

Mariola RAJCA¹

ZASTOSOWANIE FOTOKATALITYCZNEGO REAKTORA MEMBRANOWEGO DO OCZYSZCZANIA WÓD NATURALNYCH*

APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTOR TO NATURAL WATER TREATMENT

Abstrakt: Alternatywną metodą uzdatniania wody w stosunku do metod klasycznych jest proces pogłębionego utleniania połączony z niskociśnieniową filtracją membranową. Celem badań było określenie efektywności pracy fotokatalitycznego reaktora membranowego (FRM) podczas oczyszczania wód naturalnych. W badaniach wykorzystano zanurzeniowe lampy niskociśnieniowe, emitujące promieniowanie UV przy długości fali 254 nm, ditlenek tytanu P25 jako katalizator oraz zanurzeniowy ultrafiltracyjny moduł kapilarny Zeeweed 1 (PVDF), pracujący w podciśnieniu. Badano wpływ wybranych parametrów procesowych (czas naświetlania) oraz składu oczyszczanych wód na efektywność pracy FRM w odniesieniu do usuwania naturalnych związków organicznych. Stwierdzono szereg korzyści wynikających z zastosowania hybrydowego reaktora membranowego łączącego fotokatalizę i ultrafiltrację, zwłaszcza pod względem obniżenia barwy wody i usunięcia związków organicznych o strukturach aromatycznych (wyznaczonych poprzez pomiar absorbancji UV 254 nm).

Słowa kluczowe: fotokataliza, ultrafiltracja, reaktor membranowy, oczyszczanie wód

Praktycznym rozwiązaniem w technologii membranowej, mającym wiele zalet i coraz częściej rozpatrywanym w uzdatnianiu wody, są hybrydowe reaktory membranowe. W takich reaktorach obok zasadniczej separacji membranowej, najczęściej mikrofiltracji i ultrafiltracji, realizowane są inne jednostkowe procesy oczyszczania wody. Podstawową zaletą łączenia klasycznych procesów oczyszczania wody z membranowymi, stanowiącymi hybrydowy reaktor membranowy, jest możliwość usuwania różnych frakcji zanieczyszczeń, tj. frakcji zawieszonych, koloidalnych i rozpuszczonych oraz przeciwdziałanie problemom eksploatacyjnym instalacji membranowej związanym ze zjawiskiem blokowania membran (*foulingu*), prowadzącego do spadku objętościowego strumienia permeatu [1, 2]. Nowoczesnym rozwiązaniem w uzdatnianiu wody są *fotokatalityczne reaktory membranowe* (FRM), w których w jednym urządzeniu (reaktorze) stosowany jest fotokatalizator w formie zawiesiny, natomiast membrana zanurzeniowa pełni funkcję bariery dla cząstek katalizatora, oddzielając go od czystej wody [3-7].

Celem badań było określenie efektywności pracy hybrydowego fotokatalitycznego reaktora membranowego (FRM) podczas oczyszczania wód powierzchniowych i możliwości zastosowania FRM w układzie technologicznym uzdatniania wód.

Metodyka badań

Obiektem badań były dwie próbki wody powierzchniowej. Jedną wodę pobrano z ujęcia SUW Kozłowa Góra w lipcu, charakteryzującą się wysoką mętnością (ok. 20 NTU), w związku z czym przed oczyszczaniem w fotokatalitycznym reaktorze membranowym poddano ją wstępnej filtracji przez filtr miękkiej. Drugą wodę pobrano

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

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

z ujęcia ZUW Goczałkowice w sierpniu. Charakterystykę badanych wód zamieszczono w tabeli 1.

