

Mariola RAJCA¹

EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA WÓD W ZINTEGROWANYM PROCESIE FOTOKATALIZA-ULTRAFILTRACJA

EFFECTIVENESS OF WATER TREATMENT BY MEANS OF INTEGRATED PHOTOCATALYSIS AND ULTRAFILTRATION PROCESSES

Abstrakt: Alternatywną metodą uzdatniania wody w stosunku do metod klasycznych jest zaawansowana technika utleniania - fotokataliza, w której zanieczyszczenia są degradowane do odpowiednich produktów pośrednich, a następnie mineralizowane do ditlenku węgla i wody przy odpowiednim czasie naświetlania. W pracy omówiono wyniki badań wpływu dawki katalizatora, czasu ekspozycji oraz jakości wody na efektywność fotodegradacji naturalnych substancji organicznych (NOM).

Słowa kluczowe: NOM, fotokataliza, ultrafiltracja, oczyszczanie wód

Wzrastający poziom zanieczyszczenia wód oraz kurczące się zasoby wody do picia powodują, że dąży się do poszukiwania, a następnie wdrażania coraz to nowszych i zarazem efektywniejszych metod oczyszczania wód. Konwencjonalne metody (koagulacja, sedymentacja, filtracja, adsorpcja na węglu aktywnym) nie prowadzą do całkowitego usunięcia zanieczyszczeń, a jedynie przenoszą je do innej fazy. Zastosowanie zaś nowoczesnych zaawansowanych technik utleniania (fotokataliza) może prowadzić do całkowitej degradacji zanieczyszczeń w wodzie, rozkładając je na ditlenek węgla i wodę. Uzupełnieniem procesu fotokatalizy może być mikrofiltracja lub ultrafiltracja. W procesie fotokatalizy, w którym katalizator jest stosowany w formie zawiesiny w roztworze, membrana może stanowić skuteczną barierę dla cząstek katalizatora, umożliwiając jego odzysk i ponowne zawrócenie do fotoreaktora [1, 2].

Celem badań było określenie skuteczności pracy układu łączącego proces fotoutleniania (fotokatalizę) z procesem membranowym (ultrafiltracją) w usuwaniu naturalnych substancji organicznych (NOM) z wód.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej, a obiektem badań była woda modelowa, zawierająca kwasy fulwowe (KF) chińskiej firmy Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd. i kwasy humusowe (KH) firmy Sigma-Aldrich, oraz woda powierzchniowa z jeziora zlokalizowanego w pobliżu Chełma Śląskiego. Charakterystykę badanych wód przedstawiono w tabeli 1. Układ zintegrowany fotokataliza-ultrafiltracja polegał na sekwencyjnym przeprowadzeniu procesu fotokatalizy, po którym wykonano ultrafiltrację. Fotodegradację NOM prowadzono w stałej temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$ w reaktorze Heraeus z multifalową lampą UV o mocy 150 W. Jako fotokatalizator stosowano ditlenek tytanu TiO_2 niemieckiej firmy Degussa o symbolu P25.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 81, 32 237 22 60, email: Mariola.Rajca@polsl.pl

Fotokatalityczne utlenianie naturalnych substancji organicznych z wód prowadzono dla przedziałów czasowych, wynoszących od 30 do 180 min, mierzonych co 30 min. Proces ultrafiltracji mieszaniny poreakcyjnej prowadzono w układzie *dead-end* z wykorzystaniem membrany UF z polieterosulfonu (dla wody modelowej) i z polifluorku winylidenu (dla wody powierzchniowej) o cut-off 30 kDa. Filtrację membranową prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 0,1 MPa przy zastosowaniu zestawu badawczego Millipore CDS-10 System, który przedstawiono w pracy [3]. Badano wpływ dawki katalizatora TiO₂ (0,25; 0,50; 0,75 g/dm³) i czasu ekspozycji (30÷180 min) na efektywność fotodegradacji NOM. Efektywność procesów określano za pomocą pomiarów rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) analizatorem HiperTOC firmy Thermo Electron Corporation, absorbancji przy długości fali $\lambda = 254$ nm spektrofotometrem UV-VIS CE 1021 firmy Cecil oraz barwy fotometrem NOVA 400 firmy Merck.

