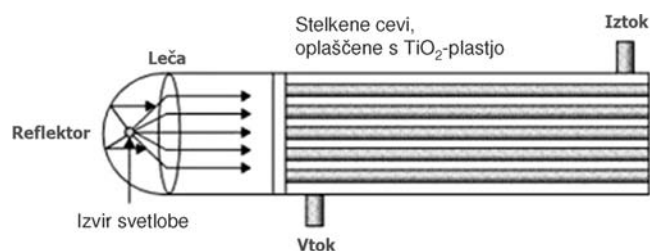
Keramične pene iz različnih materialov, kot so Al_2O_3 , SiC, kordierit ali drugi, so izdelane po različnih metodah in so zelo stabilne. Poleg tega imajo odprto tridimenzionalno strukturo z visoko poroznostjo (volumenski delež 75–95 %), veliko notranjo geometrijsko površino, nizko gostoto in so zato dobro prepustne z nizkim tlačnim padcem [32]. Fotokatalitske membrane $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (slika 4) so za vodo visoko prepustne, zaradi svoje strukture omogočajo daljši zadrževalni čas vode, ki jo čistimo, in na njih ne nastane obraščanje. Ta tip reaktorjev bi se ob nadaljnji optimizaciji lahko uporabljal za fotokatalitsko čiščenje zraka, vode in odpadnih voda ter v sistemih s ponovno uporabo vode ali zraka [33].

Večcevni reaktor (MTR)

Večcevni reaktor (slika 5) je cilindrične oblike s premerom med 5 cm in 6 cm ter vsebuje 54 kremenovih cevk s premerom 0,6 cm, prevlečenih s foto-



Slika 4: Monolita iz penjenega aluminijevega oksida, izdelana za cevni fotokatalitski reaktor (a); monolit iz kordierita, prekrit in nepokrit s TiO_2 (b) [33]



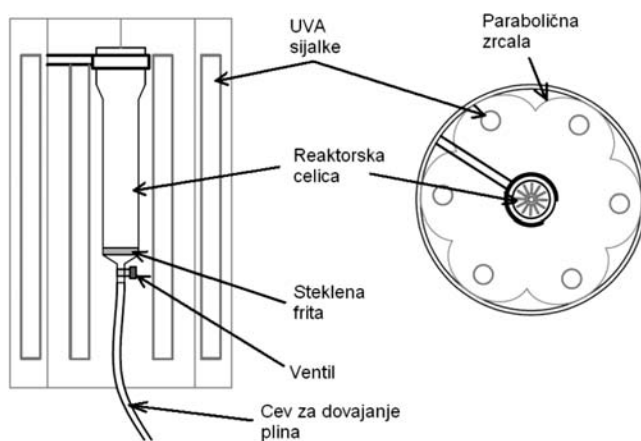
Slika 5: Shema večcevnega reaktorja [36]

katalitsko plastjo. Zaporedno s postavitvijo kremenovih cevi je postavljen svetlobni izvir, katerega sevanje je z uporabo polkrogelnega ogledala iz poliranega aluminija [34, 35] usmerjeno v notranjost cevi. Ena od pozitivnih lastnosti je dobra distribucija svetlobe v reaktorju in posledično večja površina aktiviranega fotokatalizatorja.

Reaktor tipa Carberry

Reaktor tipa Carberry, ki smo ga naredili v našem laboratoriju [36–38], je sestavljen iz reaktorske celice in vstavljenega imobiliziranega katalizatorja ter je postavljen v center oboda s sijalkami s parabolično odsevno površino iz poliranega aluminija (slika 6).

Reaktorsko celico sestavlja steklena celica iz borosilikatnega stekla z učinkovito prostornino 250 mL (240 mm, z notranjim premerom 40 mm), ki jo na spodnjem koncu zapira steklena fritna in ventil za prepihanje s plinom. Obod s šestimi sijalkami in šestimi paraboličnimi odsevnimi površinami usmerja UV-sevanje v središče reaktorja, kjer je vzporedno s sijalkami pritrjena reaktorska celica z eksperimentalno raztopino onesnaževala in katalizatorjem. Na vrhu reaktorja je pritrjen tudi poseben motorček, ki omogoča vrtenje posebej izdelanega teflonskega ali kovinskega nosilca (košare) z vpetim imobiliziranim katalizatorjem (slika 9d).