Charakterystyka wód

Tabela 1

Characteristic of waters

Table 1

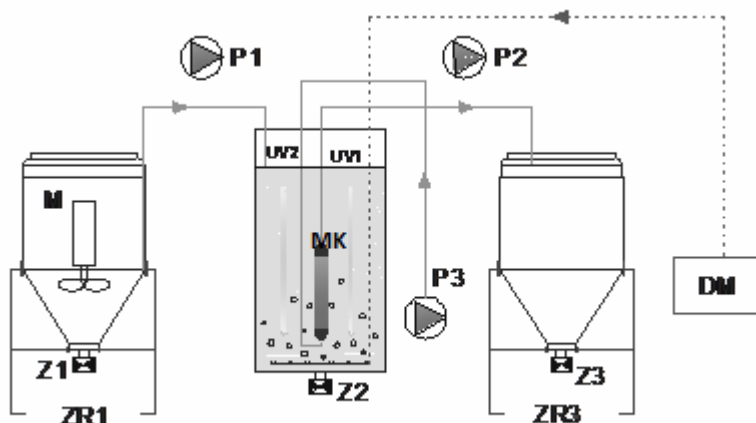
Parametr	Ujęcie SUW Kozłowa Góra	Ujęcie ZUW Goczałkowice
RWO [mg/dm ³]	13,48*	5,12*
OWO [mg/dm ³]	16,00	5,86
UV ₂₅₄ [l/m]	27,0*	10,4*
SUVA [m ³ /gC·m]	2,05	2,03
Barwa [mg Pt/dm ³]	22*	10*
Temperatura [°C]	23	22
pH [-]	7,95	7,08
Przewodność wł. [μS/cm]	328	186
Mętność [NTU]	6,42	4,40
Twardość og. [mg CaCO ₃ /dm ³]	140	80
Zasadowość [mmol/dm ³]	2,4	1,4
Wapń [mg/dm ³]	32,0	30,4

* próbki przefiltrowane przez filtr 0,45 μm; ** absorbancja specyficzna w nadfiolecie UV₂₅₄/RWO

Badania oczyszczania wód przeprowadzono w przepływowym fotokatalicznym reaktorze membranowym (FRM) przedstawionym schematycznie na rysunku 1. W reaktorze zamontowany był ultrafiltracyjny, kapilarny moduł zanurzeniowy ZeeWeed®1 (ZW1), wykonany z polifluorku winylidenu (PVDF), firmy GE Water&Process Technologies. Nominalna wielkość porów membran kapilarnych wynosiła 25 kDa, a powierzchnia czynna 0,046 m². Moduł membranowy pracował w podciśnieniu przy maksymalnym ciśnieniu transmembranowym 62 kPa w trybie cyklicznym lub ciągłym z okresowym płukaniem wstecznym (bacflusing) w celu zapobiegania powstawania placka filtracyjnego i utrzymania wydajności membrany na stałym poziomie.

W reaktorze o pojemności 20 dm³ prowadzony był proces fotokatalizy z zawiesiną ditlenku tytanu (TiO₂) jako katalizatora niemieckiej firmy Degussa. Utrzymanie cząstek katalizatora w zawieszeniu, dobre wymieszanie i natlenianie środowiska reakcji zapewniały dyfuzory napowietrzające, umieszczone na dnie zbiornika reaktora. Naświetlanie mieszaniny reakcyjnej, niezbędne do fotoaktywacji półprzewodnika (TiO₂), zapewniły dwie niskociśnieniowe, monofalowe lampy UV, emitujące promieniowanie przy długości fali 254 nm. Układ przepływowy polegał na stałym odbiorze wody uzdatnionej przy równoczesnym dopływie do reaktora wody surowej (stały poziom wody w reaktorze). Praca układu FRM realizowana była sekwencyjnie, czyli naprzemiennie fotokataliza i ultrafiltracja z zadaniem czasem obu tych procesów, jak również hybrydowo, z ciągłą eksploatacją membrany ultrafiltracyjnej i cyklicznym włączaniem lamp UV.

Efektywność oczyszczania wód powierzchniowych w FRM określano przez pomiary rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) analizatorem HiperTOC firmy Thermo Electron Corporation, absorbancji przy długości fali 254 nm spektrofotometrem UV-VIS CE 1021 firmy Cecil oraz barwy fotometrem NOVA 400 firmy Merck.



