

Sylwia BZDON  
Jan PERKOWSKI  
Magdalena SZADKOWSKA-NICZE

## ZASTOSOWANIE MODYFIKOWANEGO $TiO_2$ W PROCESACH FOTOKATALITYCZNEGO UTLENIANIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W ROZTWORACH WODNYCH

**STRESZCZENIE** *Rozwój przemysłu oraz intensyfikacja rolnictwa powodują silne zanieczyszczenie środowiska wodnego, zatem konieczne jest jego oczyszczanie. Obecnie uważa się, że najkorzystniejsze jest stosowanie wysokoefektywnych i wieloetapowych technologii między innymi mogących wykorzystywać procesy zaawansowanego utleniania (AOP). Jednym z przykładów AOP jest proces fotokatalitycznego utleniania z wykorzystaniem półprzewodników – głównie ditlenku tytanu, badanego w odniesieniu do związków modelowych oraz ścieków. W celu poprawy wydajności i efektywności procesu fotokatalitycznego oraz ułatwienia jego technologii prowadzone są prace w dwóch kierunkach: modyfikacji katalizatora zwiększającej jego aktywność, pozwalającej na inicjowanie reakcji światłem widzialnym; a także nanoszeniu  $TiO_2$  na różne nośniki rozwijające powierzchnię oraz pozwalające na immobilizowanie katalizatora na elementach reaktorach. Praca przedstawia przegląd wyników badań naukowych w omawianym zakresie w odniesieniu do układów modelowych i ścieków. Opisuje rozwiązania techniczne oraz omawia pracujące instalacje pilotowe.*

**Słowa kluczowe:** *ochrona środowiska, fotokatalityczne utlenianie,  $TiO_2$*

---

**mgr inż. Sylwia BZDON, dr inż. Jan PERKOWSKI  
dr hab. inż. Magdalena SZADKOWSKA-NICZE**

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej Politechnika Łódzka  
93-590 Łódź, ul. Wróblewskiego 15  
tel: +48-(42)-631-31-81 fax: +48-(42)-684-00-43  
e-mail: japerepi@mitr.p.lodz.pl

## 1. WSTĘP

---

Wiele związków organicznych, które znajdują się w ściekach są trudno biodegradowalne i bardzo toksyczne. Najczęściej są to mieszaniny różnych związków organicznych np. barwników, surfaktantów, chlorowcopochodnych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), itd.. Tradycyjne sposoby oczyszczania nie dają zadowalających efektów. Nowoczesne technologie oczyszczania ścieków to procesy wieloetapowe. Po procesach mechanicznych stosowane są różnorodne procesy fizyko-chemiczne lub chemiczne, a następnie biologiczny rozkład. Dąży się do opracowania metod, które są skuteczne i tanie. Bardzo dużym zainteresowaniem cieszą się metody pogłębionego utleniania (AOP). Możemy tu wyodrębnić procesy chemiczne (mokre utlenianie powietrzem, utlenianie w warunkach nadkrytycznych, utlenianie elektrochemiczne, utlenianie za pomocą ozonu i nadtlenku wodoru, reakcja Fentona) oraz procesy fotochemiczne (fotoliza UV, łączne działanie: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, degradacja fotokatalityczna w wodnych zawiesinach półprzewodników, reakcja foto – Fentona, a także procesy z zastosowaniem ultradźwięków).<sup>39,51</sup> Do procesów pogłębionego utleniania zaliczamy również procesy radiacyjne (promieniowanie jonizujące, same bądź łącznie z O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).<sup>50</sup> Wspólną cechą tych metod jest wytwarzanie rodnika hydroksylowego.

## 2. KATALIZATORY I MECHANIZM REAKCJI

---

Do metod AOP należy fotokatalitycznie utlenianie na półprzewodnikach, które jest procesem heterogennym. Według Turnera aby zaszedł proces potrzebnych jest pięć „kroków”:<sup>60</sup>

1. dyfuzja związków z fazy ciekłej na powierzchnie katalizatora,
2. adsorpcja związków na powierzchni katalizatora,
3. reakcja na powierzchni katalizatora,
4. desorpcja produktów reakcji z powierzchni katalizatora,
5. dyfuzja produktów z przestrzeni międzyfazowej.

Na proces fotokatalitycznego utleniania wpływa wiele czynników<sup>63,64</sup> np.: temperatura, rodzaj rozpuszczalnika, natężenie światła, pH roztworu, rodzaj półprzewodnika, itd..

Jako półprzewodniki głównie stosuje się katalizatory w postaci tlenków metali np.:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$  oraz siarczków, selenów i tellurków np.:  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $CdSe$ . Spośród wszystkich badanych związków największą aktywnością cechuje się  $TiO_2$ . Jest on tani, łatwo podlega aktywacji promieniowaniem UV i nie rozpuszcza się w większości środowisk reakcji. Jest stabilny fotochemicznie i nietoksyczny.<sup>6</sup> Dzięki tym właściwościom jest on najczęściej badany w zakresie utleniania związków w zawiesinie półprzewodnika. Tabela 1 przedstawia zestawienie wybranych półprzewodników tlenkowych i ich podstawowe właściwości.

**Tabela 1**

Właściwości wybranych półprzewodnikowych tlenków metali.<sup>49</sup>

PÓŁPRZEWODNIK	PASMO WZBRONIONE [ eV ]	DŁUGOŚĆ FALI ODPOWIADAJĄCA ENERGII PASMA WZBRONIONEGO [ nm ]	PUNKT ZEROWEGO ŁADUNKU ( $Ph_{pzc}$ )	STABILNOŚĆ
p-CuO	1,7	730	-	Niestabilny
n-CdO	2,1	590	12	w NaOH
n- $Fe_2O_3$	2,2	565	8,6	pH > 4,5
N,p- $Bi_2O_3$	2,8	440	-	Niestabilny
n- $TiO_2$	3,0-3,2	390-410		
anataz	3,23	384	5,8	Stabilny
rutil	3,02	411		
n-ZnO	3,2	390	8,8	Prawie stabilny
n- $BaTiO_3$	3,3	375	-	Stabilny
n- $SrTiO_3$	3,4	365	-	Stabilny
n- $SnO_2$	3,7	335	4,3	Stabilny

Mechanizm działania  $TiO_2$  oparty jest na separacji ładunków zachodzącej w półprzewodniku w wyniku absorpcji fotonu o energii równej 3,0-3,2 eV. Odpowiada to energii światła z zakresu UV o długości fali 390 – 410 nm. Rozseparowane ładunki (elektron w paśmie przewodnictwa, dodatnia dziura w paśmie walencyjnym) mogą ulec rekombinacji lub migrować do powierzchni katalizatora i inicjować reakcje redoks z zaadsorbowanymi z roztworu cząsteczkami wody, tlenu i związków organicznych. W reakcjach z wodą generowane są reaktywne rodniki  $HO^\bullet$  i  $O_2^{\bullet-}$ . W niskim zakresie pH powstają jony  $H^+$  i następnie cząsteczki  $H_2$ .<sup>9</sup>

## 2.1. Przykłady zastosowania

W układzie  $TiO_2/UV$  najczęściej jako źródło promieniowania, stosowane jest światło słoneczne lub lampy UV. Badania prowadzone były w fotoreak-

torach z lampą zanurzeniową przy zastosowaniu zawiesiny ditlenku tytanu. Wielkość cząstek katalizatora powoduje konieczność zastosowania mikrofiltracji lub odwirowania w celu oddzielenia  $\text{TiO}_2$  po zakończeniu procesu.