Slika 6: Skica reaktorja tipa Carberry in njegova postavitvev

2.2.2 Drugi tipi reaktorjev

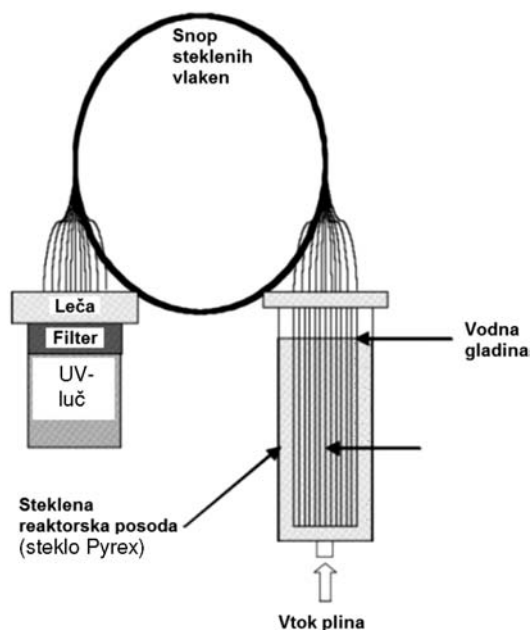
Reaktor z optičnimi vlakni

Za ta tip reaktorja je značilno, da z uporabo optičnih vlaken usmerimo svetlobo v reaktor (**slika 7**) in s tem omogočimo enakomerno osvetljevanje celotnega reaktorja z minimalnim učinkom sipanja svetlobe na delcih. Cena optičnih vlaken in energijske izgube ob fokusiranem usmerjanju svetlobe v vlakna sta dve slabosti reaktorja z optičnimi vlakni (FOCR). V tipičnem FOCR-sistemu se uporablja fotokatalizator v tanki plasti na kremenovih optičnih vlaknih in ksenonsko UV-luč kot izvir UV-sevanja (310–375 nm) [39, 40].

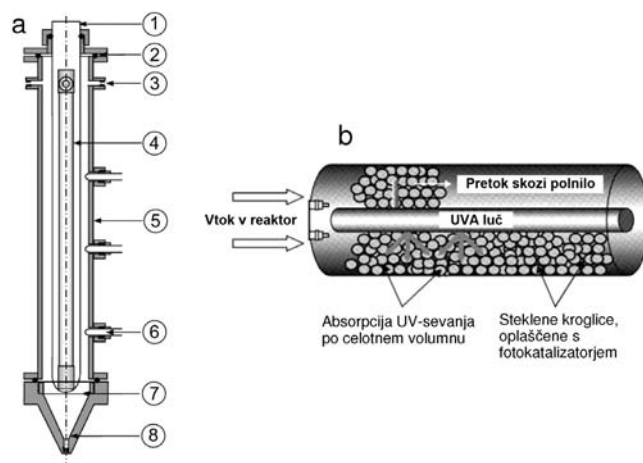
Fotokatalitski reaktorji s fluidiziranim fotokatalizatorjem (FBPR)

Pri FBPR je fotokatalizator nanosen na različne inertne 3D-podlage majhnih dimenzij, navadno nekaj milimetrov (kremenov pesek, steklene kroglice), ki jih nato uporabimo v reaktorju. Vertikalni tok navzgor omogoča suspendiranje in večje ali manjše lebdenje omenjenih delcev z imobiliziranim fotokatalizatorjem (**slika 8a**).

Glavne prednosti FBPR-reaktorjev so: dobro mešanje onesnaževal s fotokatalizatorjem in posledično večjim kontaktom z onesnaževali, uporaba večjih količin fotokatalizatorja, majhna upornost masnega prenosa, majhen padec tlaka in velika površina TiO_2 , osvetljena z UV-sevanjem. Poleg tega okrogla oblika tega reaktorja omogoča učinkovitejšo uporabo sevanja, ki ga oddajajo UV-svetilke [41]. Ena od resnih omejitev pri procesu suspendiranja in lebdenja je



Slika 7: Shematska predstavitev reaktorja z optičnimi vlakni [39]