ZR1 - zbiornik zasilający, Z2 - zbiornik reaktora membranowego, ZR3 - zbiornik permeatu, DM - dmuchawa,
 P1 - pompa zasilająca, P2 - pompa odbierająca, P3 - pompa płukania wstecznego, M - mieszadło,
 UV1, UV2 - niskociśnieniowe lampy UV, MK - moduł kapilarny ZeeWeed®1

Rys. 1. Schemat fotokatalitycznego reaktora membranowego (FRM)

Fig. 1. Scheme photocatalysis membrane reactor (PMR)

Wyniki i ich omówienie

Oczyszczanie wód w reaktorze membranowym w jednostkowym procesie ultrafiltracji

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań oczyszczania wód powierzchniowych w reaktorze membranowym przy zastosowaniu wyłącznie zanurzeniowej kapilarnej membrany ultrafiltracyjnej. Proces ultrafiltracji wody ze zbiornika Kozłowa Góra realizowany był przez 12 godzin, natomiast w przypadku wody ze zbiornika Goczałkowice proces trwał 24 godziny.

Tabela 2

Wskaźniki zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej, jednostkowy proces UF

Table 2

Indicators of pollution in the raw water and treatment water, UF unit process

Parametr	Zbiornik Goczałkowice		Zbiornik Kozłowa Góra	
	Woda surowa	Woda oczyszczona	Woda surowa	Woda oczyszczona
UV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	0,102	0,082	0,267	0,242
Barwa [mg Pt/dm ³]	10	6	22	18
RWO [mg/dm ³]	4,96	4,14	12,41	9,77
Twardość og. [mg CaCO ₃ /dm ³]	80	80	158	156
Mętność [NTU]	6,42	0,21	4,14	0,31

Analiza otrzymanych wyników badań wykazała, iż samodzielny proces ultrafiltracji jest mało skuteczny, aby uzyskać jakość wody spełniającej wymogi przeznaczonej do picia, w przypadku wody ze zbiornika Kozłowa Góra. Zmierzone wartości jakości wody

odnoszące się do stężenia związków organicznych (RWO) znacznie przekraczają wartość normowaną w rozporządzeniu [8], wynoszącą 5 mg OWO/dm³. Po 12 godzinach eksploatacji membrany UF uzyskano około 20% obniżenie parametru RWO dla obu badanych wód. Proces membranowy okazał się natomiast bardzo skuteczny w usuwaniu mętności niezależnie od jakości wód surowych. Woda ze zbiornika goczałkowickiego odznaczała się niskim stężeniem rozpuszczonego węgla organicznego i niższą barwą, jednak fakt ten nie był powodem większej efektywności jej oczyszczenia.

W procesie samodzielnej ultrafiltracji po dłuższej eksploatacji membrany może dochodzić do przechodzenia związków małocząsteczkowych przez pory membrany do permeatu, natomiast w przypadku niskich stężeń związków organicznych w wodzie, zwłaszcza o charakterze hydrofilowym (np. w wodzie ze zbiornika Goczałkowice), również efektywność usunięcia jest niewielka.

Oczyszczanie wód w fotokatalitycznym reaktorze membranowym

Mało efektywne oczyszczania wody w jednostkowym procesie filtracji membranowej potwierdziło słuszność zintegrowania procesu ultrafiltracji z innym procesem technologicznym oczyszczania wód. W tym celu zaproponowano zastosowanie procesu fotokatalizy, w którym następuje degradacja związków organicznych poprzez szlak produktów pośrednich do ditlenku węgla i wody bez powstawania strumieni odpadowych. Integracja zaś procesu fotokatalizy z procesem ultrafiltracji w jednym urządzeniu, którym jest fotokatalityczny reaktor membranowy (FRM), pozwala na zatrzymanie fotokatalizatora w środowisku reakcji i ciągłe zastosowanie (regeneracja zachodzi na skutek mineralizacji zanieczyszczeń na jego powierzchni w obecności rodników hydroksylowych) dzięki membranie ultrafiltracyjnej, której zadaniem jest zatrzymanie cząstek katalizatora (oddzielenie od czystej wody) i ewentualne doczyszczenie wody. W tabelach 3 i 4 przedstawiono wyniki oczyszczania wód uzyskane w FRM realizowanym w układzie sekwencyjnym i hybrydowym.

