

ПОТЕНЦИЈАЛ ПРИМЕНЕ ПРОЦЕСА ФОТОКАТАЛИЗЕ У ТРЕТМАНУ ИНДУСТРИЈСКИХ ОТПАДНИХ ВОДА

POTENTIAL APPLICATION OF THE PHOTOCATALYSIS PROCESS IN THE TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER

АЛЕКСАНДАР ЈОВАНОВИЋ¹

МЛАДЕН БУГАРЧИЋ²

МИЛИЦА МИШИЋ³

ДИМИТРИЈЕ АНЂИЋ⁴

МИРОСЛАВ СОКИЋ⁵

ВЛАДИМИР ПАВИЋЕВИЋ⁶

Прегледни научни рад

DOI: 10.5937/VIK24411J

Резиме: Загађење животне средине, пре свега водотокова, представља велики проблем модерног друштва. Повећане концентрације загађујућих материја органског порекла довеле су до тога да стандардне технике пречишћавања вода не могу да одговоре законским захтевима квалитета вода. У циљу смањења еколошког притиска на екосистем,

¹ Александар Јовановић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Булевар Франше де Епера 86, Београд, a.jovanovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0001-9867-9282

² Младен Бугарчић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Булевар Франше де Епера 86, Београд, m.bugarcic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-6119-4414

³ Милица Мишић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Булевар Франше де Епера 86, Београд, m.misic@itnms.ac.rs, ORCID: 0009-0001-8274-3136

⁴ Димитрије Анђић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Булевар Франше де Епера 86, Београд, d.andjic@itnms.ac.rs, ORCID: 0009-0001-6824-5202

⁵ Мирослав Сокић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Булевар Франше де Епера 86, Београд, m.sokic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-4468-9503

⁶ Владимир Павићевић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд, vpravicevic@tmf.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0003-2180-0085

и због често токсичних карактеристика органског загађења, потребно је оксидисати присутно загађење и превести га у неопасан облик. Процеси који имају све већу примену јесу напредни оксидациони процеси, међу којима се издваја фотокатализа. Употребом фотокатализе, могуће је превести сву органску материју до угљеник(IV)-оксида и воде. Оптимизацијом процесних параметара могуће је додатно унапредити систем и повећати му ефикасност у постројењима за третман индустријских отпадних вода.

Кључне речи: фотодеградација, органске загађујуће материје, отпадне воде, заштита животне средине

Abstract: Pollution of water bodies is a significant issue in modern society, with increased concentrations of organic pollutants rendering standard water treatment techniques insufficient to meet legal water quality standards. To reduce ecological pressure and mitigate the toxicity of these pollutants, it is necessary to oxidize and transform them into non-hazardous forms. Advanced oxidation processes, particularly photocatalysis, have gained prominence for this purpose. Photocatalysis enables the complete conversion of organic matter into carbon dioxide and water. Optimizing process parameters can further enhance the efficiency of photocatalysis in industrial wastewater treatment plants.

Key Words: photodegradation, organic pollutants, wastewaters, environmental protection

1. Уводна разматрања

Присуство различитих загађујућих материја у животној средини последица је све веће активности индустрије и пољопривреде. Нове класе органских једињења, нови производи и технологије неминовно су довели до увећане забринутости њиховог утицаја по живи свет, те је неопходно пратити њихове физичкохемијске карактеристике и понашање у животној средини. Пестициди, ђубрива, боје, фармацеутици само су неки од перзистентних органских загађујућих материја које се често могу детектовати у различитим сферама животне средине, па тако и у отпадним водама [1].

Третман насталих отпадних вода неопходно је извршити на ефикасан начин. Тренутно коришћене, конвенционалне, технике често не могу да на задовољавајући уклоне присутно загађење [2]. Различите индустрије генеришу различите токове отпадних материја које често заврше у отпадним/процедним водама. Пораст производње и броја становника условио је и већу потрошњу природне воде, коју је даље поново потребно процесирати и квалитативно довести у законске оквире. Фотокатализа се издваја као једна од најуспешнијих техника, и припада групи напредних оксидационих процеса. Предности њене примене огледају се у: могућности рада на атмосферским условима (температура, притисак, влажност ваздуха), не настајању често токсичног талога који треба поново процесирати и немању потребе за додатним хемијским агенсима приликом процеса пречишћавање воде [3].