Fotokatalityczne utlenianie na ditlenku tytanu jest używane do oczyszczania ścieków z takich związków jak:

- kwasów i pochodnych kwasów karboksylowych (także chlorowcopochodne),<sup>7, 8, 12, 25, 31,</sup>
- pochodnych związków aromatycznych takich jak: benzen, dimetoksybenzeny, alkohol benzylový, estry kwasu ftalowego itd.,<sup>35,39, 54,</sup>
- rozpuszczalników mieszalnych z wodą np. etanolu, alkoksytanolu,<sup>30</sup>
- pestycydów,<sup>37, 16,12, 63</sup>
- barwników,<sup>20,35</sup>
- związków wysokocząsteczkowych,<sup>53</sup>
- środków powierzchniowo czynnych.<sup>37, 26-28, 38, 54</sup>

Przykładowo dla wodnych roztworów chlorowanych metanów ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) naświetlanych w obecności  $\text{TiO}_2$ , po 72 h stwierdzono spadek w granicach od 85 % do 95 % substancji organicznych. Uległy one konwersji do  $\text{CO}_2$ , a jony chlorkowe powstały 85 ... 95 % w ilości stechiometrycznej.<sup>7</sup>

Metodę tę sprawdzono na hydroksylowanych bifenylach (2,2'-dihydrobifenylu, 4,4'-dihydrobifenylu i 4-hydroksybifenylu). Uległy one mineralizacji do  $\text{CO}_2$  po około 40 godzinach. Jedynie 4,4'-dihydrobifenyl rozłożył się całkowicie dopiero po 50 godzinach.<sup>6</sup>

Dobre rezultaty uzyskano przy degradacji pestycydów takich jak dikloran, propyzamid, triadimefon, chlorpyrifos i pyretryna. Stwierdzono, że po 24 godzinach naświetlania wodnych roztworów, pestycydy zostały usunięte w 75 %.<sup>16</sup>

Innym przykładem zastosowania jest rozkład surfaktantów. Do badań użyto fosforanu dodecyli polioksyetylenowego  $\{\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-P=O(OH)}_2$ ,  $n = 0, 2, 4, 10\}$  i polifosforanu dodecyli dekaoksyetylenowego  $\{[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{10}]_m\text{-P=O(OH)}_{3-m}$ ,  $m = 1, 2, 3\}$ . Na podstawie tych badań stwierdzono, że surfaktanty zawierające heteroatom fosforu łatwo ulegały fotodegradacji, przy czym były generowane jony  $\text{PO}_4^{3-}$ . W wyniku rozkładu surfaktantów tworzą się nadtlenki, aldehydy i pochodne kwasów karboksylowych (głównie kwas mrówkowy).<sup>27</sup>

Przeprowadzono również badania fotokatalitycznego utleniania takich środków powierzchniowo czynnych<sup>27</sup>(SPC) jak: benzenosulfonian dodecyli sodu (DBS), chlorek benzyldodecyldimetyloamonu (BDDAC), benzosulfonian sodu (BS), siarczan dodecyli sodu (DS), chlorek benzylotrimetyloamonu (BTAC) i bromek heksadecyotrimetyloamonu (HTAB). Okazało się, że DBS rozkłada się wolniej niż BS, ale szybciej niż kationowy SPC, BDDAC. Arom-

tyczna część DBS była utleniana szybciej niż łańcuch alkilowy. Kationowy DBBAC wykazuje tą samą tendencję. Wyniki spektroskopii ESR wykazały istnienie  $\cdot OH$  w rozproszonym  $TiO_2$ . Surfaktanty przy długich czasach reakcji uległy całkowitej mineralizacji.<sup>28, 29</sup>

Frank S.N. i Bard A.J. badali fotokatalityczne utlenianie cyjanków na następujących katalizatorach:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $CdS$ ,  $SrTiO_3$ ,  $FeTiO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $BaTiO_3$  i  $Eu_2O_3$ . Okazało się, że katalizatory  $SrTiO_3$ ,  $FeTiO_3$ ,  $BaTiO_3$  i  $Eu_2O_3$  są nieaktywne w tej reakcji. Niewielką aktywność zaobserwowano przy użyciu  $CdS$ . Natomiast  $ZnO$  okazał się bardzo dobrym fotokatalizatorem i jego aktywność porównywalna jest do aktywności  $TiO_2$ .<sup>18</sup>

Do podobnych wniosków doszli Kaniou S. ze współpracownikami. Badania nad rozkładem leków sulfonamidowych wykazały, że  $TiO_2$  P-25 i  $ZnO$  bardzo dobrze rozkładają te związki podczas 4 godzinnej reakcji. Po 4 godzinach desulforyzacja produktu jest całkowita. Okazało się także, że stopień mineralizacji za pomocą  $ZnO$  jest porównywalny do tych otrzymanych dzięki  $TiO_2$ , szczególnie na początku reakcji. Wadą  $ZnO$  okazała się jego rozpuszczalność i fotorozpuszczalność, które jest rezultatem samoutleniania się półprzewodnika przez generowane podczas reakcji dziury elektronowe.<sup>34</sup> Identyczne wnioski wyciągnięto dla fotokatalitycznego utleniania barwnika Reactive Blue 19.  $ZnO$  okazał się lepszym fotokatalizatorem niż  $TiO_2$  i jego użycie jest tylko limitowane przez pH.  $ZnO$  może pracować jedynie w  $pH > 6,4$  czyli w środowisku obojętnym bądź alkalicznym.<sup>43</sup>

### 3. MODYFIKOWANIE $TiO_2$

---

Zwiększenie efektywności  $TiO_2$  prowadzone jest poprzez modyfikację jego powierzchni metalami lub różnymi substancjami np.  $Ag^+$ ,  $FeCl_3$ . Stosuje się także procesy elektrodowe gdzie ditlenek tytanu osadzony jest na elektrodzie.<sup>49</sup>

#### 3.1. Modyfikowanie jonami metali i innymi związkami chemicznymi

---

Dodanie drugiego półprzewodnika powoduje przesunięcie widma absorbowanego przez półprzewodnik w kierunku światła widzialnego. Półprzewodnik o mniejszej energii wzbudzenia np.  $CdS$  –  $E_g = 2,5$  eV; pochłaniania promieniowanie z zakresu większych długości fal. Z jego powierzchni następuje wybicie

elektronów z pasma walencyjnego. Są one wychwytywane przez drugi półprzewodnik o większej energii wzbudzenia np.:  $\text{TiO}_2$ , na którym zachodzą reakcje redoks.<sup>41</sup> Dzięki temu uzyskujemy: lepsze rozseparowanie ładunku, przedłużenie czasu życia ładunku nośnika i udoskonalenie międzyfazowego transferu ładunku do zaadsorbowanego substratu.

Zbadano efektywność transferu elektronu z  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  do  $\text{TiO}_2$  dla rozkładu barwnika Orange II, kwasu 4-hydroksybenzenowego i amidu kwasu benzoowego. W przypadku Orange II gdy zawartość  $\text{Cu}_2\text{O}$  jest w granicach 30 % – 50 % efektywność fotokatalitycznego utleniania jest największa. Podobnie jak dla układu  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Dla kwasu 4-hydroksybenzenowego najlepszym fotokatalizatorem okazał się 50 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Gdy badano  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  i czysty  $\text{TiO}_2$  okazało się, że najefektywniejszy w rozkładzie tych 3 związków jest czysty  $\text{TiO}_2$ .<sup>4</sup>

Innym przykładem jest modyfikacja  $\text{TiO}_2$  przez tlenki molibdenu i wana-du. Wszystkie 3 katalizatory (czyli  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  i  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) użyto do fotokatalitycznego utleniania surfaktantów: DBS (sól sodowa kwasu sulfonowego), CPC (chlorek cetylopirydyniowy) i TX-100 (Triton X-100). Po 15 minutach reakcji najlepszym katalizatorem okazał się  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  dla fotokatalitycznego utleniania CPC i TX-100. Dla DBS najlepszym katalizatorem okazał się  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . Przez pierwsze 6 h reakcji rozkładu DBS efektywność katalizatorów była porównywalna. Dla CPC i TX-100 po 6 godzinach reakcji najlepszym katalizatorem nadal był  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , ale dla TX-100 efektywność tego katalizatora była bardziej wyraźna.<sup>17</sup>

Dotowanie powierzchni  $\text{TiO}_2$  metalami pozwala na zwiększenie jego aktywności w reakcji rozkładu związków organicznych. Jest to wynikiem zmian właściwości powierzchniowych półprzewodnika. Metal modyfikuje fotokatalityczne właściwości półprzewodnika przez zmianę dystrybucji elektronów. Spadek gęstości elektronów w półprzewodniku prowadzi do wzrostu kwasowości grup hydroksylowych.

