

Joanna Mioduska, Anna Zielińska-Jurek, Jan Hupka,
Politechnika Gdańska

Fotokatalityczna degradacja zanieczyszczeń środowiskowych

Fotokataliza uznawana jest za metodę z rosnącym potencjałem do usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych - zarówno z fazy wodnej, jak i gazowej. Liczba publikacji z ostatnich pięciu lat związana z tematyką fotokatalizy osiąga ponad 4000 rocznie, wg bazy danych Web of Science (2019 r.). Szczególny potencjał fotokatalizy tkwi w możliwości usuwania zanieczyszczeń uporczywie zalegających w środowisku, których źródłem są ścieki przemysłowe i komunalne.

Przyroda od tysiącleci wykorzystuje fotokatalizę do naturalnego oczyszczania wód powierzchniowych, w których zawieszono są minerały ilaste. Fotokatalityczne oczyszczanie środowiska to również proces obok naturalnie występujących w środowisku reakcji fotolizy bezpośredniej i pośredniej, w których pod wpływem absorpcji kwantu energii (fotonu), następuje rozpad i mineralizacja wielu zanieczyszczeń. W fotolizie bezpośredniej cząsteczka zanieczyszczenia absorbuje foton, w wyniku czego dochodzi do degradacji związków organicznych. Natomiast w fotolizie pośredniej, w reakcji degradacji substancji biorą udział naturalnie występujące w atmosferze fotoutleniacze, m.in. rodniki hydroksylowe i ozon.

Zanieczyszczenia obecne w środowisku, w zależności od ich formy występowania: zawiesiny, koloidu, czy roztworu właściwego, usuwa się stosując metodę adekwatną do stopnia rozproszenia. Degradacja fotokatalityczna umożliwia usuwanie zanieczyszczeń organicznych, często niepodatnych na degradację biologiczną, natomiast roz-

puszczonych w fazie wodnej. W układach naturalnych szybkość rozkładu zanieczyszczeń nie jest ograniczona reżimem czasowym, w przeciwieństwie do instalacji przemysłowych, w których wyzwaniem technicznym procesów fotokatalitycznych, zwłaszcza w układach heterogenicznych, jest niesatysfakcjonująca kinetyka reakcji.

Fotokataliza stosowana jest do degradacji wielu zanieczyszczeń organicznych do substancji prostszych lub całkowitej mineralizacji do tlenku węgla (IV), w tym: aldehydów, słabych kwasów, związków fenylowych, czy związków z grupy BTEX [1]. Projektując nowe fotokatalizatory stosuje się związki pełniące rolę modelowych zanieczyszczeń np. fenol, kwas mrówkowy, czy toluen. Ich wybór podyktowany jest podatnością na degradację, bez tworzenia stabilnych produktów pośrednich.

W fotokatalizie reakcja inicjowana jest energią fotonów, które aktywują półprzewodnik - nazywany fotokatalizatorem. Długość fali promieniowania niezbędna do wywołania zjawiska fotowzbudzenia musi być wyższa, bądź

równa szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika, która oddziela odpowiednio pasmo walencyjne od pasma przewodnictwa. Podczas naświetlania dochodzi do wzbudzenia elektronów z pasma walencyjnego fotokatalizatora. Wzbudzony elektron przechodzi do wysokoenergetycznego pasma przewodnictwa, w niskoenergetycznym paśmie walencyjnym zostaje natomiast luka elektronowa. W sytuacji, gdy wygenerowana w półprzewodniku dziura (h^+) posiada odpowiednio wysoki potencjał redoks, wówczas w wyniku oddziaływania z powierzchnią fotokatalizatora może zajść reakcja utleniania zaadsorbowanej wody lub jonów wodorotlenowych. W jej efekcie powstają rodniki hydroksylowe ($OH\bullet$) charakteryzujące się wysokim potencjałem utleniającym (2,80 V), natomiast elektrony mogą ulegać redukcji z zaadsorbowanym tlenem z wytworzeniem reaktywnych form tlenu - anionu tlenkowego (O_2^-), który kolejno może generować również nadtlenek wodoru (H_2O_2) oraz rodnik hydroksylowy ($OH\bullet$).

Spośród półprzewodników wykorzystywanych w procesach fotokatalitycznych (tlenki - TiO_2 , ZnO , SnO_2 , siarczki - CdS , ZnS , selenki - CdSe , czy tellurki CdTe), najwyższy potencjał aplikacyjny wykazuje TiO_2 , charakteryzujący się szeregiem zalet m.in.:

- relatywnie niskim kosztem produkcji,
- wysokim potencjałem utleniającym,
- nietoksycznością,
- stabilnością chemiczną,
- wysokim potencjałem utleniającym foto-generowanych dziur.

Ograniczenia jakie wiążą się z wykorzystaniem TiO_2 w fotokatalizie, wynikają z szerokości pasma wzbronionego, która w anatazie, czyli aktywnej fotokatalitycznie strukturze krystalicznej ditlenku tytanu - wynosi 3,2 eV, a tym samym odpowiada kwantowi promieniowania o długości fali 380-390 nm. TiO_2 aktywowany jest więc promieniowaniem z zakresu światła ultrafioletowego, które zgodnie z widmowym rozkładem promieniowania słonecznego, dociera do Ziemi w ilości zaledwie 3-5%. Rozwiązaniem jest stosowanie sztucznego źródła światła, niemniej koszty procesu wykorzystującego promieniowanie UV nie zawsze uzasadniają jego realizację w technologiach oczyszczania środowiska.