Slika 8: (a): Reaktor z lebdečim fotokatalizatorjem: (1) kremenova cev ($\text{Ø} = 3,0 \text{ cm}$), (2) o-tesnila, (3) iztok (4-krat), (4) U-svetilka, (5) zunanja neprosojna cev ($\text{Ø} = 5,0 \text{ cm}$), (6) kontrolna okenca ($\text{Ø} = 1,5 \text{ cm}$), (7) vstopni filter in (8) pritok [41]; (b): reaktor s polnilom (PBR) [42]

separacija delcev po velikosti, kar lahko povzroči odnašanje fotokatalizatorja s tokom in mašenje filtrov ali cevi, kar je treba obravnavati že pri načrtovanju reaktorja.

Reaktorji s polnilom (PBR)

PBR-reaktorji so polnjene krožne enote, ki so osvetljene s centralno postavljenno svetilko (**slika 8b**). Poznamo več variacij PBR-reaktorjev z različnimi polnili: (1) pritrjenim TiO_2 na delce stekla, (2) pritrjenim TiO_2 na stekleno volno [43] in (3) pritrjenim TiO_2 na steklene kroglice [42, 43].

Neenakomerna osvetljenost fotokatalizatorja in neenakomeren pretok preko prereza reaktorja in posledično neenakomeren zadrževalni čas so glavne pomanjkljivosti, ki lahko spremljajo ta tip reaktorja. Po drugi strani pa PBR-reaktorji ponujajo naslednje prednosti: (1) vode po fotokatalitski obdelavi ni treba filtrirati kot v primeru suspenzijskih reaktorjev; (2) omogočajo bistveno povečanje površine fotokatalizatorja z izbiro primerne podlage/polnila; (3) imobilizacija tankih plasti TiO_2 na UV transparentno podlago omogoča enakomerno porazdelitev svetlobe v reaktorju; (4) dinamika pretoka skozi reaktor omogoča boljše mešanje, kar stanjša difuzivno plast ob fotokatalizatorju in (5) reaktorji s polnilom imajo na splošno manj težav z odnašanjem delcev fotokatalizatorja kot pri reaktorjih z lebdečim fotokatalizatorjem (FBPR) [30].

3 FOTOKATALITSKO ČIŠČENJE ZRAKA

Obstajajo štiri vrste aplikacij za čiščenje zraka z uporabo fotokatalize: čiščenje notranjega zraka, čiščenje zunanega zraka, čiščenje procesnih plinov ter

čiščenje raztopljenih onesnaževal. Glede na število znanstvenih publikacij je daleč najaktivnejše področje čiščenja notranjega zraka [44], ki presega druge tudi po številu objavljenih patentov [45].

3.1 Onesnaževala notranjega zraka

V znanstveni literaturi je bilo preučeno že veliko število onesnaževal, ki so primerna za razgrajevanje z uporabo fotokatalize. Najpomembnejša skupina onesnaževal so BTEX-i (benzen, toluen, etilbenzen in ksilen) in klorirani ogljikovodiki, na primer trikloroetilen (TCE). Poleg teh skupin so preučene še druge aromatske spojine, ogljikovodiki, aldehidi, etri in alkoholi. Veliko dela je bilo narejenega tudi pri preučevanju dušikovih oksidov, ki so predvsem zanimivi za fotokatalitske sisteme, ki čistijo zunanji zrak.

3.2 Razgradni produkti

Pri procesu fotokatalize pa se pojavljajo tudi razgradni produkti, ki so neželeni in včasih tudi bolj toksični od izvirnega onesnaževala. Pri razgradnji metanola so raziskovalci zaznali sledi formaldehida [41], pri etanolu pa acetaldehida, formaldehida in pripadajočih kislin [46] ter sledi metanola [47]. Tudi pri oksidaciji toluena se pojavljajo stabilni intermediati, kot so benzaldehid, benzojska kislina, benzen [48].

3.3 Fotokatalitski reaktorji za čiščenje zraka

Zaradi številnih vrst reaktorjev je težko narediti primerjavo med njimi. Iz tega razloga se lahko naredi klasifikacija različnih vrst reaktorjev glede na en parameter. Eden od takih načinov razvrščanja reaktorjev je glede na konfiguracijo UV-svetilk z ozirom na reakcijsko območje [49, 50] ali glede na geometrijo pretoka plina [44]. Vrste reaktorjev so tako ploščati, cevni in kroglasti reaktorji [51]. Različne konfiguracije vplivajo na lastnosti reakcijske površine, prenos snovi in fotokatalitske reakcije [50].