$\text{TiO}_2$  absorbuje tylko promieniowanie z zakresu UV, które stanowi 3-4 % promieniowania słonecznego. Implantowanie go jonami metali np. chromu pozwala na zwiększenie spektrum absorpcji  $\text{TiO}_2$  w kierunku zakresu widzialnego. Wykazano, że przesunięcie w kierunku większej długości fali zależy od stężenia jonów metali, podczas gdy wartości maksimum i minimum absorpcji pozostaje stała. W efekcie  $\text{TiO}_2$  implantowany jonami metali może wykorzystać promieniowanie słoneczne w granicach 25-30 %.

Badacze próbują znaleźć tani sposób zwiększenia aktywności  $\text{TiO}_2$ . Dlatego wielu z nich kieruje swoją uwagę na związki żelaza. Przykładem jest praca Domingueza i współpracowników, którzy badali fotokatalityczne utlenianie związków organicznych (dodecylobenzenosulfonianu i dimetoatu) na  $\text{TiO}_2$  i/lub  $\text{FeCl}_3$ . Okazało się, że dodecylobenzenosulfonian jest rozkładany dwa razy lepiej przy

użyciu  $TiO_2$  niż przy użyciu  $FeCl_3$ . Najlepsze wyniki otrzymano podczas rozkładu z zastosowaniem  $TiO_2$  i  $FeCl_3$  (w porównaniu do użycia samego  $FeCl_3$  układ ten był 3 razy lepszy). Podobnie było przy rozkładzie dimetoatu. Wspólne działanie obu związków zwiększyło szybkość reakcji dziesięciokrotnie w porównaniu do oddzielnego działania  $TiO_2$  i  $FeCl_3$ .<sup>16</sup> Wpływ  $FeCl_3$  stwierdzono również kiedy dodano go do reakcji fotokatalitycznego utleniania barwników azowych. Obserwowane zmiany wykazały, że jony  $Fe^{3+}$  pomagają w katalitycznej dekoloryzacji anionowych barwników (Acid Orange 7, Reactive Red i Acid Yellow 23), ale mogą inhibitować reakcję przy wysokich stężeniach.<sup>3</sup> W przypadku rozkładu innych barwników: Orange II i Fluorosceiny badano katalizatory takie jak:  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2/Fe_2O_3$  i  $TiO_2/SiO_2/\gamma-Fe_2O_3$ . Zastosowano zarówno UV jak i światło widzialne. Dla obu lamp najlepszym fotokatalizatorem okazał się  $TiO_2$  typu P-25. Efektywność katalizatorów w rozkładzie Orange II i Fluorosceiny przy użyciu światła UV malała następująco:  $TiO_2 > TiO_2/SiO_2/\gamma-Fe_2O_3 > TiO_2 + Fe_2O_3 > TiO_2/Fe_2O_3 > Fe_2O_3$ . Podobne rezultaty uzyskano przy użyciu światła widzialnego:  $TiO_2 > TiO_2 + Fe_2O_3 > TiO_2/SiO_2/\gamma-Fe_2O_3 > TiO_2/Fe_2O_3 > Fe_2O_3$ . Katalizator  $TiO_2/SiO_2/\gamma-Fe_2O_3$  okazał się słabszym katalizatorem niż  $TiO_2$  ponieważ  $\gamma-Fe_2O_3$  silnie absorbowało światło UV a membrana z  $SiO_2$  pomiędzy  $TiO_2$  i  $\gamma-Fe_2O_3$  powodowała konkurencję pomiędzy procesami wybijania a reagowania ładunku nośnika. Dlatego następowała wolniejsza aktywacja katalizatora.<sup>9</sup> Wykonano także badania fotokatalitycznego utleniania kwasu mrówkowego na  $Fe/TiO_2$ . Ilość  $Fe$  była różna: (w granicach 0; 0,5; 2 i 5 % wagowych), a katalizatory były kalcynowane w dwóch temperaturach 773 K i 1073 K. Okazało się, że wszystkie katalizatory kalcynowane w 773 K spowodowały rozkład kwasu mrówkowego po 1,5 h reakcji. Natomiast przy użyciu katalizatorów kalcynowanych w 1073 K rozkład kwasu wynosił 40 – 50 % po 4,5 h reakcji. W katalizatorach kalcynowanych w 1073 K znajdowały się fazy rutyli i  $Fe_2TiO_5$ , które powodowały zmniejszenie się powierzchni katalizatora i przez to zmniejszenie jego aktywności. Dla katalizatorów kalcynowanych w 773 K najlepszy okazał się układ 0,5 $Fe/TiO_2$ . Całkowity rozkład kwasu mrówkowego nastąpił już po 45 minutach. W przypadku czystego  $TiO_2$  efekt taki osiągnięto po godzinie, a dla katalizatorów kalcynowanych w 1073 K stopień degradacji kwasu mrówkowego był porównywalny.<sup>2</sup>

Aby osiągnąć jeszcze lepsze efekty prócz  $Fe$  do  $TiO_2$  dodano także  $Zn$ . Fotokatalitycznie utlenianie fenolu przeprowadzano przy użyciu  $TiO_2$  z domieszką  $Zn(II)$  i  $Fe(III)$ . W porównaniu z czystym  $TiO_2$  domieszka  $Zn(II)$  lub  $Fe(III)$  słabo poprawiała aktywność. Znacznie lepszym katalizatorem okazał się  $TiO_2$  z obiema domieszkami  $Zn(II)$  i  $Fe(III)$ . Efektywność reakcji poprawiła się prawie o 40%. Zauważono też, że dla tego katalizatora zmieniło się optymalne pH reakcji. Niestety przesunięcie optimum pH nie zostało wyjaśnione.<sup>40</sup>

Innymi dodatkami modyfikującymi  $\text{TiO}_2$  są metale szlachetne. Wydajność fotogenerowania pary elektron – dziura zależna jest od intensywności padania fotonów, których energia jest wyższa bądź równa pasmu wzbronionego  $\text{TiO}_2$ . Wzbogacenie  $\text{TiO}_2$  srebrem powoduje, zwiększenie zakresu absorpcji światła w kierunku światła widzialnego  $>400$  nm.<sup>24,36</sup> Przykładem jest fotokatalityczne utlenianie endokryn. Przy niskich stężeniach endokryn zauważono ten sam stopień rozkładu w przypadku  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$  i  $\text{Pt/TiO}_2$ . Duże stężenie zanieczyszczeń powoduje wzrost szybkości reakcji przy użyciu  $\text{Pt/TiO}_2$  dla bisfenolu, a dla rezorcyny otrzymano podobny rozkład przy użyciu  $\text{Ag/TiO}_2$  co dla bisfenolu.<sup>14</sup>

W wyniku katalizowanej przez platynę<sup>11,41,42</sup> reakcji rozkładu wody wydziela się wodór, który w obecności metalu na powierzchni katalizatora prowadzi do pułapkowania elektronów w okolicach cząstek metalu. Wybite elektrony z pasma przewodnictwa migrują do cząstek metalu, gdzie są przez niego wychwytywane, hamując reakcje rekombinacji dziura – elektron. Dziura może migrować na powierzchnię półprzewodnika i generować reakcje prowadzące do rozkładu danego związku. W przypadku fotokatalitycznego utleniania aldehydu octowego użyto  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  i  $\text{Pt-TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Katalizator  $\text{Pt-TiO}_2/\text{SiO}_2$  okazał się lepszym katalizatorem, a konwersja do  $\text{CO}_2$  była o 10 % większa niż proces na  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Udowodniono tym, że szybkość rozkładu aldehydu octowego jest wzmacniana przez platynę.<sup>44</sup>

Katalityczne działanie ditlenku tytanu może być również modyfikowane z zastosowaniem barwników. Chemisorpcja barwników na powierzchni  $\text{TiO}_2$  (np. erytrozyna B) ma na celu absorpcję promieniowania o jak najmniejszej energii, która powoduje wybite elektronu. Jeśli poziom energetyczny wzbudzonej cząsteczki barwnika jest wyższy niż poziom pasma przewodnictwa półprzewodnika, możliwe jest przeniesienie elektronu z cząsteczki barwnika do pasma przewodnictwa  $\text{TiO}_2$ . Elektrony te przenoszone są do miejsca gdzie następuje reakcja rozkładu danego związku organicznego.<sup>41</sup>

### 3.2. Immobilizacja $\text{TiO}_2$ na nośnikach

Materiał, na który nanoszony jest  $\text{TiO}_2$  powinien być transparentny dla promieniowania UV, chemicznie odporny, łatwo separować się od roztworu, i nie może utrudniać docieranie promieniowania UV i fotoaktywacji ditlenku tytanu. W literaturze znaleziono doniesienia o immobilizacji na: powierzchni kul<sup>47</sup>, wewnątrz szklanych lub teflonowych rur<sup>47,52,58</sup>, na włóknach szklanych<sup>33</sup> lub polimerowych<sup>33,52,59</sup>, krzemionce<sup>19,22,46,57,59</sup>, na stalowych lub szklanych płytkach<sup>39</sup>, membranach,<sup>45</sup> włóknach optycznych<sup>48,60</sup>.