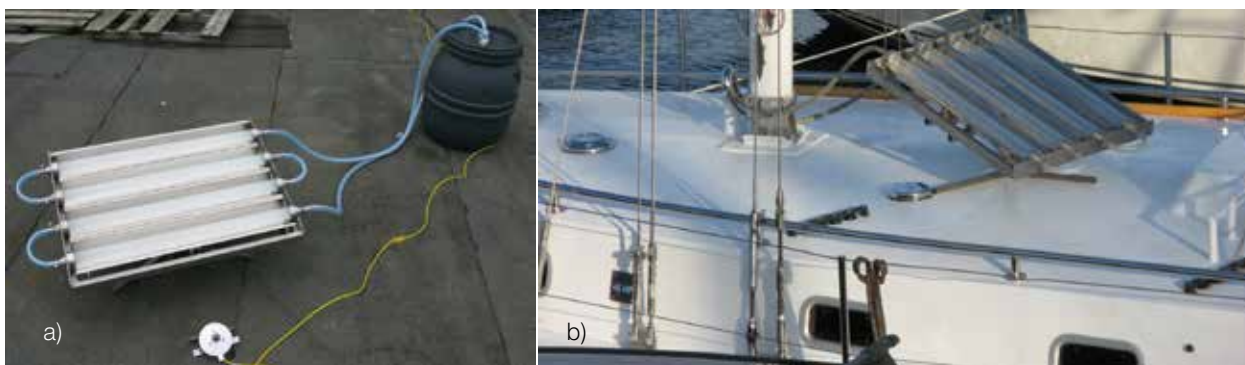
Jednym z wiodących zadań w badaniach fotokatalitycznych jest otrzymywanie nowych fotokatalizatorów. Analizowane są możliwości modyfikacji fotokatalizatora, które zwiększyłyby efektywność degradacji zanieczyszczeń i pozwoliłyby na wykorzystania światła słonecznego do wzbudzenia aktywności fotokatalizatora w świetle widzialnym. W tym celu stosuje się domieszki i modyfikacje powierzchni fotokatalizatora. Jednym ze sposobów jest łączenie tlenku tytanu(IV) z tlenkiem wolframu(VI), charakteryzującym się mniejszą wartością przerwy energetycznej, która wynosi 2,8 eV. Połączenie dwóch półprzewodników - TiO_2 oraz WO_3 - prowadzi do powstania fotokatalizatora o szerszym zakresie absorpcji promieniowania UV-Vis i aktywowanego światłem widzialnym [2,3].

Kolejnym wyzwaniem w fotokatalizie są reaktory, które umożliwiają reakcję chemiczną wykorzystując strumień światła zarówno słonecznego, jak i sztucznego. Na rys. 1 przedstawiono fotoreaktor rurowy, w którym wykorzystywane jest światło słoneczne do wzbudzenia fotokatalizatora aktywowanego światłem w zakresie widzialnym do 450 nm [4].

Rozwiązanie problemów występowania uporczywych zanieczyszczeń, niepodatnych na biologiczny rozkład, zwłaszcza w zakładach zajmujących się gospodarką odpadami i ściekami, skłania do poszukiwania nowych metod oczyszczania. Metoda fotokatalityczna stanowi rozwiązanie usuwania zanieczyszczeń z niektórych strumieni procesowych i ścieków, np. na jednostkach pływających do oczyszczania ścieków (rys. 1b) lub z płynu pozabiegowego, powstającego po szczelinowaniu hydraulicznym w wydobywaniu węglowodorów. Innym podejściem jest stosowanie układów wielostopniowych, łączących różne metody usuwania zanieczyszczeń. Poprzedzenie oczyszczania biologicznego degradacją fotokatalityczną może umożliwić efektywny przebieg procesu biologicznego, co w dalszej kolejności może przyczynić się do ograniczenia zrzutu odcieków do sieci sanitarnej.

Badania były wspierane finansowo przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach I konkursu „Blue Gas - Polski Gaz Łupkowy” pt. „Przyjazne środowisku i wykonalne z ekonomicznego punktu widzenia technologie gospodarowania wodą, ściekami i odpadami przy wydobywaniu gazu z łupków”.

fot. autora □



Rys. 1. Testowany fotoreaktor rurowy (a) w badaniach terenowych na łodzi, (b) zainstalowany na pokładowce Pływającego Laboratorium Analityki i Technologii Środowiska PHOTON

[1] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 44 (2010) 2997-3027.

[2] J. Mioduska, Rozprawa doktorska pt. Badania nad wykorzystaniem fotokatalizatorów WO_3/TiO_2 do degradacji wybranych zanieczyszczeń organicznych, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2018.

[3] J. Mioduska, A. Zielińska-Jurek, M. Janczarek, J. Hupka, The effect of calcination temperature on structure and photocatalytic properties of WO_3/TiO_2 nanocomposites, *Journal of Nanomaterials*, 2016, DOI:10.1155/2016/3145912.

[4] J. Hupka, A. Zaleska, Photoreactor and method and system for sanitary and domestic sewage and bilge sewage water treatment generated especially on small and medium watercrafts or drilling platforms, WO 2009151347 A1, rok publikacji 2009.