Druga razvrstitev je odvisna od načina obratovanja. Tako sta mogoči dve skupini: šaržni reaktorji in pretočni reaktorji [44]. Večina šaržnih reaktorjev deluje v obtočnem načinu, kjer je reakcijski volumen majhen – po navadi nekaj litrov, v primerjavi s skupno prostornino (navadno rezervoar, soba, vozilo), ki je nekaj redov velikosti večja. Pretočni reaktorji se uporabljajo za ravnanje s procesnimi plini, kjer je prisoten vir onesnaževal.

Cevni reaktorji

Za to vrsto reaktorjev je značilno, da onesnažen zrak teče skozi cev, v kateri je pritrjen fotokatalizator v različnih oblikah: tanke plasti s suspendiranimi delci,

monolit ali prah, pritrjen na podlago [44]. Odlikuje jih dobra osvetljenost katalizatorja, saj je vir sevanja sijalka na sredini reaktorja, čeprav je prenos onesnaževala počasen, prav tako je površina katalizatorja majhna. Obstajajo različne vrste cevni fotoreaktorjev: kot reaktorji s suspendiranim TiO_2 (najpogosteje Degussa P25), TiO_2 , pritrjen na porozne podlage, reaktorji z vrtljivo plastjo, plazmatski reaktorji, cevni reaktorji s katalizatorjem, pritrjenim na notranjo steno cevi, monolitni cevni reaktorji, reaktorji s prepustnimi stenami itd. [52]

Večcevni reaktor je sestavljen iz več enakih paralelnih cevi, na katerih je imobiliziran katalizator in ki skupaj tvorijo zaključeno celoto [53] (slika 9b). V raziskavi so potrdili linearno odvisnost med velikostjo reaktorja in stopnjo razgradnje, kar v reaktorjih s suspendiranimi delci ni mogoče. V nadaljevanju sta opisani dve različici – tisti, ki sta največkrat uporabljeni [49].

Krožni reaktorji

Krožni reaktorji so posebna vrsta cevni reaktorjev in so sestavljeni iz dveh koncentričnih (navadno steklenih) valjev. Onesnažen zrak je potisnjen med ta valja. Katalizator je navadno v obliki tanke plasti, naložene na notranji steni zunanjega valja, osvetljen z UV-svetilko, postavljeno v sredino notranjega valja [54].

Postavitve krožnih reaktorjev so podobne cevni reaktorjem in vključujejo krožne reaktorje z vrtnčasto plastjo, reaktor s katalizatorjem, nanesenim na notranjo steno zunanjega valja ali zunanji steni notranjega valja, in reaktor s prepustno plastjo [33, 55]. Posebna vrsta reaktorja s prepustno plastjo je tako imenovani foto-CREC-zračni reaktor, ki ga je razvila de Lasova skupina [56] in je omenjen že pri čiščenju vod. Reaktor je narejen iz cevi, podobne Venturijevi, ki vsebuje oglato košarico, pokrito s pleteno mrežo iz steklenih vlaken in prežeto s TiO_2 na njenih stenah [44] (slika 9f).

Reaktorji s fluidiziranim slojem

Fotoreaktorji s fluidizirano plastjo (slika 9a) so zmožni delovati pri visokih hitrostih dovodnega zraka [57, 58]. Zasnova omogoča majhen padec tlaka in dober stik med katalizatorjem in onesnaženim zrakom [59, 60].

Monolitni cevni reaktorji

»Honeycomb« ali monolitni reaktorji so bili razviti predvsem za obdelavo avtomobilskih izpuhov in so bili šele kasneje za druge namene (npr. selektivna katalitična redukcija NO_x) [33, 61, 62]. Reaktorji vsebujejo veliko vzporednih kanalov, ki imajo premer navadno reda velikosti nekaj milimetrov. Prednosti

monolitnih reaktorjev so majhen padec tlaka in visoko razmerje površina : prostornina, s čimer se izognemo omejujočemu faktorju pri cevnih reaktorjih, po drugi strani pa so v slabšem položaju zaradi nezadostne osvetlitve katalizatorja [49].