Przykładem może być  $TiO_2$  osadzone na włóknie szklanym.<sup>22</sup> W takiej postaci  $TiO_2$  otrzymano przez połączenie techniki klejenia na włóknie i techniki przeprowadzania go w żel. Po połączeniu otrzymano katalitycznie aktywny system oczyszczania ścieków, który wykazał większą skuteczność rozkładu surfaktantu w roztworze niż w przypadku układu zawiesiny. Dodatkowym atutem jest porowatość włókna szklanego, która jest zabezpieczeniem przed światłem i rozpuszczaniem  $TiO_2$ . Fotokatalizator w tej postaci może być używany wielokrotnie. Badano także rozkład 4-chlorofenolu na  $TiO_2$  unieruchomionym na włóknach szklanych stopionych z krzemionką. Szybkość rozkładu była 1,6 razy większa niż z zawieszonym w roztworze  $TiO_2$ . Na podstawie analizy OWO (ogólny węgiel organiczny) wykazano, że mineralizacja była 2,8 razy większa.  $TiO_2$  na włóknach szklanych stopionych z krzemionką jest bardzo stabilny i nie traci swej aktywności. Po 600 h pracy katalizatora spadek OWO jest taki sam.<sup>32</sup> Blažkova A. ze współpracownikami nanieśli  $Pt/TiO_2$  na włókna szklane. Badali oni wpływ rodzaju światła (lampy o zakresie promieniowania 320 nm, 350 nm, 410 nm oraz światła białego) na fotokatalityczne utlenianie fenolu. Najlepsze rezultaty uzyskano dla lamp, których spektra było poniżej 400 nm czyli dla lamp 320 i 350 nm.<sup>5</sup>

Ditlenek tytanu osadzony na włóknach szklanych dotowano platyną i jonami metali:  $Li^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  i  $Fe^{3+}$ . Dobre wyniki degradacji fenolu uzyskano dla  $Li^+/TiO_2$ ,  $Zn^{2+}/TiO_2$  i  $Cd^{2+}/TiO_2$ . Jony te wzmacniały właściwości fotokatalizatora  $TiO_2$ . Natomiast układy  $Co^{3+}/TiO_2$ ,  $Cr^{3+}/TiO_2$ ,  $Mn^{2+}/TiO_2$  i  $Ce^{3+}/TiO_2$  nie były aktywne fotokatalitycznie, a katalizatory  $Al^{3+}/TiO_2$  i  $Fe^{3+}/TiO_2$  wykazały małą aktywność w rozkładzie fenolu.<sup>51</sup>

W innych badaniach wykorzystano  $TiO_2$  naniesiony na aktywny węgiel do fotokatalitycznego utleniania barwnika Methyl Orange. Po 200 minutach reakcji barwnik został całkowicie rozłożony przy użyciu  $TiO_2$  osadzonego na aktywnym węglu, a dla czystego  $TiO_2$  rozkład wynosił 60%. Większą efektywność rozkładu osiągnięto dzięki rozwiniętej powierzchni właściwej węgla aktywnego, który adsorbuje duże ilości barwnika wokół  $TiO_2$ . Taki barwnik łatwo dyfunduje na powierzchnię  $TiO_2$ .<sup>40</sup>

Coraz modniejsze jest badanie fotoelektrochemicznego utleniania związków z udziałem  $TiO_2$ .  $TiO_2$  występuje w postaci elektrody albo jest dosypywany do naczynia z prowadzoną elektrolizą..

Chen ze współpracownikami badali fotoelektrochemiczne utlenianie rodaminy z udziałem  $TiO_2$ . Zastosowali elektrodę węglową (katoda), siatkową Pt (anoda) i nasyconą elektrodę kalomelową.  $TiO_2$  był zawieszony w roztworze. Okazało się, że fotoelektrochemiczne utlenianie jest bardzo dobrą metodą rozkładu rodaminy. Po 30 minutach reakcji chemiczne zapotrzebowanie na tlen – ChZT spadło o 93,9 %, a biologiczne zapotrzebowanie na tlen po 5 dniach –

BZT<sub>5</sub> o 88,7 %. W tym samym czasie stosunek ChZT/BZT<sub>5</sub>, który jest wskazówką biodegradowalności został zredukowany z 2,1 do 1,2.<sup>10</sup>

Xie i Li wykorzystali TiO<sub>2</sub>-Ti jako anodę a jako katodę stosowali elektrodę pokrytą Pt lub siatkową z zeszlonym węglem (RVC). Reaktor zaopatrzony był w nasyconą elektrodę kalomelową. W takim układzie badali rozkład barwnika Orange – G. Lepszą katodą okazała się elektroda RVC. W ciągu 300 minut reakcji rozłożyło się 49,9 % barwnika, a na elektrodzie TiO<sub>2</sub> – Ti/Pt jedynie 25,1 %. Na RVC elektrogenerowany jest H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dzięki czemu jest ona lepszym promotorem reakcji rozkładu.<sup>61</sup> Sene J.J. ze współpracownikami badali wpływ wanadu w elektrodzie TiO<sub>2</sub> na fotokatalityczne utlenianie kwasu mrówkowego i kwasu szczawowego. Dla kwasu mrówkowego efektywność elektrod rozłożyła się następująco: 1 %V – TiO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>>5 %V–TiO<sub>2</sub>, a dla kwasu szczawowego: 5 %V-TiO<sub>2</sub>>1 %V-TiO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>.<sup>48</sup>

