

Mariola RAJCA, Michał BODZEK

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: Mariola.Rajca@polsl.pl

Usuwanie kwasów fulwowych z wody metodami fotokatalicznymi wspomaganymi ultrafiltracją

Przedstawiono wyniki badań usunięcia kwasów fulwowych (KF) z wody w procesie fotolizy, katalizy i fotokatalizy oraz w procesach zintegrowanych fotolizy-ultrafiltracji, fotokatalizy-ultrafiltracji. Badania prowadzone były w reaktorze HERAEUS, w którym oczyszczano wodę modelową, zawierającą kwasy fulwowe o stężeniu ok. 10 mg/l. Jako fotokatalizator stosowano ditlenek tytanu TiO_2 niemieckiej firmy Degussa. Badano wpływ pH na efektywność procesu fotolizy, katalizy, fotokatalizy, a ponadto dawki katalizatora na efektywność procesu fotokatalizy. Efektywność procesów określano przez pomiary rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO), absorbancji przy długości fali 254 nm oraz barwy w wodzie surowej i oczyszczonej. Wyższe efektywności otrzymane dla fotokatalizy w porównaniu z fotolizą i katalizą świadczą o tym, że połączenie promieniowania UV z dodawaniem TiO_2 jest o wiele skuteczniejsze w usuwaniu KF i pozwala na skrócenie czasu naświetlania. Uzasadnione jest również prowadzenie procesu integrowanego fotokataliza-ultrafiltracja z uwagi na możliwość recyrkulacji katalizatora i ewentualne usuwanie zanieczyszczeń nierozłożonych lub powstających w procesie fotokatalizy.

Słowa kluczowe: kwasy fulwowe, fotoliza, kataliza, fotokataliza, oczyszczanie wody, ultrafiltracja

Wprowadzenie

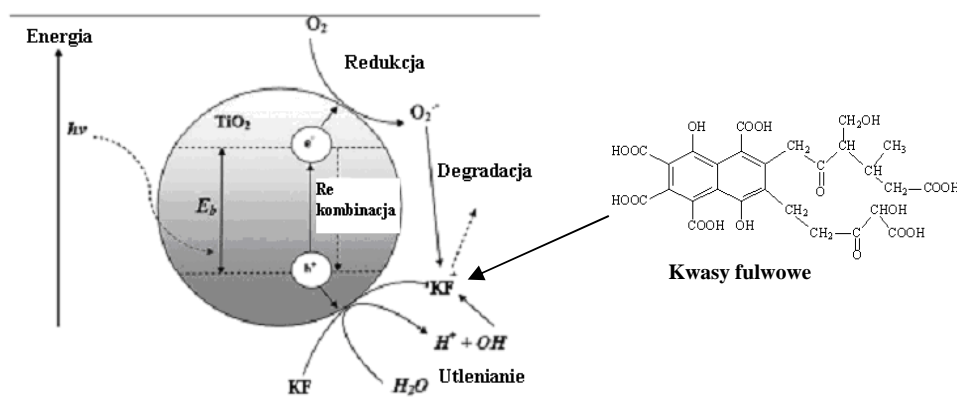
Obecność naturalnych substancji organicznych (NOM) w wodzie powierzchniowej może istotnie wpływać na jakość wody po procesie jej uzdatniania. Na przykład, chlorowanie wody zawierającej nieszkodliwe, naturalne substancje organiczne prowadzi do powstania kancerogennych ubocznych produktów dezynfekcji (UPD), z których największą grupę związków stanowią trihalometany (THM), czyli chlorowcowe pochodne metanu. Ilość tych związków powstających podczas chlorowania wody zależy przede wszystkim od temperatury i pH wody, stężenia i rodzaju naturalnych substancji organicznych, a także dawki chloru i czasu chlorowania [1]. Dlatego kontrola stężenia i identyfikacja naturalnych substancji organicznych odgrywa ważną rolę podczas procesu uzdatniania wody.

Głównym składnikiem naturalnych substancji organicznych (NOM) występującym w wodach powierzchniowych, obok kwasów humusowych (KH), są kwasy fulwowe (KF). Ich udział w NOM-ie wynosi około 20% dla KF i 10% dla KH [2, 3]. Kwasy fulwowe (KF) charakteryzują się barwą żółtą lub żółtobrazową, są rozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH oraz pozostają w roztworze wodnym po zakwaszeniu i strąceniu kwasów humusowych. Zawierają struktury aro-

matyczne i alifatyczne z grupami funkcyjnymi o charakterze kwaśnym (rys. 1) [3].

Wody naturalne zawierające NOM, w skład których wchodzi KF, są trudne do uzdatniania metodami konwencjonalnymi, takimi jak koagulacja i sedimentacja, między innymi ze względu na stosunkowo małe rozmiary cząsteczek tego rodzaju związków organicznych. Efektywność usunięcia ogólnego węgla organicznego (OWO) w takich konwencjonalnych układach uzdatniania wody mieści się w przedziale 10÷50% [1, 4, 5].