Reaktor je sestavljen iz ene ali več plasti monolitnega katalizatorja in med njimi je ena ali več UV-svetilk (slika 9c). Poseben tip monolitnih reaktorjev je tudi tako imenovani Carberryjev reaktor, pri katerem je katalizator imobiliziran na podlago, ki je vrteča in tako omogoča boljše mešanje in tudi boljši stik katalizatorja z onesnaževalom. Luči so postavljene v krožni postavitvi zunaj reaktorja, za njimi pa je poliran

aluminij za usmerjanje in enakomerno porazdelitev svetlobe [3].

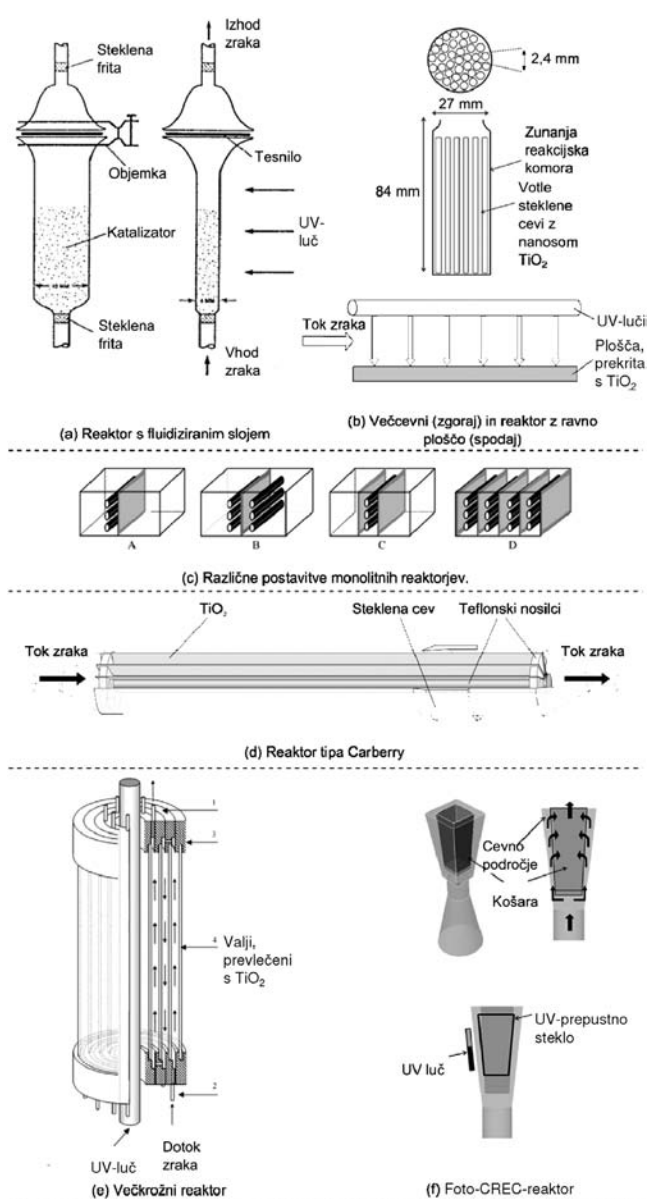
Tako kot večina omenjenih reaktorjev, je tudi ta uporaben tako za čiščenje zraka kot tudi za čiščenje vode. Odločilni parametri, ki določajo učinkovitost te vrste reaktorja, so: položaj žarnic in monolitnih plasti ter pretok zraka skozi reaktor [63].