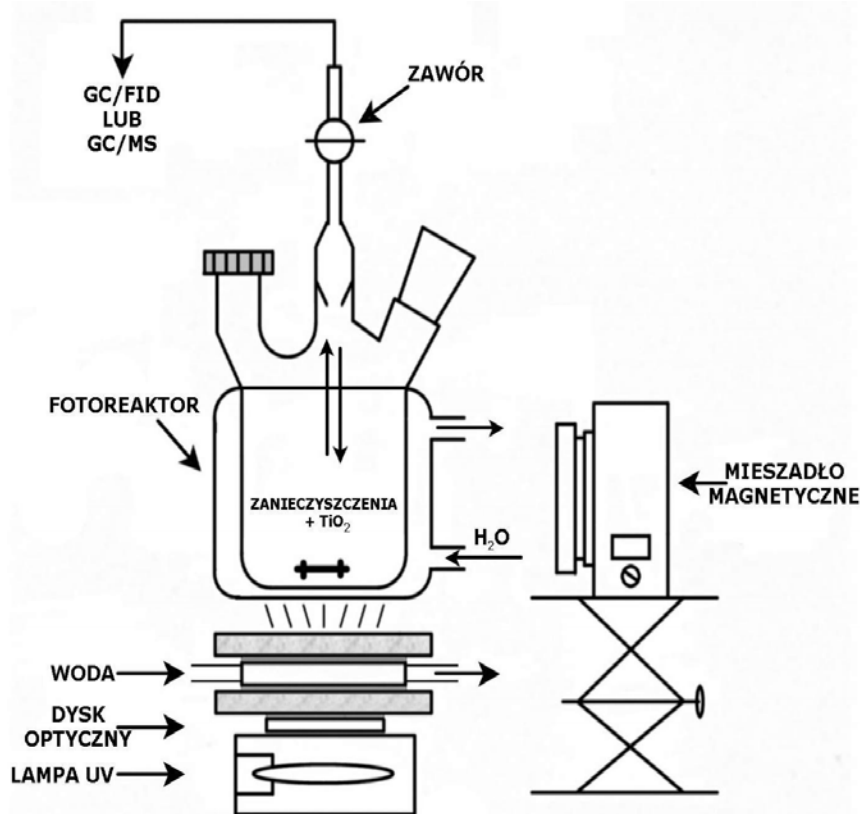
## 4. REAKTORY FOTOKATALITYCZNE

---

Procesy fotokatalitycznego utlenienia prowadzone w reaktorach laboratoryjnych mają za zadanie ustalenie najodpowiedniejszych warunków, które pozwoliłyby na odtwarzalność efektów, uzyskanie wyczerpującej wiedzy na temat oddziaływania wszystkich ważnych czynników oraz uzyskanie wydajnych rozkładów badanych związków organicznych. Jest to prawidłowe działanie, gdy chodzi o uzyskanie podstawowej wiedzy na temat całego procesu, lecz nie zawsze wystarczające do wprowadzenia go na skalę przemysłową.

W laboratoriach możemy spotkać reaktory o bardzo prostej budowie jak i bardziej skomplikowane. Przykładami mogą być:

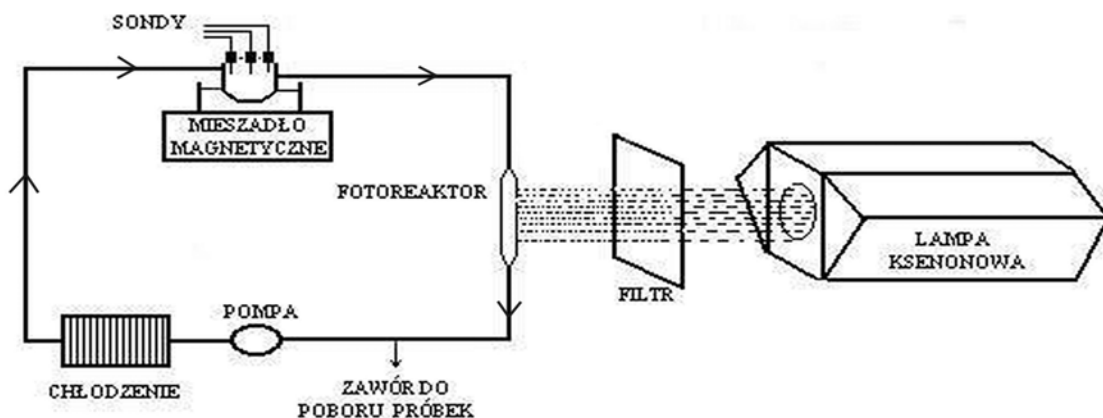
- reaktor z ciągłym mieszaniem – fotoreaktor przedstawiony na rys. 1 zaopatrzony jest w górnej części w krućce, przez które wprowadzane są: mieszanina reagująca, katalizator, powietrze lub tlen, oraz przez które pobierane są próbki cieczy lub próbki z fazy gazowej. Zainstalowany jest również zawór umożliwiający przeprowadzenie analizy GC (chromatografia gazowa) lub GC/MS (chromatografia gazowa/ spektrometria masowa). W kolbie wykonanej z materiału żaroodpornego z płaskim dnem, znajduje się filtr optyczny wykonany z kwarcu (stopiona krzemionka) pozwalający na przenikanie promieni UV o  $\lambda \geq 220$  nm. Mieszanina reakcyjna mieszana jest za pomocą mieszadła magnetycznego. Światło UV jest wytwarzane przez lampy ksenonowe umieszczone w osłonie chłodzonej wodą, zamkniętej przez optyczny krążek kwarcowy wykorzystywany do zapobiegania tworzenia się ozonu w warunkach laboratoryjnych.



Rys. 1. Schemat reaktora z ciągłym mieszaniem

Promieniowanie IR (światło podczerwone), które mogłoby ogrzewać zawiesiny ścieków, jest rozpraszane przez baterię wodną, zawierającą przezroczysty krążek optyczny dla pożądanego zakresu długości fal. Dla reakcji izotermicznej lub gdy chce się zmienić temperaturę ośrodka w celu określenia energii aktywacji reakcji, system wyposaża się w otaczającą go osłonę, przez którą przepływa płyn o stałej temperaturze (np. woda) dostarczany przez termostat.<sup>21</sup>

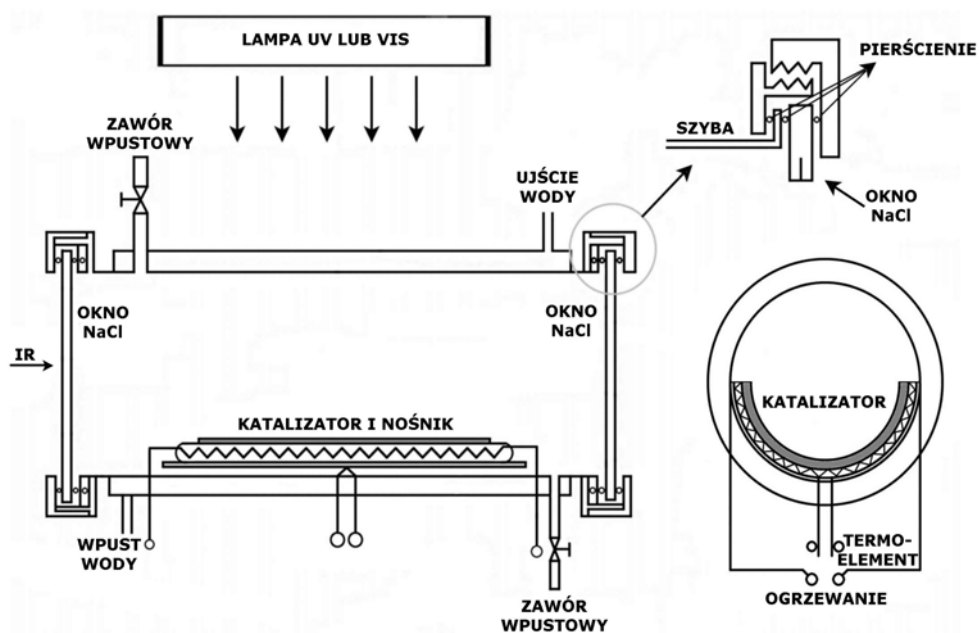
- reaktor z systemem recyrkulacyjnym – woda zawierająca zanieczyszczenia i ditlenek tytanu w postaci zawiesiny są w ciągłej cyrkulacji w 250 ml reaktorze wykonanym z materiału żaroodpornego. Podczas eksperymentów fotokatalitycznego oczyszczania wody, niektóre parametry jak pH, stężenie  $CO_2$  i  $O_2$  są monitorowane przez specjalne elektrody (sondy). Powietrze wprowadzane jest do kolby reaktora przez komory nawiewu i rozprowadzane za pomocą specjalnych szklanych rurek, w celu utrzymania stałego stężenia tlenu w systemie. Naświetlanie przeprowadzane jest przez symulator słoneczny, wyposażony w wysoko ciśnieniową kwarcową lampę łukową z reflektorem parabolicznym. Ponieważ symulatory słoneczne emitują znaczącą ilość promieniowania cieplnego konieczne jest obniżanie temperatury przy użyciu małego wymiennika ciepła.<sup>21</sup>