Tabela 1

Charakterystyka wód

Table 1

Characteristic of waters

Parametr	Woda modelowa	Woda powierzchniowa
Odczyn pH	5,52	5,50
Przewodnictwo [mS/cm]	0,562	0,261
Mętność NTU	2,49	1,60
Absorbancja UV 1 m przy $\lambda = 254$ nm	48,9	29,30
OWO [g C/m ³]	12,45	13,46
RWO* [g C/m ³]	10,01	12,70
Barwa* [g Pt/m ³]	75	33
Zasadowość [g CaCO ₃ /m ³]	10	10
NO ₃ ⁻ [g/m ³]	-	18,63
SO ₄ ²⁺ [g/m ³]	-	98,23
Cl ⁻ [g/m ³]	-	309,1
SUVA** [m ³ /g C·m]	4,88	2,31

* próbki przefiltrowane przez filtr 0,45 μ m,** absorbancja specyficzna w nadfiolecie UV₂₅₄/RWO

Wyniki i ich omówienie

Woda modelowa

Na efektywność procesu utleniania fotokatalitycznego wpływa szereg parametrów operacyjnych [2, 4-6], z których do najważniejszych należy zaliczyć dawkę katalizatora, czas naświetlania, jakość, temperaturę i pH wody oraz zawartość rozpuszczonego tlenu w wodzie. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań usunięcia naturalnych substancji organicznych z wody modelowej (kwasy humusowe i fulwowe) w procesie fotokatalizy i układzie zintegrowanym fotokataliza-ultrafiltracja. Badano wpływ dawki katalizatora oraz czasu naświetlania na fotokatalityczne utlenianie substancji organicznych z wody.

Skuteczność usuwania substancji organicznych [%] w procesie fotokatalizy i w procesie zintegrowanym fotokataliza-ultrafiltracja (*woda modelowa*)

Tabela 2

The efficiency of natural organic matter removal from water by the photocatalysis and integrated photocatalysis-ultrafiltration process (*synthetic water*)

Table 2

Czas naświetlania [h]	Redukcja wartości [%]								
	Dawka katalizatora [g TiO ₂ /dm ³]								
	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75
	Barwa			RWO			UV ₂₅₄		
0,5	87,5	-	92,9	50,8	62,1	76,8	83,6	93,3	98,1
1	93,8	-	92,9	70,5	86,8	95,4	97,3	99,1	99,2
UV 1 - UF*	-	-	-	72,5	93,6	95,2	97,7	98,8	98,7
1,5	100	-	92,9	92,2	89,6	100	99,8	99,5	99,4
2	100	-	100	94,1	93,1	100	99,3	99,8	100
UV 2 - UF*	-	-	-	95,1	95,5	100	99,1	99,5	100
2,5	100	-	100	97,2	91,2	100	99,8	98,8	100
3	100	-	100	97,8	95,3	100	100	99,8	100
UV 3 - UF*	-	-	-	98,4	96,1	100	100	100	100

* naświetlanie UV + ultrafiltracja

Woda powierzchniowa

Analogicznie jak dla wody modelowej, w tabeli 3 przedstawiono wyniki badań usunięcia naturalnych substancji organicznych z wody powierzchniowej w procesie fotokatalizy i układzie zintegrowanym fotokataliza-ultrafiltracja.

Skuteczność usuwania substancji organicznych [%] w procesie fotokatalizy i w procesie zintegrowanym fotokataliza-ultrafiltracja (*woda powierzchniowa*)

Tabela 3

The efficiency of natural organic matter removal from water by the photocatalysis and integrated photocatalysis-ultrafiltration process (*surface water*)

Table 3

Czas naświetlania [h]	Redukcja wartości [%]								
	Dawka katalizatora [g TiO ₂ /dm ³]								
	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75
	Barwa			RWO			UV ₂₅₄		
0,5	28,4	60,6	54,5	40,1	48,2	41,5	77,4	83,7	79,0
1	55,3	72,7	69,7	53,5	65,9	57,5	86,3	89,9	90,6
UV 1 - UF*	68,4	72,7	72,7	56,7	68,0	67,9	86,3	98,4	91,9
1,5	47,4	69,7	66,6	64,1	67,8	67,2	91,1	94,8	89,1
2	50,0	66,6	66,6	71,4	69,3	83,1	91,1	96,7	96,8
UV 2 - UF*	68,4	72,7	70,4	71,8	79,2	90,4	93,5	98,7	97,3
2,5	55,3	72,7	69,7	69,8	76,7	81,2	92,5	99,7	91,6
3	68,4	72,7	66,6	70,5	83,2	89,6	95,6	99,6	94,4
UV 3 - UF*	73,7	84,8	78,8	73,1	88,0	94,5	95,2	99,9	98,3