Reaktorji z ravno ploščo

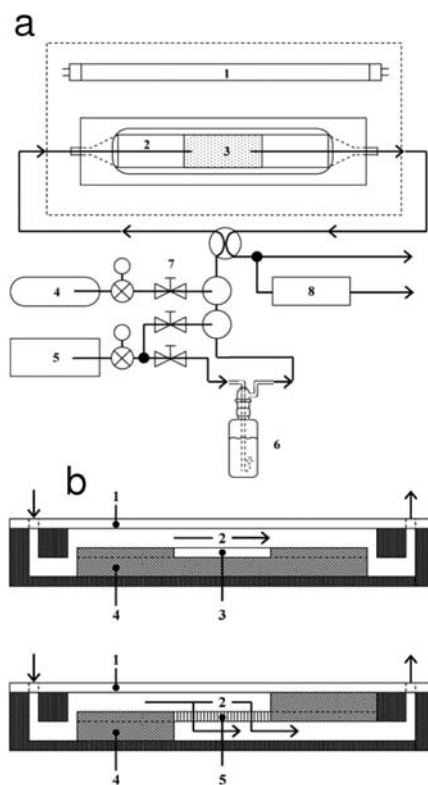
Za to obliko reaktorjev je značilna tanka plast fotokatalizatorja, ki je nanesena na ravnih in ukrivljenih («cik-cak») podlagah, navadno narejenih iz stekla ali kovine. Pretok zraka je vzporeden s ploščo katalizatorja [64]. Pri tej vrsti reaktorja je mogoč dober prenos onesnaževala do katalizatorja, vendar pa je površina le-tega omejujoč parameter (slika 9b).

3.4 ISO-standardi

Za ugotavljanje fotokatalitske aktivnosti materialov se v zadnjem času pojavlja velika potreba po standardnih preizkusih, ki bi preizkuse materialov poenotili in omogočili primerjanje rezultatov med različnimi laboratoriji, pri čemer je edini faktor vpliva na hitrost reakcije material sam, ne pa geometrija reaktorja – le-ta je namreč poenotena. Do sedaj so bili objavljene tri ISO-metode za čiščenje zraka s fotokatalizo [68], vsaka je namenjena razgrajevanju različnega



Slika 9: Sheme različnih fotokatalitskih reaktorjev za čiščenje zraka; povzeto po naslednjih virih: a [65], b [53], c [33], e [66], f [67]



Slika 10: Shema fotoreaktorskega sistema pri ISO-testih za preizkušanje fotokatalitske aktivnosti (a) [68], shema fotoreaktorja z ravno ploščo (b, zgoraj) in monolitnega reaktorja (b, spodaj) [68].

hlapnega onesnaževala. To so: dušikov oksid (NO), ISO 22197-1, acetaldehid, ISO 22197-2 in toluen, ISO 22197-3.

Sistem ISO fotoreaktorskega sistema za čiščenje zraka (slika 10a) je sestavljen iz UVA-vira svetlobe (1), ki osvetljuje borosilikatno celico (2), v kateri je vzorec fotokatalitsko aktivnega materiala (predlagane velikosti 5 cm × 10 cm, debeline 5 mm) (3), ter preizkusnega onesnaževala (4), ki je zmešan z zrakom (5) z relativno vlažnostjo 50 % (z uporabo Drechselove posode, napolnjene z vodo) (6). Pretok zraka v sistemu je reguliran s kontrolerji masnega pretoka (7), njegova analiza pa je narejena z uporabo ustreznega analitskega sistema (8). Uporabljata se dva različna fotoreaktorja: reaktor z ravno ploščo in monolitni reaktor (slika 10b). Pri prvem zrak potuje po ozki špranji (5 mm) med fotokatalizatorjem in steno celice, medtem pri drugem zrak potuje skozi vzorec.

4 SKLEPI

Fotokatalitsko čiščenje vode in zraka je naraščajoče področje raziskovanja. Kljub temu pa ostaja še veliko neraziskanega: od vplivov karakteristik fotokatalizatorjev na njihovo učinkovitost do pomembnosti vseh parametrov pri načrtu reaktorja, ki vplivajo na končno učinkovitost za čiščenje vode/zraka. Z napredkom računalništva v zadnjih desetletjih predvsem na področju čiščenja zraka veliko število raziskovalcev uporablja numerično modeliranje reaktorjev, kar prihrani veliko časa in denarja. Nekateri največji cilji za prihodnost so: razvoj fotokatalizatorja, ki bo aktiven pri vidni svetlobi, razvoj katalizatorja, kjer ne bo prihajalo do zmanjšanja aktivnosti v času, načrt reaktorja z dobro osvetljenostjo, dobrim masnim prenosom ter hkrati veliko površino.