Различити материјали су нашли примену у овој области инжењерства заштите животне средине [4]. Посебно се издвајају фотокатализатори на бази титан(IV)-оксида, као и његови структурни композити. Различитим хемијским методама могуће је модификовати површину ових материјала унапређујући већ добре перформансе као што су хемијска и механичка постојаност, нетоксичност, доступност, могућност примене различитих извора за активацију површине и генерисања парова електрон/шупљина (e^-/h^+) [3].

Овај рад има за циљ да прикаже основе технологије пречишћавања индустријских отпадних вода применом фотокаталитичких система. Биће дат приказ основних процесних параметара који утичу на ефикасност процеса. Овај прегледни рад треба да додатно допринесе постојећим прегледним радовима анализом примена процеса фотокатализе за уклањање различитих полутаната из отпадних вода коришћењем фотокатализатора на бази титан(IV)-оксида.

2. Процес фотокатализе и процесни параметри

2.1. Принцип процеса фотокатализе

Механизам процеса фотокатализе је детаљно описан у неколико радова [5-9]. Укратко, приликом озрачивања површине фотокатализатора, долази до побуђивања електрона (e^-) у валенцијском слоју и њиховог преласка у проводни слој електронског омотача. На упражњеном месту, долази до генерисања позитивне шупљине (h^+). Настали парови учествују у комплексним реакцијама оксидације и редукције присутних органских молекула у узорцима вода (слика 1).



Слика 1. Шематски дијаграм фотокатализе [10]
Figure 1. Schematic diagram of photocatalysis [10]

Кинетика процеса фотокатализе прати једначину псеудо првог реда:

$$\ln (C_0/C_t) = - k \cdot t \quad (1)$$

где су C_0 и C_t концентрације посматраног полутанта на почетку и у одређеном тренутку посматране реакције, k је константа брзине.

У наставку рада ће бити наведени главни параметри фотокаталитичког процеса.

2.2. Количина фотокатализатора, рН вредност, температура

Неколико фактора, као што су доза катализатора, почетна концентрација загађујуће материје, рН и температура утичу на ефикасност фотокаталитичке деградације. Када се посматра параметар - доза катализатора, треба имати на уму да је ово можда и најбитни фактор који утиче на ефикасност процеса. Наиме, при увећаним концентрацијама фотокатализатора може доћи до агломерације честица и каснијег таложења истих или до расипања улазног зрачења емитујућег извора, док са друге стране, при ниским концентрацијама коришћеног фотокатализатора не долази до формирања довољног броја активних центара на површини материјала [11]. Оба ова феномена воде ка ниској ефикасности процеса, те је детаљним експерименталним радом потребно дефинисати оптималну концентрацију.

Вредност рН раствора фотокаталитичког система такође битно утиче на процес разградње. рН раствора утиче на адсорпцију полутанта, оксидациони потенцијал, могућу агломерацију фотокатализатора, степен јонизације и структуру полутанта [12, 13]. Вредност рН на којој нема присутног површинског наелектрисања, односно површина је потпуно неутралисана, назива се тачка нултог наелектрисања (рН_{рзс}). Ако је рН раствора у коме је катализатор диспергован већи од рН_{рзс}, површина ће бити негативно наелектрисана. Слично, ако је рН раствора мањи од рН_{рзс}, површина ће бити позитивно наелектрисана [11]. У зависност од наелектрисања присутног молекула, треба подесити вредност рН раствора. Зарад постизања економских уштеда, фотокаталитичке реакције се обично одвијају на собној температури. На температурама испод 0°C долази до пораста активационе енергије услед смањења брзине десорпције. Са друге стране, ако температура порасте преко 80°C, адсорпција реактаната постаје ограничавајући фактор [13]. Поред поменутих параметара, структурне карактеристике фотокатализатора (специфична површина, распоред пора, величина честица) утичу на укупну ефикасност процеса, те је потребно пажљиво синтетисати фотокатализаторе.