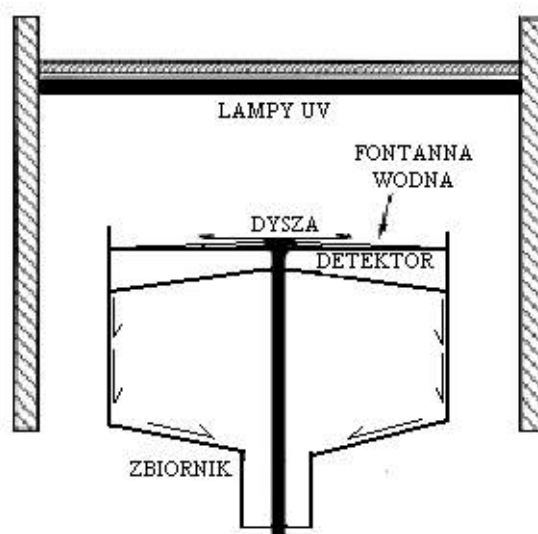
Rys. 2. Schemat reaktora z systemem cyrkulacyjnym

- reaktor komorowy – reaktor jest zbudowany z cylindrycznej komory z oknami wykonanymi z NaCl lub KBr, umieszczonymi na obu końcach ogniwa, zamontowanymi za pomocą uchwytów pierścieniowych. Zastosowanie takiego rozwiązania pozwala na łatwe otwieranie i zamykanie komory w celu wymiany warstwy katalizatora w reaktorze. W środku zainstalowana jest spirala grzejna, zapewniającą wstępne ogrzewanie katalizatora do temperatury 600 K. Temperatura warstwy katalizatora monitorowana jest poprzez zamontowane ogniwo termoelektryczne, co pozwala na regulację stopnia nagrzewania. Woda przepływająca w zewnętrznej osłonie odfiltrowuje składniki promieniowania IR i nie pozwala na ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej. Do naświetlania katalizatora światłem UV lub VIS używa się lamp przytwierdzonych do górnej części reaktora. System taki umożliwia działanie reaktora w trybie reaktora okresowego, impulsowego bądź też z przepływem ciągłym (rys. 3).<sup>15</sup>
- reaktor „fontannowy” - przez specjalnie zaprojektowaną dyszę pompowana jest cienka struga wody. Woda ta ma kształt gładkiej, w przybliżeniu poziomej i promieniowo, rozszerzającej się fontanny. Reaktor naświetlany jest od góry światłem słonecznym lub sztucznym światłem wytworzonym przez lampy UV. Fotoreaktor może działać przy różnych prędkościach przepływu, zarówno w systemie periodycznym jak i ciągłym z zewnętrzną pętlą recyrkulacyjną. Konfiguracja reaktora zezwala na wysoką aktywację fotokatalizatora oraz dużą prędkość transportu tlenu. Budowa reaktora zapobiega jego mechanicznym uszkodzeniom. Właściwe zaprojektowanie dyszy może zapobiec jej zanieczyszczeniu. Reaktor „fontannowy” ma najczęściej zastosowanie w procesach oczyszczania wody, w których do naświetlania używa się światła słonecznego.

System ten może być łatwo zainstalowany poprzez rozdzielenie dysz na terenie zakładu, w którym znajdują się zbiorniki do przechowywania ścieków. Przy wykorzystaniu światła sztucznego, wydajność generowania fotonów może być wzmacniana poprzez jednoczesne odgórne i boczne naświetlanie fontanny.<sup>23</sup>



Rys. 3. Schemat reaktora komorowego



Rys. 4. Schemat reaktora „fontannowego”

Projektując systemy fotokatalityczne w skali przemysłowej należy wziąć pod uwagę następujące czynniki: dobór reaktora, tryb działania katalizatora (zawiesina lub osadzenie na nośniku), konfigurację działania reaktora (szeregowy lub równoległy), tryb działania (przepływowy lub okresowy), prędkość przepływu, spadek ciśnienia, wstępne oddziaływanie katalizatora i sposób dodawania utleniacza, kontrolę pH.

Przykładem zastosowania fotokatalitycznego utleniania na skalę przemysłową jest oczyszczalnia w Madrycie (Hiszpania). Zaprojektowana wydajność systemu nieprzelotowego (wsadowego) oczyszczania skażonej wody z nieulegającymi biodegradacji substancjami chlorowcopochodnymi wynosiła w przybliżeniu  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  (w zależności od promieniowania słonecznego). Z przyczyn estetycznych jednym z problemów była lokalizacja, ponieważ urządzenia muszą być skierowane na południe, natomiast plany istniejących budynków tego nie uwzględniały. W rozmieszczeniu kolektorów należało również uwzględnić padające na nie cienie konstrukcji i budynków.<sup>21</sup>

Główne parametry instalacji:

- dwa moduły (każdy po 21 kolektorów) w równoległych szeregach
- optyczna powierzchnia kolektorów:  $100 \text{ m}^2$
- całkowita objętość obwodu:  $800 \text{ dm}^3$
- całkowita objętość instalacji:  $2000 \text{ dm}^3$
- konfiguracja katalizatora: reaktor zawieszinowy

Urządzenia te zostały zaprojektowane do działania w trybie nieprzepływowym. Woda przeznaczona do uzdatniania jest wstępnie przechowywana w zbiorniku o pojemności  $2 \text{ m}^3$ , skąd przepływa do zbiornika buforowego a następnie do obiegu kolektorów słonecznych, które całkowicie wypełnia i nieprzerwanie recyrkuluje w reaktorze aż do momentu uzyskania planowanego rozkładu zanieczyszczeń. Katalizator  $\text{TiO}_2$  oraz dodatkowe składniki chemiczne są przygotowywane oddzielnie w małych zbiornikach i dodawane do obiegu po upływie dwóch pełnych cykli recyrkulacyjnych w celu zapewnienia całkowitej homogenizacji. Całkowita objętość układu wynosi ok.  $800 \text{ dm}^3$ , przy czym  $600 \text{ dm}^3$  jest stale wystawione na działanie promieni słonecznych w reaktorze. Po uzyskaniu wymaganego stopnia rozkładu zanieczyszczeń woda przenoszona jest do oddzielnego zbiornika a system ponownie wypełniany jest wodą zawierającą zanieczyszczenia i proces rozpoczyna się ponownie.

Coraz częściej wykorzystuje się fotokatalityczne utlenianie do oczyszczania wód gruntowych, zanieczyszczonymi takimi substancjami jak: chlorowcopochodne węglowodorów (zawierający PCB – pentachlorobenzen), związki aromatyczne pochodzące z substancji zawierających paliwo (np. benzen, toluen) i inne substancje chemiczne, w skład których wchodzi pestycydy, roz-

puszczalniki, fenole (PCP – pentachlorofenol), TNT (trójnitrotoluen) i DNT (dwunitrotoluen), barwniki, PAH (cykliczne węglowodory aromatyczne) a także dioksyny.

Do oczyszczania wód gruntowych fotokatalityczne utlenianie po raz pierwszy zastosowano w Laboratorium Narodowym w Lawrence Livermore (LLNL), w Kalifornii. Instalacja składała się z dwóch rynien (każda o długości 36.5 m), kolektorów słonecznych o powierzchni całkowitej 158 m<sup>2</sup> wykorzystujących zawieszinę  $TiO_2$  o ustalonym wyjściowym stężeniu poniżej 5 ppb. Powyższe założenia sprawiały, że instalacja spełniała wszystkie wymagania jakościowe dotyczące wody pitnej.<sup>21</sup> Innymi przykładami miejsc zastosowania tej metody do oczyszczania wód gruntowych są: Niemcy w rejonie Karlsruhe,<sup>44</sup> oraz Floryda<sup>21</sup>: w Tyndall i na stacji benzynowej w Gainesville.

## 5. WNIOSKI

---

Proces fotokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń zawartych w wodzie posiada wiele zalet. Dzięki generowanym rodnikom hydroksylowym wiele toksycznych i trudnorozkładalnych związków ulega degradacji a nawet pełnej mineralizacji. Opierając się na danych literaturowych można stwierdzić, że w odniesieniu do wielu układów metoda ta jest efektywna i ekonomiczna. Specyfika prowadzonych reakcji (stosowanie katalizatora i światła) wymaga budowy odpowiednich reaktorów. Trudności prowadzenia reakcji z katalizatorem w postaci zawiesiny przyczyniają się do podejmowania prób immobilizacji  $TiO_2$  na różnych nośnikach. Natomiast chęć poprawy efektywności procesu stymuluje badania nad dotowaniem ditlenku tytanu różnymi związkami i jonami metali zwiększającymi wydajność reakcji jak i uwrażliwiający katalizator na światło z zakresu widzialnego.