* naświetlanie UV + ultrafiltracja

Utlenianie fotokatalityczne naturalnych substancji organicznych prowadzone w wodzie modelowej i powierzchniowej wykazało wpływ matrycy wody (składu fizyczno-chemicznego) na efektywność procesu fotoutleniania. W przypadku wody

modelowej już po 30 minutach prowadzenia procesu fotokatalizy uzyskano obniżenie RWO na poziomie 51÷77% i absorpcji 84÷98% w zależności od dawki katalizatora, podczas gdy w wodzie powierzchniowej obniżenie RWO i absorpcji było mniejsze i wynosiło odpowiednio 40÷48% i 77÷84%. Całkowite usunięcie barwy wody po czasie 90 min naświetlania uzyskano również dla wody modelowej, zaś w wodzie powierzchniowej redukcja barwy wyniosła maksymalnie 70%, przy czym wartość tego parametru nie przekraczała normy dla wody do picia (15 mg Pt/dm³) [7]. Prawdopodobnie jest to związane z jakością oczyszczanych wód. Jakość wody z pewnością wpływa na efektywność zaawansowanych procesów fotokatalitycznych z TiO₂. Badane wody cechowała jednakowa wartość zasadowości, ale różna wartość parametru SUVA, który jest wyznacznikiem składu jakościowego wód. Wody, zawierające znaczne ilości substancji humusowych, o cechach hydrofobowych, aromatycznych i makromolekularnych związków organicznych, wykazują wartość $SUVA \geq 4 \text{ m}^2/\text{g C}$. Natomiast wody, zawierające głównie substancje niehumusowe, hydrofilowe oraz o małych masach molekularnych, wykazują $SUVA \leq 2 \text{ m}^2/\text{g C}$. Wartości $SUVA_{254}$ w zakresie 2÷4 m²/g C wskazują, że w wodzie występuje mieszanina hydrofilowych i hydrofobowych substancji [8]. Wartość SUVA dla wody modelowej wynosiła 4,88, dla której efektywność procesu fotokatalizy była większa w porównaniu z wodą powierzchniową. Świadczy to o tym, że związki humusowe ulegają znacznej degradacji w procesie fotokatalizy. Naświetlanie promieniami UV w obecności ditlenku tytanu prowadzi do rozbijania pierścieni aromatycznych kwasów humusowych i fulwowych oraz częściowo do ich mineralizacji.

Wyższa efektywność procesu fotokatalizy w wodzie modelowej niż w wodzie powierzchniowej związana jest z tym, iż wody naturalne w swoim składzie zawierają jony nieorganiczne, które mogą wpływać na wydajność procesu fotokatalitycznego. W pracy [6] stwierdzono, że zastosowanie katalizatora w formie zawiesiny w obecności jonów nieorganicznych w wodzie może powodować dezaktywację powierzchni fotokatalizatora. Niektóre jony przy pewnych stężeniach (Cu²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, PO₄³⁻) zmniejszają efektywność reakcji fotokatalitycznej, podczas gdy inne (Ca²⁺, Mg²⁺) nie wpływają na wydajność procesu. Literatura donosi również [6], że aktywność powierzchni katalizatorów może być inhibitowana obecnością w wodzie jonów NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. Mechanizm inhibicji polega wtedy głównie na konkurencji w adsorpcji na powierzchni cząstek katalizatora, „zmiataniu” rodników i „dziur elektronowych” oraz bezpośredniej reakcji z fotokatalizatorem. Badana woda powierzchniowa zawierała w składzie jony azotanowe, siarczanowe i chlorkowe, które prawdopodobnie zmniejszyły efektywność procesu fotokatalizy w porównaniu do procesu prowadzonego w wodzie modelowej.

Zaobserwowano wzrost efektywności procesu fotokatalizy wraz ze wzrostem dawki katalizatora, przy czym należy pamiętać, iż zbyt wysoka dawka katalizatora może być przyczyną zjawiska ekranowania, czyli blokowania dostępu promieni UV do głębszych warstw roztworu. Szybkość reakcji fotokatalitycznej zależy zatem od dawki katalizatora i czasu naświetlania promieniami UV. Przebieg procesu fotokatalitycznego utleniania naturalnych substancji organicznych można opisać, wyznaczając stałe szybkości reakcji (k [1/min]) z równania Langmuira-Hinshelwooda [9]:

$$r = \frac{dC}{dt} = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (1)$$

Przyjmując, że rozkład związków organicznych w procesie fotokatalizy jest reakcją I rzędu, stałą szybkości reakcji można wyznaczyć, korzystając z zależności [9]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (2)$$

gdzie: k - szybkość reakcji utlenienia związków organicznych wg modelu „L-H” [$\text{mg}/\text{dm}^3 \cdot \text{min}$], K - stała równowagi adsorpcji związków organicznych, C_0/C_t - stężenie związków organicznych w chwili $t = 0$ i po czasie t .