Литературним прегледом је утврђено да је процес фотокатализе нашао примену у деградацији боја, полицикличких ароматичних угљоводоника, различитих фенолних деривата, антибиотика, пестицида па чак и тешких метала

(њиховим превођењем у оксидационо стање које је мање или готово нетоксично).

Табела 1. Уклањање неких пестицида пронађених у отпадним водама процесом фотокатализе

Table 1. Removal of some pesticides found in wastewater by the process of photocatalysis

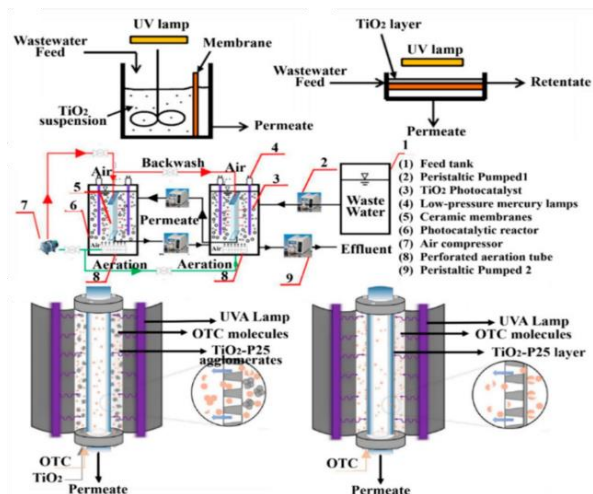
Фотокатализатор	Пестицид	Време	Ефикасност	Референца
TiO ₂ P25	карбофуран	7 h	100%	[14]
Ag/LaTiO ₃	атразин	0,67 h	100%	[14]
Ag/Ag ₂ O/TiO ₂	имазапир	3 h	100%	[14]
Ce-TiO ₂ /RGO	имидаклоприд	8 h	85%	[15]
Ce-TiO ₂ /RGO	квинапос	8 h	92%	[15]
TiO ₂ P25	тиаклоприд	0,4 h	81%	[16]
Ag-P25	тиофанат-метил	2 h	100%	[17]
Ce-P25	тиофанат-метил	2 h	100%	[17]
FeVO ₄ /r-TiO ₂	тиофанат-метил	3 h	100%	[18]
Fe _{1-x} V _x OOH/r-TiO ₂	тиофанат-метил	2,5 h	100%	[18]

Приказани резултати у табели 1 показују различите ефикасности синтетичких фотокатализатора према пестицидима. Јасно се види да дужина трајања процеса још један од кључних параметара фотокатализе.

3. Фотокаталитички системи

Избор одговарајућег реакторског система може значајно убрзати пречишћавање отпадних вода, што води значајној уштедети енергије. Тренутни проблеми који ограничавају ширу примену фотокаталитичких процеса јесу: честа немогућност увећања размера процеса са експерименталног на ниво индустрије, неодговарајући дизајн реактора, начина наношења/примене фотоактивних материјала, итд. Фотокаталитички реактор користи индуковано зрачење као извор енергије за реакције, тако да треба узети у обзир интензитет и спектар зрачења коришћеног извора светлости, као и ефикасност преноса масе и зрачења по запремини реактора.

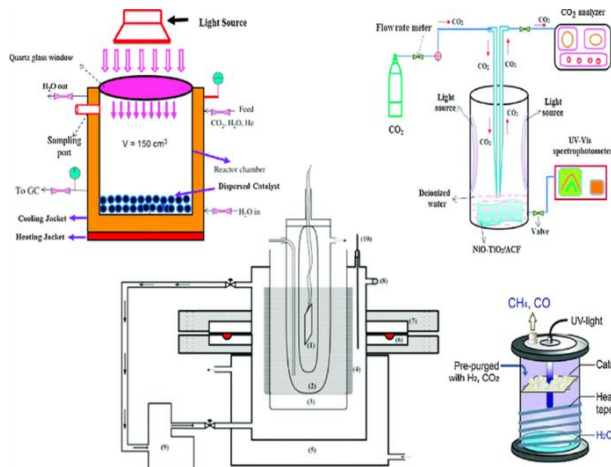
Фотокаталитички реактори се, према начину примене фотокатализатора, могу поделити на реакторе са флуидизованим слојем и реакторе са фиксним/пакованим слојем. Значај реактора са флуидизованим слојем се огледа у великој површини, високом коефицијенту преноса масе и константи брзине реакције. Поред тога, оно што се може приметити као недостатак јесте могућа агломерација честица фотокатализатора, што може довести до запушења и пада притиска у систему [19].