## LITERATURA:

1. Al-Ekabi H., Serpone N., (1988), " Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over  $TiO_2$  supported on a glass matrix ", J. Phys. Chem. 92, pp. 5726 – 5731
2. Araña J., Diaz O.G., Sarach M.M., Rodriguez J.M.D., Melián J.A.H., Peña J.P., "Photocatalytic degradation of formic acid using  $Fe/TiO_2$  catalysts: the role of  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ions in the degradation mechanism ", Applied Catalysis B: Environmental 32 (2001), pp. 49 – 61

3. Baran W., Makowski A., Wardas W., " The separation of catalyst after Photocatalytic reactions conducted in the presence of  $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3/\text{UV}$  ", *Chemosphere* 59 (2005), pp. 853 – 859
4. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., " Photochemical Process for Water Treatment ", *Chem. Rev.* 93, . (1993), pp. 671 – 698
5. Bessekhoud Y., Robert D., Weber J.-V., " Photocatalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunctions ", *Catalysis Today* 101 (2005), pp. 315 – 321
6. Blažková A., Csölleová I., Brezová V., " Effects of light sources of the phenol degradation using  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  photocatalysts immobilized on glass fibers ", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 113 (1998), pp.251 – 256
7. Prousek J., " Advance oxidation process for water treatment. Part I: Chemical process. Part II: Photochemical process. ", *Chem. Listy* 90, (1996), pp.229 – 237, 307, 315.
8. Bouquet-Somrani C., Finiels, Graffin P., Olive J.L., (1996), " Photocatalytic degradation of hydroxylated biphenyl compounds ", *Applied Catalysis B: Environmental* 8, pp. 101 – 106
9. Calza P., Minero C., Pelizzetti E., (1997) " Photocatalytic transformation of chlorinated methanes in the presence of electron and hole scavengers ", *J.Chem.Soc., Faraday Trans.* 93 (21), pp. 3765 – 3771
10. Calza P., Minero C., Pelizzetti E., (1997), " Photocatalytically assisted hydrolysis of chlorinated methanes under anaerobic conditions ", *Environ., Sci., Technol.* 31, pp. 2198 – 2203
11. Chen F., Xie Y., Zhao J., Lu G., " Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separable photocatalyst under visible and UV irradiation ", *Chemosphere* 44 (2001), pp. 1159 – 1168
12. Chen J., Liu M., Zhang J., Ying X., Jin L., " Photocatalytic degradation of organic wastes by electrochemically assisted  $\text{TiO}_2$  photocatalytic system ", *Journal of Environmental Management* 70 (2004), pp.43 – 47
13. Chen J., Ollis D.F., Rulkens W.H., Bruning H., "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native  $\text{TiO}_2$  and metallized  $\text{TiO}_2$  suspension. Part (I): Photocatalytic activity and pH influence", *Water Research* (1999)33, (3), 661
14. Chiarenzelli J.R., Scudato R.J., Rafferty D.E., Wunderlich M.L., Roberts R.N., Pagano J.J., Yates M., (1995), " Photocatalytic degradation of simulated pesticides residues in water and water + soil matrices ", *Chemosphere* 30 (1), pp. 173 – 185
15. Turner J.C.R., " An introduction to the theory of catalytic reactors", *Catalysis Science and Technology*, vol. 1. Springer – Verlag, Berlin, Germany, 1981, pp. 43 - 86
16. Choi W., Hoffmann M.R., (1996), " Kinetics and mechanism of  $\text{CCl}_4$  photoreductive degradation on  $\text{TiO}_2$ : The role of trichloromethyl radical and dichlorocarbene ", *J. Phys. Chem.* 100 (6), pp. 2161 – 2169
17. Coleman H.M., Chiang K., Amal R., " Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water ", *Chemicals Engineering Journal* 113 (2005), pp. 65 – 72
18. Dombi A.; Fekete Z.A.; Kiricsi I., "In situ photocatalytic reactor with FT-IR analysis for heterogeneous catalytic studies", *Applied Catalysis A: General* 193, L5-L8, (2000).
19. Dominguez C., Garcia J., Pedraz M.A., Torres A., Galán M.A., " Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water ", *Catalysis Today* 40 (1998), pp. 85 – 101
20. Dube S., Rao N.N., " Rate parameter independence on the organic reactant: a study of adsorption and photocatalytic oxidation of surfactants using  $\text{MO}_3 - \text{TiO}_2$  (M = Mo or V) catalysts ", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 93 (1996), pp. 71 – 77



18. Frank S.N., Bard A.J., " Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders ", *The Journal of Physical Chemistry* 81 (1977), 15, pp. 1484 – 1488
19. Fu H., Lu G., Li S., "Adsorption and photo-induced reduction Cr(VI) ion in Cr(VI)-4CP(4-chlorophenol) aqueous system in the presence of  $TiO_2$  as photocatalyst" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1998), 114, 81
20. Galindo C., Jacques P., Kalt A., (2000), " Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV /  $H_2O_2$ , UV /  $TiO_2$  and VIS /  $TiO_2$ . Comparative mechanistic and kinetic investigations ", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 130, pp. 35 – 47
21. Galvez J.; Rodriguez M.; "Solar Detoxification", (2000).
22. Gao X., Wachs I.E., "Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties", *Catalysis Today*, (1999), 51, 233
23. Gianluca Li Puma; PoLock Yue, "The modeling of a fountain photocatalytic reactor with a parabolic profile", *Chemical Engineering Science* 56, 721-726,(2001).
24. Gupta A.K., Pal A., Sahoo C., "Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspension using  $Ag^+$  doped  $TiO_2$ ", *Dyes and Pigments* 69 (2006), pp. 224 – 232
25. Herman J.M., " Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants ", *Catalysis Today* 53 (1999), pp. 115 – 129
26. Hidaka H., Zhao J., (1992), " Photodegradation of surfactants catalyzed by a  $TiO_2$  semiconductor ", *Colloids and Surfaces* 67, pp. 165 – 182
27. Hidaka H., Zhao J., Satoh Y., Nohara K., Pelizzetti E., Serpone N., (1994), "Photodegradation of surfactants. Part XII: Photocatalyzed mineralization of phosphorus – containing surfactants at  $TiO_2/H_2O$  interfaces ", *Jurnal of Molecular Catalysis* 88, pp. 239 – 248
28. Hidaka H., Zhao J., Pelizzetti E., Serpone N., (1992), " Photodegradation of surfactants 8: Comprarasion of Photocatalytic Processes between Anionic Sodium Dodecylbenzenesulfonate and Cationic Benzylododecyldimethylammonium Chloride on the  $TiO_2$  Surface ", *The Journal of Physical Chemistry* 96, pp. 2226 – 2230
29. Hidaka H., Zhao J., Kitamura K., Nohara K., Serpone N., Pelizzetti E., (1992), "Photodegradation of surfactants IX: The photocatalysed oxidation of polyoxyethylene alkyl ether homologues at  $TiO_2$  – water interfaces ", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 64, pp. 103 – 113
30. Hilgendorff M., Hilgendorff M., Bahnemann D.W., (1996), " Mechanisms of photocatalysis: The reductive degradation of tetrachloromethane in aqueous titanium dioxide suspensions ", *J. Adv. Oxid. Technol.* 1 (1), pp. 35 – 43
31. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W.," Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis ", *Chemical Review* 95 (1), (1995), pp. 69 – 96
32. Hofstadier K., Bauer R., " New reactor design for Photocatalytic wastewater treatment with  $TiO_2$  immobilized on fused – silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol ", *Environmental Science Technology* 28 (1994), pp. 670 – 674
33. Horikoshi S., Serpone N., Hisamatu Y., Hidaka H. "Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspension. 3. Photooxidation of a solid polymer:  $TiO_2$ -blended poly(vinyl chloride) film", *Enviromental Science Technology*, 32, 24, 4010, 1998
34. Kaniou S., Pitarakis K., Barlagianni I., Poullos I., " Photocatalytic oxidation of sulfamethazine ", *Chemosphere* 60 (2005), pp. 372 – 380