W tabeli 4 przedstawiono wartości stałych szybkości reakcji (k) oraz czasów połowicznego rozkładu zanieczyszczeń w wodach modelowej i powierzchniowej. Analizując uzyskane wyniki stałych szybkości reakcji, potwierdzono, iż utlenianie naturalnych związków organicznych w wodzie modelowej przebiega znacznie szybciej niż w wodzie powierzchniowej. Stała szybkości reakcji jest skorelowana z czasem połowicznego rozkładu naturalnych związków organicznych. W wodzie powierzchniowej czas połowicznego rozkładu związków organicznych jest znacznie dłuższy niż w wodzie modelowej.

Tabela 4

Stałe szybkości rozkładu fotokatalitycznego NOM w zależności od dawki katalizatora

Table 4

Rate constants of NOM photocatalytic degradation, calculated for different dose of catalyst

Dawka katalizatora [g/dm^3]	Stałe szybkości reakcji k [min^{-1}]		Czasy połowicznego rozkładu [min]	
	Woda modelowa	Woda powierzchniowa	Woda modelowa	Woda powierzchniowa
0,25	0,023	0,009	30,1	77,0
0,50	0,022	0,010	31,5	69,3
0,75	0,050	0,013	13,9	53,3

Podsumowanie

Stwierdzono wysoką efektywność usuwania NOM w procesie fotokatalizy, przy czym zaobserwowano wyższe stopnie redukcji NOM dla wody modelowej niż powierzchniowej. Świadczą o tym stałe szybkości reakcji oraz czasy połowicznego rozkładu. Jest to związane ze zróżnicowanym składem wód naturalnych, w których niektóre zanieczyszczenia mogą inhibować proces fotokatalizy. Zastosowanie procesu ultrafiltracji pozwoliło na zatrzymanie (odzyskanie) katalizatora oraz zwiększenie efektywności procesu oczyszczania wód.

Podziękowania

Praca naukowa sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N N523 61 5839.

Literatura

- [1] Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. Sep Purif Technol. 2010;73:71-91. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.03.021.
- [2] Bodzek M, Rajca M. Photocatalysis in the treatment and disinfection of water. Part I. Theoretical backgrounds. Ecol Chem and Eng S. 2012;19(4):489-512. DOI: 10.2478/v10216-011-0036-5.

- [3] Rajca M, Bodzek M. Usuwanie kwasów fulwowych z wody metodami fotokatalitycznymi wspomaganymi ultrafiltracją. *Inż Ochr Środow.* 2011;14(2):101-110.
- [4] Erdim E, Soyer E, Tasiyici S, Koyuncu I. Hybrid photocatalysis/submerged microfiltration membrane system for drinking water treatment. *Desalin Water Treatm.* 2009;9:165-174.
- [5] Choo K-H, Tao R, Kim M-J. Use of a photocatalytic membrane reaktor for the removal of natural organic matter in water: Effect of photoinduced desorption and ferrihydrite adsorption. *J Membr Sci.* 2008;322:368-374. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.069.
- [6] Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 2010;44:2997-3027. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *DzU*, Nr 61, poz. 417 i zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 20 kwietnia 2010 r.
- [8] Mołczan M, Szlachta M, Karpińska A, Biłyk A. Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochr Środow.* 2006;28:11-16.
- [9] Fu J, Ji M, Wang Z, Jin L, An D. A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst. *J Hazard Mater.* 2006;B131:238-242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.039.

THE EFFECTIVENESS OF WATER TREATMENT BY MEANS OF INTEGRATED PHOTOCATALYSIS AND ULTRAFILTRATION PROCESSES

Department of Environmental and Energy Engineering, Institute of Water and Wastewater Engineering
Silesian University of Technology

Abstract: Photocatalysis is an advanced oxidation method which becomes an alternative water treatment method for classical processes. The application of photocatalysis results in total degradation of contaminants present in water which are decomposed to carbon dioxide and water. The results of the study presenting the dependence of catalyst dose, exposition time and feed water quality on the effectiveness of natural organic matter (NOM) photodegradation are discussed in this article.

Keywords: NOM, photocatalysis, ultrafiltration, water treatment