Слика 2. Шематски приказ реактора са флуидизованим слојем фотокатализатора [20-22]

Figure 2. Photocatalytic reactors with fluidized bed [20-22]

Иако реактор са фиксним/пакованим слојем има мању „реактивну” површину од реактора са флуидизованим слојем, предност ових система се огледа у лаком раздвајању фаза фотокатализатора и флуида, стога има велику перспективу за индустријску примену. Тренутно, избор носача фотокатализатора и технологије фиксирања су главне препреке примене ових система [23].



Слика 3. Шематски приказ реактора са фиксним слојем фотокатализатора [24-27]

Figure 3. Photocatalytic reactors with fixed bed [24-27]

4. Закључак и будућа разматрања

Истраживања о новим технологијама за третман отпадних вода су напредовала током протекле деценије захваљујући растућој свести о могућој дева-стацији животне средине. Примена унапређених оксидационих процеса нашла је своју примену у уклањању различитих загађујућих материја из вода. Посебно место је пронашла фотокатализа.

Предности фотокатализе у односу на неке друге процесе огледају се у: брзим реакцијама оксидоредукције, могућности извођења процеса на атмо-сферским условима, одсуству додатих хемијских агенаса.

Развој инжењерства материјала и заштите животне средине допринели су великом напретку у погледу синтезе и карактеризације фотокатализатора, који са новим технолошким концептима треба да даље унапреде квалитет индустријских отпадних вода пре испуштања у реципијент.

Мултидисциплинарна природа фотокатализе захтева напоре из различитих инжењерских грана, укључујући и фундаменталне науке.

Овај прегледни рад треба да подстакне даљу и подробнију дискусију стручњака са циљем убрзане и увећане примене фотокатализе у индустријских постројењима за третман отпадних вода.

Оно на чему треба даље радити у овој области се може груписати у неколико праваца:

(1) развој и синтеза нових фотокатализатора са повећаном ефикасношћу, селективношћу и могућношћу регенерације, применом нових, еколошки прихватљивијих експерименталних поступака;

(2) употреба Сунчеве енергије као извора зрачења са циљем економске оправданости примене фотокатализе;

(3) побољшање фотокаталитичких реакција коришћењем различитих типова органских и неорганских материјала зарад повећане апсорпције зрачења, раздвајања наелектрисања (e^-/h^+) и убрзаних површинских реакција;

(4) боље разумевање реакција на површини коришћених фотокатализатора зарад боље оптимизације фотокатализе.

5. Захвалница

Овај рад је подржало Министарство науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије (број Уговора 451-03-66/2024-03/200023, 451-03-65/2024-03/200135).