Tabela 3
Wskaźniki zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej w fotokatalitycznym reaktorze membranowym (FRM), dawka TiO₂ 0,3 g/dm³, woda ze zbiornika Kozłowa Góra

Table 3
Indicators of pollution in the raw water and treatment water in photocatalysis membrane reactor (PMR), dose TiO₂ 0,3 g/dm³, water from the tank Kozłowa Góra

Parametr	Woda surowa	Woda oczyszczona Układ hybrydowy ¹⁾	Woda oczyszczona Układ sekwencyjny ²⁾
UV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	0,270	0,031	0,010
Barwa [mg Pt/dm ³]	22	1	0
RWO [mg/dm ³]	12,55	5,22	3,56
SUVA [m ³ /gC·m]	1,76	0,56	0,28
pH [-]	7,95	7,12	7,10
Przewodność wł. [μS/cm]	328	302	324
Mętność [NTU]	6,42	0,40	0,30
Twardość og. [mg CaCO ₃ /dm ³]	140	142	158

¹⁾ 30' naświetlania UV / 30' bez naświetlania + ciągła praca UF; 11 godz. pracy układu

²⁾ naprzemiennie 30' UV / 60' UF; 7 dni pracy układu

Tabela 4
Wskaźniki zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej w fotokatalitycznym reaktorze membranowym (FRM), dawka TiO_2 $0,2 \text{ g/dm}^3$, woda ze zbiornika Goczalkowice

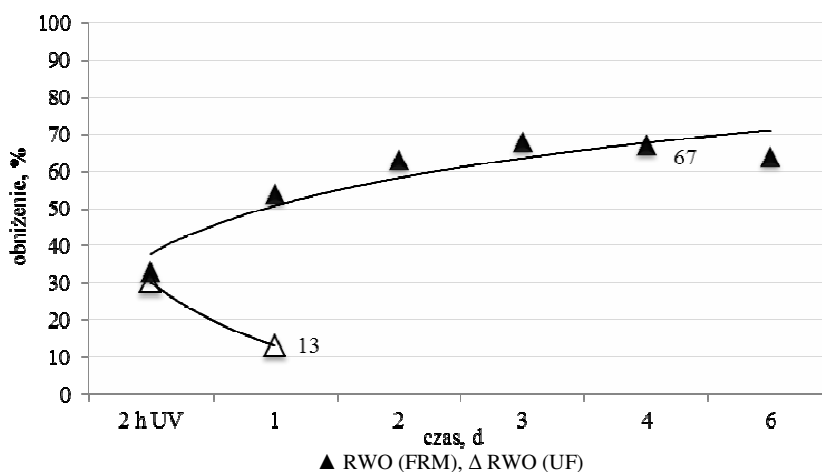
Table 4
Indicators of pollution in the raw water and treatment water in photocatalysis membrane reactor (PMR), dose TiO_2 $0,3 \text{ g/dm}^3$, water from the tank Goczalkowice

Parametr	Woda surowa	Woda oczyszczona Układ hybrydowy ¹⁾	Woda oczyszczona Układ sekwencyjny ²⁾
UV ₂₅₄ [cm^{-1}]	0,105	0,007	0,004
Barwa [mg Pt/dm^3]	9	1	0
RWO [mg/dm^3]	5,33	2,09	1,96
SUVA [$\text{m}^2/\text{gC}\cdot\text{m}$]	2,22	0,33	0,20
pH [-]	7,08	7,03	7,12
Przewodność wł. [$\mu\text{S/cm}$]	187,2	197	206
Mętność [NTU]	4,40	0,18	0,33
Twardość og. [$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$]	82,0	74,0	74,0