35. Khali M.M.H., Abdel-Shafi A.A., Abdel-Mottaleb M.S.A., (1999), " Photocatalytic degradation of some toxic analytical reagents with TiO<sub>2</sub>", *International Journal of Photoenergy* 1 (1), pp. 85 – 88
36. Kim K.D., Han D.N., Lee J.B., Kim T.K., "Formation and characterization of Ag-deposited TiO<sub>2</sub> nanoparticles by chemicals reduction method ", *Scripta Materialia* 54 (2006), pp.143 - 146
37. Kinkennon A.E., Green D.B., Hutchinson B., (1995), " The use of simulated or concentrated natural radiation for the TiO<sub>2</sub>-mediated photodecomposition of Basagran, Diquat and Diuron ", *Chemosphere* 31 (7), pp. 3663 – 3671
38. Lea J., Adesina A.A., (1998), " The photo – oxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO<sub>2</sub> suspension ", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 118, pp. 111 – 122
39. Legrini O., Oliveros E., Braun E., "Photochemical processes for water treatment", *Chemical Reviews*, (1993), 93, 671
40. Li Y., Li X., Li J., Yin J., " Photocatalytic degradation of methyl orange in sparged tube reactor with TiO<sub>2</sub>-coated activated karbon composites ", *Catalysis Communications* 6 (2005), pp. 650 – 655
41. Linselbigler A.L., Lu G., Yates J., "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms and selected results", *Chemical Reviews*, (1995), 95, 735
42. Litter M., I., "Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic system", *Applied Catalysis B: Environmental*, (1999), 23, 89
43. Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D., " Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions ", *Catalysis Today* 76 (2002), pp.235 – 246
44. Maier M.; Maier D., "A novel irradiation system for the in – situ remediation of groundwater contaminated with PAHs and Vinylchloride", *Proc. 2<sup>nd</sup> European Workshop on Water, Air and Soil Treatment by Advanced Oxidation Technologies*, Universite de Poitiers, 28.02 – 2.03.2001, Francja
45. Matthews R.W., "Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO<sub>2</sub> on sand", *Water Research*, (1991), 25, (10), 11696
46. Obuchi E., Sakamoto T., Nakano K., " Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst ", *Chemical Engineering Science* 54 (1999), pp. 1525 – 1530
47. Ollis D.F., Al-Ekabi H., "Photocatalytic of Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier: Amsterdam, 1993
48. Patric B., Kamat P.V., "Photosensitization of large-bandgap semiconductors. Charge injection from triplet excited thionine into ZnO colloids", *Journal of Physical Chemistry*, (1992), 96, 1423
49. Pelizzetti E., Minero C., " Metal Oxides as Photocatalyst for Environmental Detoxification ", *Comments Inorg. Chem.*, 15, (1994), (5 & 6), pp. 297 – 337
50. Perkowski J., Rouba J., Kos L., " Radiacyjno – chemiczna metoda rozkładu zanieczyszczeń zawartych w ściekach włókienniczych ", *Przegląd Włókienniczy*, (1986), 40, pp. 148 – 150
51. Prousek J., " Advance oxidation process for water treatment. Part I: Chemical process. Part II: Photochemical process. ", *Chem. Listy* 90, (1996), pp.229 – 237, 307, 315.
52. Ray A.K., Beenackers A.A.C.M., "Development of a new photocatalytic reactor for a water purification" *Catalysis Today*, (1998), 40, 73
53. Rodriguez S.M., Richter C., Galvez J.B., Vincent M., (1996), " Photocatalytic degradation of industrial residual waters ", *Solar Energy* 56 (5), pp. 401 – 410

54. Sabin F., Türk T., Vogler A., (1992), " Photo-oxidation of organic compounds in the presence of titanium dioxide: determination of efficiency ", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 63, pp. 99 – 106
55. Sene J.J., Zeltner W.A., Anderson M.A., "Fundamental photoelectrocatalytic and electrophoretic mobility studies of TiO<sub>2</sub> and V-doped TiO<sub>2</sub> thin-film electrode materials ", J. Phys. Chem. B 107 (2003), pp.1597 – 1603
56. Sheng H. Lin, Chi M. Lin, Horng G. Leu, (1999), " Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation ", War. Res. 33 pp. 1735 – 1741
57. Takeda N., Torimoto T., Sampath S., Kuwabata S., Yooneyama H., "Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde", Journal of Physical Chemistry, (1995), 99, 9986
58. Tanaka K., Abe K., Hisanaga T., "Photocatalytic water treatment on immobilized TiO<sub>2</sub> combined with ozonation", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (1996), 101, 85
59. Tennakone K., Tilakarante C.T.K., Kottegoda I.R.M., "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO<sub>2</sub> supported on polythene films", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (1995), 87, 177
60. Turner J.C.R., " An introduction to the theory of catalytic reactors", Catalysis Science and Technology, vol. 1. Springer – Verlag, Berlin, Germany, 1981, pp. 43 - 86
61. Xie Y.B., Li X.Z., " Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and elektro-Fenton for azo dye degradation using TiO<sub>2</sub> – Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes ", Materials Chemistry and Physics 95 (2006), pp. 39 – 50
62. Yuan Z., Jia J., Hang L., " Influence of co-doping of Zn(II) + Fe(III) on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> for phenol degradation ", Materials Chemistry and Physics 73 (2002), pp. 323 – 326
63. Zaleska A., " Degradacja pestycydów chloroorganicznych w układzie UV / TiO<sub>2</sub>", Studium doktoranckie przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 2000
64. " Zaawansowane techniki utleniania w Ochronie Środowiska ", Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Pod redakcją Romana Zarzyckiego, Łódź 2002

THE USE MODIFIED TiO<sub>2</sub> IN PROCESSES  
PHOTOCATALYTICAL OXIDATION  
OF ORGANIC COMPOUNDS IN WATER SOLUTIONS

S. BZDON, J. PERKOWSKI,  
M. SZADKOWSKA-NICZE

**ABSTRACT** *The development of the industry and the intensification of agriculture cause strong pollution of the environmental water. That is necessary to clean it. Application of multi-steps technologies of high-selectivity is one of the most profitable among advanced oxidation techniques (AOP). The process of photocatalytical oxidation semi-conductors is one of AOP examples - mainly titanium dioxide, wide studied in the reference to simulation compounds and sewages. To improve of productivity and the efficiency of the photocatalytical process two main directions in research can be highlighted: modification of the catalyst to improve its activity and possibility of initialization of reaction with VliS-light; and immobilization of catalyst on reactors. In the present work the review of photocatalytical oxidaton on TiO<sub>2</sub> results related to model systems and savages as well as technical solutions and pilot installations will be presented.*



**Mgr inż. Sylwia Bzdon** ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej kierunku Ochrona Środowiska w 2004. Obecnie w łamach studium doktoranckiego zajmuje się zagadnieniami pogłębionego utleniania ze szczególnym uwzględnieniem procesów fotokatalitycznych.

**Dr inż. Jan Perkowski** w roku 1969 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest adiunktem w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej tej uczelni. Specjalność – wykorzystanie techniki radiacyjnej w ochronie środowiska oraz zastosowanie ozonowania i pogłębianego utleniania w technologii oczyszczania ścieków.



**Dr hab. inż. Magdalena Szadkowska-Nicze** studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej ukończyła w 1974 r. uzyskując tytuł magistra inżyniera ze specjalnością Technika Jądrowa i Radiacyjna. W 1974 roku rozpoczęła pracę w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej PŁ w Zespole Podstawowych Problemów Chemii Radiacyjnej kierowanym przez prof. dr hab. J. Kroh. W grudniu 1983 r. obroniła pracę doktorską pt. „Radioluminescencja izotermiczna napromienionych, zamrożonych węglowodorów nasyconych” i w styczniu 1984 r. uzyskała tytuł doktora nauk chemicznych.

W 2003 r. uzyskała stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych w zakresie chemii – chemii radiacyjnej, fotochemii. Jest współautorką ponad 40-tu publikacji naukowych opublikowanych w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu i ponad 50-ciu wystąpień na naukowych konferencjach krajowych i zagranicznych.