5 LITERATURA

- [1] L. Zhang, R. Dillert, D. Bahnemann, M. Vormoor, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012), 7491–7507
- [2] C. Akly, P. A. Chadik, D. W. Mazyck, *Appl. Catal. B Environ.*, 99 (2010), 329–335
- [3] M. Tasbihi, M. Kete, A. M. Raichur, N. N. Tušar, U. L. Stangar, *Environ. Sci. Pollut.*, 19 (2012), 3735–3742
- [4] A. Folli, C. Pade, T. B. Hansen, T. De Marco, D. E. Macphee, *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012), 539–548
- [5] X. Zhu, M. A. Nanny, E. C. Butler, *Water Res.*, 42 (2008), 2736–2744
- [6] M. Sanchez, M. J. Rivero, I. Ortiz, *Desalination*, 262 (2010), 141–146
- [7] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today*, 147 (2009), 1–59
- [8] F. Sciacca, J. A. Rengifo-Herrera, J. Wethe, C. Pulgarin, *Sol. Energy*, 85 (2011), 1399–1408
- [9] L. Rizzo, *J. Hazard. Mater.*, 165 (2009), 48–51
- [10] F. Chen, X. Yang, H. K. C. Mak, D. W. T. Chan, *Build. Environ.*, 45 (2010), 1747–1754
- [11] G. Liu, N. Hoivik, K. Wang, H. Jakobsen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 105 (2012), 53–68
- [12] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, *Water Res.*, 44 (2010), 2997–3027
- [13] H. De Lasa, B. Serano, M. Salaiques, *Photocatalytic reaction engineering, Springer Science+Business Media*, 2005, 17–27
- [14] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, G. Longo, V. Tufano, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75 (2000), 131–136
- [15] K. Sopajaree, S. A. Qasim, S. Basak, K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999), 533–539
- [16] R. M. Alberici, W. F. Jardim, *Water Res.*, 28 (1994), 1845–1849
- [17] M. J. Benotti, B. D. Stanford, E. C. Wert, S. A. Snyder, *Water Res.*, 43 (2009), 1513–1522
- [18] D. Chen, A. K. Ray, *Appl. Catal. B Environ.*, 23 (1999), 143–157
- [19] D. Chen, A. K. Ray, *Water Res.*, 32 (1998), 3223–3234
- [20] A. K. Ray, A. A. C. M. Beenackers, *AIChE J.*, 43 (1997), 2571–2578
- [21] N. K. VelLeitner, E. Le Bras, E. Foucault, J.-L. Bousgarbics, *Water Sci. Technol.*, 35 (1997), 215–222
- [22] J. G. Sczechowski, C. A. Koval, R. D. Noble, *Chem. Eng. Sci.*, 50 (1995), 3163–3173
- [23] B. E. Butters, A. L. Powell, Method and system for photocatalytic decontamination, U. S. patent US5462674 (1995)
- [24] R. Bonneze, P. Haugsjaa, E. Heller, A. Heller, J. Say, S. Sitkiewitz, Apparatus for photocatalytic fluid purification, U. S. patent US5790934 (1990)
- [25] M. Salaiques, B. Serrano, H. I. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001), 5455–5464
- [26] A. K. Ray, in *Adv. Chem. Eng. Photocatalytic Technol.* (H. I. de Lasa, B. S. Rosales, Academic Press, 2009) 36, 145–184
- [27] G. L. Puma, P. L. Yue, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001), 5162–5169
- [28] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 46 (2007), 781–789
- [29] S. Malato, J. Blanco, D. C. Alarcón, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, *Catal. Today*, 122 (2007), 137–149
- [30] G. E. Imoberdorf, G. Vella, A. Sciafani, L. Rizzuti, O. M. Alfano, *AIChE J.*, 56 (2010), 1030–1044
- [31] R. Molinari, F. Pirillo, M. Falco, V. Loddo, L. Palmisano, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 43 (2004), 1103–1114
- [32] G. Plesch, M. Vargova, U. F. Vogt, M. Gorba, K. Jesenak, *Mater. Res. Bull.*, 47 (2012), 1680–1686
- [33] G. B. Raupp, A. Alexiadis, M. M. Hossain, R. Changrani, *Catal. Today*, 69 (2001), 41–49
- [34] P. S. Mukherjee, A. K. Ray, *Chem. Eng. Technol.*, 22 (1999), 253–260
- [35] A. K. Ray, A. A. C. M. Beenackers, *Catal. Today*, 40 (1998), 73–83
- [36] U. Černigoj, U. L. Štangar, P. Trebše, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 188 (2007), 169–176
- [37] U. Černigoj, U. L. Štangar, P. Trebše, *Appl. Catal. B Environ.*, 75 (2007), 229–238
- [38] U. Černigoj, U. L. Štangar, P. Trebše, M. Sarakha, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 201 (2009), 142–150
- [39] K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994), 670–674
- [40] N. J. Peill, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998), 398–404
- [41] R. J. Nelson, C. L. Flakker, D. S. Muggli, *Appl. Catal. B Environ.*, 69 (2007), 189–195
- [42] G. B. Roupp, J. A. Nico, S. Annangi, R. Changrani, R. Annapragada, *AIChE J.*, 43 (1997), 792–801
- [43] H. Al-Ekabi, N. Serpone, E. Pelizzetti, C. Minero, M. A. Fox, R. B. Draper, *Langmuir*, 5 (1989), 250–255
- [44] Y. Paz, in *Adv. Chem. Eng. Photocatalytic Technol.* (H. I. de Lasa, B. S. Rosales, Academic Press, 2009) 36, 289–336
- [45] Y. Paz, *Appl. Catal. B Environ.*, 99 (2010), 448–460
- [46] A. V. Vorontsov, V. P. Dubovitskaya, *J. Catal.*, 221 (2004), 102–109
- [47] A. Wisthaler, P. Strøm-Tejsten, L. Fang, T. J. Arnaud, A. Hansel, T. D. Märk, D. P. Wyon, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007), 229–234
- [48] L. Sun, G. Li, S. Wan, T. An, *Chemosphere*, 78 (2010), 313–318
- [49] F. Jovic, V. Tomasic, *Kem. Ind.*, 60 (2011), 387–403
- [50] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. J. Lamson, R. Zhao, *Atmos. Environ.*, 43 (2009), 2229–2246
- [51] Y. Zhang, R. Yang, R. Zhao, *Atmos. Environ.*, 37 (2003), 3395–3399