¹⁾ 30' naświetlania UV / 30' bez naświetlania + ciągła praca UF; 48 godz. pracy układu

²⁾ naprzemiennie 30' UV / 60' UF; 48 godz. pracy układu

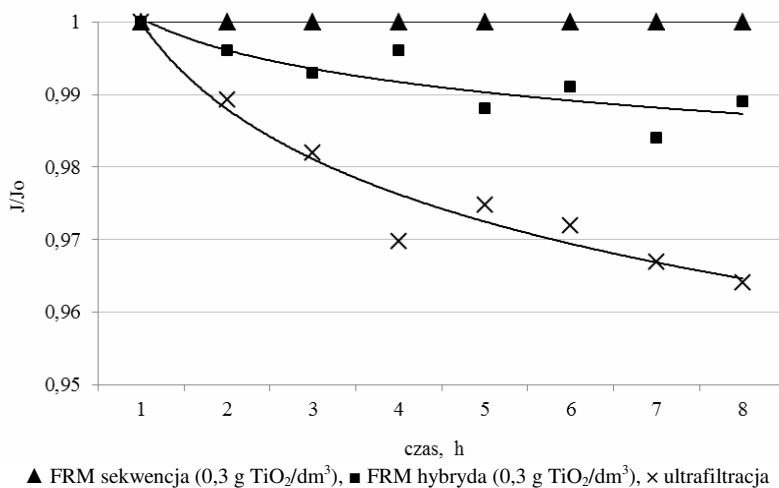
Wyniki przedstawione w tabelach 3 i 4 pozwalają na sformułowanie wniosku, iż oczyszczanie wód w fotokatalitycznym reaktorze membranowym daje dużo lepszą efektywność usunięcia zanieczyszczeń w porównaniu do jednostkowego procesu ultrafiltracji (tab. 2). Zaobserwowano również, iż obniżenie rozpuszczonego węgla organicznego malało w czasie w procesie jednostkowej ultrafiltracji, natomiast rosło w czasie i dochodziło do pewnej stabilizacji w przypadku zastosowania integracji procesu fotokatalizy z ultrafiltracją w jednym urządzeniu FRM (rys. 2).



Rys. 2. Zależność efektywności obniżenia mierzonych parametrów od czasu podczas pracy FRM w układzie sekwencyjnym fotokataliza - UF (dawka TiO_2 $0,2 \text{ g/dm}^3$) oraz w jednostkowym procesie UF, woda ze zbiornika Goczalkowice

Fig. 2. The dependence on the effectiveness of reducing the measured parameters to time during work PMR in sequence system photocatalysis - UF (dose TiO_2 $0,2 \text{ g/dm}^3$) and in UF unit process, water from the tank Goczalkowice

Istotnym zjawiskiem towarzyszącym procesowi ultrafiltracji jest fouling membrany. Wyznaczono współczynniki przepuszczalności względnej membrany (J/J_0), będące wyznacznikiem intensywności zjawiska foulingu zarówno dla jednostkowego procesu ultrafiltracji, jak i układu zintegrowanego fotokataliza - ultrafiltracja. Na rysunku 3 przykładowo przedstawiono wyniki uzyskane podczas oczyszczania wody ze zbiornika w Kozłowej Górze.