6. Литература

- [1] Thakur A, Kumar A, Recent advances on rapid detection and remediation of environmental pollutants utilizing nanomaterials-based (bio) sensors. *Science of The Total Environment*, 834, 155219, 2022.
- [2] Tijani J. O, Fatoba O. O, Madzivire G, Petrik L. F, A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 1-30, 2014.
- [3] Al-Nuaim M. A, Alwasiti A. A, Shnain Z. Y, The photocatalytic process in the treatment of polluted water. *Chemical papers*, 77(2), 677-701, 2023.
- [4] Ahuja T, Brighu U, Saxena K, Recent advances in photocatalytic materials and their applications for treatment of wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103759, 2023.
- [5] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann D. W, Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical reviews*, 114(19), 9919-9986, 2014.
- [6] Ajmal A, Majeed I, Malik R. N, Idriss H, Nadeem M. A, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Adv* 4: 37003–37026, 2014.
- [7] Regmi C, Joshi B, Ray S. K, Gyawali G, Pandey R. P, Understanding mechanism of photocatalytic microbial decontamination of environmental wastewater. *Frontiers in chemistry*, 6, 33, 2018.
- [8] Cruz-Ortiz B. R, Hamilton J. W, Pablos C, Díaz-Jiménez L, Cortés-Hernández D. A, Sharma P. K. ... & Byrne J. A, Mechanism of photocatalytic disinfection using titania-graphene composites under UV and visible irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 316, 179-186, 2017.
- [9] Zhu D, Zhou Q, Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100255, 2019.
- [10] Djurišić A. B, Leung Y. H, Ng A. M. C, Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Materials Horizons*, 1(4), 400-410, 2014.
- [11] Souza R. P, Freitas T. K, Domingues F. S, Pezoti O, Ambrosio E, Ferrari-Lima A. M, Garcia J. C, Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 9-17, 2016.
- [12] Jorfi S, Barzegar G, Ahmadi M, Soltani R. D. C, Takdastan A, Saeedi R, Abtahi M.: Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. *Journal of environmental management*, 177, 111-118, 2016.

- [13] Barzagan A, *Photocatalytic water and wastewater treatment*. IWA Publishing, 2022.
- [14] Mishra S, Sundaram B, A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings*, 2023.
- [15] Behera L, Barik B, Mohapatra S, Improved photodegradation and antimicrobial activity of hydrothermally synthesized 0.2 Ce-TiO₂/RGO under visible light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 620, 126553, 2021.
- [16] Banić N, Abramović B, Krstić J, Šojić D, Lončarević D, Cherkezova-Zheleva Z, Guzsvány V, Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(3-4), 363-371, 2011.
- [17] Jovanović A, Stevanović M, Barudžija T, Cvijetić I, Lazarević S, Tomašević A, Marinković A, Advanced technology for photocatalytic degradation of thiophanate-methyl: Degradation pathways, DFT calculations and embryotoxic potential. *Process Safety and Environmental Protection*, 178, 423-443, 2023.
- [18] Jovanović A, Bugarčić M, Sokić M, Barudžija T, Pavićević V, Marinković A, Photodegradation of thiophanate-methyl under simulated sunlight by utilization of novel composite photocatalysts. *Chemical Industry*, 2024.
- [19] Bello M. M, Raman A. A. A, Purushothaman M, Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment—a review of the major design and operational parameters. *Journal of Cleaner Production*, 141, 1492-1514, 2017.
- [20] Espíndola J. C, Cristóvão R. O, Mendes A, Boaventura R. A, Vilar V. J, Photocatalytic membrane reactor performance towards oxytetracycline removal from synthetic and real matrices: Suspended vs immobilized TiO₂-P25. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122114, 2019.
- [21] Leong S, Razmjou A, Wang K, Hapgood K, Zhang X, Wang H, TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 472, 167-184, 2014.
- [22] Li Q, Jia R, Shao J, He Y, Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO₂ nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor. *Journal of cleaner production*, 209, 755-761, 2019.
- [23] Phan D. D, Babick F, Nguyen M. T, Wessely B, Stintz M, Modelling the influence of mass transfer on fixed-bed photocatalytic membrane reactors. *Chemical Engineering Science*, 173, 242-252, 2017.
- [24] Sharma A, Lee B. K, Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methanol using nickel-loaded TiO₂ supported on activated carbon fiber. *Catalysis Today*, 298, 158-167, 2017.

- [25] Beigi A. A, Fatemi S, Salehi Z, Synthesis of nanocomposite CdS/TiO₂ and investigation of its photocatalytic activity for CO₂ reduction to CO and CH₄ under visible light irradiation. *Journal of CO₂ Utilization*, 7, 23-29, 2014.
- [26] Chen B. R, Nguyen V. H, Wu J. C, Martin R, Kočí K, Production of renewable fuels by the photohydrogenation of CO₂: effect of the Cu species loaded onto TiO₂ photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(6), 4942-4951, 2016.
- [27] Tahir M, Amin N. S, Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors using montmorillonite/TiO₂ supported microchannel monolith photoreactor. *Chemical engineering journal*, 230, 314-327, 2013.