- [52] A. O. Ibadon, I. M. Arabatzis, P. Falaras, D. Tsoukleris, *Chem. Eng. J.*, 133 (2007), 317–323
- [53] M. Adams, N. Skillen, C. McCullagh, P. K. J. J. Robertson, *Appl. Catal. B Environ.* 130–131 (2013), 99–105
- [54] G. E. Imoberdorf, A. E. Cassano, H. A. Irazoqui, O. M. Alfano, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2007), 1138–1154
- [55] D. Clarke, *Icarus*, 147 (2000), 282–291
- [56] H. Ibrahim, H. De Lasa, *Appl. Catal. B Environ.*, 38 (2002), 201–213
- [57] T. H. Lim, S. D. Kim, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 44 (2005), 327–334
- [58] K. Sekiguchi, K. Yamamoto, K. Sakamoto, *Catal. Commun.*, 9 (2008), 281–285
- [59] O. Prieto, J. Feroso, R. Irusta, *Int. J. Photoenergy*, ID 32859 (2007), 1–8
- [60] M. Tasbihi, U. L. Štangar, U. Černigoj, J. Jirkovsky, S. Bakardjievac, N. N. Tušar, *Catal. Today*, 161 (2011), 181–188
- [61] P. Du, J. T. Carneiro, J. A. Moulijn, G. A. Mul, *Appl. Catal. A Gen.*, 334 (2008), 119–128
- [62] C. Nicoletta, M. Rovatti, *Chem. Eng. J.*, 69 (1998), 119–126
- [63] J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, *Catal. Today*, 122 (2007), 66–77
- [64] T. N. Obee, S. O. Hay, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1987), 2034–2038
- [65] J. Peral, X. Domenech, D. F. Ollis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70 (1997), 117–140
- [66] G. E. Imoberdorf, H. A. Irazoqui, A. E. Cassano, O. M. Alfano, Modelling of a multi-annular photoreactor for the degradation of perchloroethylene in gas phase, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 1–10 (2005)
- [67] S. Romero-Vargas Castrillón, H. Ibrahim, H. De Lasa, *Chem. Eng. Sci.*, 61 (2006), 3343–3361
- [68] A. Mills, C. Hill, P. K. J. Robertson, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 237 (2012), 7–23