Rys. 3. Zależność przepuszczalności względnej membrany od czasu podczas oczyszczania wody ze zbiornika Kozłowa Góra

Fig. 3. The dependence of the membrane relative permeability to time during water treatment from the tank Kozłowa Góra

Analiza pracy kapilarnej membrany ultrafiltracyjnej wskazuje na to, iż prowadzenie samodzielnej ultrafiltracji przyczynia się do większego foulingu membrany, niż ma to miejsce w FRM w układzie hybrydowym, zaś w przypadku FRM w układzie sekwencyjnym membrana nie ulegała zjawisku foulingu. Zaznaczyć jednak trzeba, iż nawet w procesie jednostkowym UF intensywność foulingu była niewielka (współczynnik 0,96). Intensywności zjawiska foulingu przeciwdziałało płukanie wsteczne kapilar, jak również napowietrzanie, które zapobiegało odkładaniu się zanieczyszczeń i cząstek katalizatora na powierzchni i w porach membrany. Membrana w 100% zatrzymywała cząstki katalizatora, a utworzona z czasem powłoka ditlenku tytanu chroniła membranę przed bezpośrednim osadzaniem się na powierzchni kapilar zanieczyszczeń nierozłożonych w procesie fotokatalizy i po odpowiednim naświetlaniu mogła również uczestniczyć w rozkładzie zanieczyszczeń w niej zaadsorbowanych.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie podstawowego wniosku, iż fotokatalityczne reaktory membranowe stają się ciekawą alternatywą dla wielu konwencjonalnych metod uzdatniania wody ze względu na możliwość efektywnej

degradacji naturalnych substancji organicznych w obecności fotokatalizatora TiO_2 , fotokatalizator raz dodany do oczyszczanej wody może być wielokrotnie wykorzystywany, ponieważ pozostaje niezmieniony po każdym cyklu naświetlania (następuje regeneracja katalizatora podczas mineralizacji zanieczyszczeń na jego powierzchni), zaś hybrydowy reaktor membranowy minimalizuje zajmowaną powierzchnię, w związku z czym szczególnie przydatne jest stosowanie takich urządzeń na stacjach uzdatniania wody, borykających się z brakiem terenu pod ewentualną rozbudowę stacji.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Adamski W, Majewska-Nowak K. Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochr Środow.* 2010;1:3-7.
- [2] Fu J, Ji M, Zahao Y, Wang L, Jin L, An D. *J Hazard Mater.* 2006;131:238-242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.039.
- [3] Rajca M. Zastosowanie mikrofiltracji i ultrafiltracji w membranowych reaktorach fotokatalitycznych podczas usuwania kwasów fulwowych i humusowych z wody. *Monografie PAN.* 2012;95:423-434.
- [4] Bodzek M, Rajca M. Fotokataliza w oczyszczaniu i dezynfekcji wody. Cz. 1: Podstawy teoretyczne. *Technol Wody.* 2011;4:18-33.
- [5] Chong MN, Jin B, Chow CHWK, Saint Ch. *Water Res.* 2010;44:2997-3027. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [6] Rajca M, Bodzek M. *Sep and Pur Technol.* 2013;120:35-42. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.09.019.
- [7] Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep and Pur Technol.* 2010;73:71-91. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.03.021.
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, DzU 2007, Nr 123, poz. 858 i zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 20 kwietnia 2010 r.

APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTOR TO NATURAL WATER TREATMENT

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

Abstract: The alternative method of water treatment in refer to classical methods is the use of advanced oxidation process combined with low-pressure driven membrane filtration. The aim of the study was to determine the effectiveness of photocatalytic membrane reactor (PhMR) operation during the treatment of natural water. Immersed low-pressure lamps emitting UV radiation at wavelength 254 nm, P25 titanium dioxide as the catalyst and immersed capillary PVDF ultrafiltration membrane module Zeeweed 1 were used in the study. The impact of process conditions (radiation time) and the composition of raw water on the performance of PhMR evaluated using the removal rate of natural organic compounds was investigated. It was found that the use of hybrid membrane reactor combining photocatalysis and ultrafiltration possessed many advantageous according to the water color reduction and aromatic organic compounds removal (determined via measurements of absorbance at UV 254 nm).

Keywords: photocatalysis, ultrafiltration, membrane reactor, water treatment