Alternatywą dla konwencjonalnych metod uzdatniania wody i oczyszczania ścieków są metody pogłębionego utleniania (AOP), do których należy fotokataliza. Zastosowanie heterogenicznej fotokatalizy z udziałem TiO_2 było i nadal jest przedmiotem badań wielu naukowców [6-8], a początki sięgają lat 60. ubiegłego wieku [9]. Proces fotokatalizy umożliwia całkowitą degradację zanieczyszczeń organicznych bez konieczności stosowania środków chemicznych, ograniczając problem powstawania odpadów oraz ich składowania [10]. W procesach AOP zachodzi mineralizacja związków organicznych (utlenienie do CO_2 i H_2O) pochodzenia naturalnego i antropogenicznego w wyniku wytworzenia wysoce reaktywnych wolnych rodników, najczęściej hydroksylowych OH^\bullet . Według definicji IUPAC, proces fotokatalizy określany jest jako zmiana szybkości reakcji chemicznej lub jej zapoczątkowanie pod wpływem promieniowania w obecności fotokatalizatora (TiO_2), który absorbuje światło i pociąga za sobą chemiczne przekształcenie związków obecnych w mieszaninie reakcyjnej [11]. Schemat reakcji przebiegających podczas procesu fotokatalizy zanieczyszczeń w wodzie przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Mechanizm fotoaktywacji TiO_2 w obecności zanieczyszczeń w wodzie (KF)

Problemem w praktycznym stosowaniu procesu fotokatalizy jest oddzielenie katalizatora (TiO_2) od czystej wody po przeprowadzeniu reakcji. Ze względu na zbyt małe cząstki katalizatora ich grawitacyjne oddzielenie od mieszaniny po-reakcyjnej nie jest możliwe, a z kolei zastosowanie koagulantu powoduje konieczność wykonania odpowiedniego przygotowania przed ponownym użyciem

katalizatora. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie filtracji membranowej (np. ultrafiltracji) po procesie fotokatalizy, w którym katalizator jest stosowany w formie zawiesiny w roztworze. Membrana może pełnić rolę bariery dla cząstek katalizatora, umożliwiając jego odzysk i zawrócenie do reaktora, a dodatkowo może doczyszczać wodę po procesie fotoutleniania.

Celem pracy było określenie skuteczności usuwania kwasów fulwowych (KF) w procesie fotodegradacji i w systemie zintegrowanym z procesem ultrafiltracji (UF).

1. Część doświadczalna

Zakres badań obejmował przeprowadzenie eksperymentów pozwalających na określenie efektywności usuwania kwasów fulwowych (KF) z wody dla następujących procesów:

- fotolizy (naświetlanie UV),
- katalizy (z udziałem TiO_2),
- fotokatalizy (TiO_2 +UV),
- zintegrowanych systemów UV-UF oraz TiO_2 +UV-UF.

Obiektem badań prowadzonych w skali laboratoryjnej była woda modelowa zawierająca kwasy fulwowe o stężeniu ok. 10 mg/l, rozpuszczone w wodzie dejonizowanej. Kwasy fulwowe dostarczone przez chińską firmę Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd. charakteryzowały się:

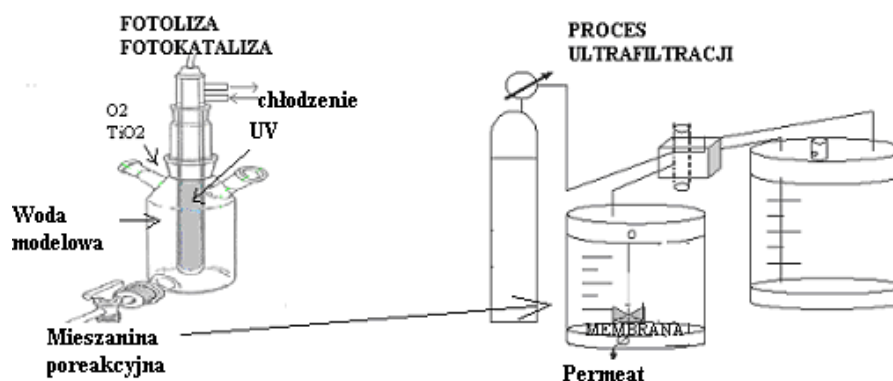
- zawartością suchej soli kwasów fulwowych $\geq 70\%$,
- pH w zakresie 5,5÷6,5,
- rozpuszczalnością w wodzie $\geq 99\%$,
- wilgotnością $\leq 10\%$.

W celu korekty pH wody modelowej użyto HCl lub NaOH o stężeniu 0,1 mol/l.

Badania fotolizy, katalizy i fotokatalizy prowadzone były w stałej temperaturze w reaktorze HERAEUS z lampą multifalową UV o mocy 150 W (rys. 2). Jako fotokatalizator stosowano ditlenek tytanu TiO_2 niemieckiej firmy Degussa o symbolu handlowym P25. Do reaktora o poj. 600 ml wprowadzano wodę modelową z/bez katalizatora. Wewnątrz reaktora osadzona była lampa UV, chłodzona wodą przepływającą w płaszczu wodnym w celu utrzymania stałej temperatury na poziomie $25\pm 2^\circ\text{C}$. Do układu w sposób ciągły dostarczane było powietrze w celu wymieszania zawartości reaktora i dostarczenia tlenu niezbędnego w procesie fotokatalizy. W celu zminimalizowania strat i zwiększenia efektu promieniowania UV zewnętrzną ścianę układu przykryto folią aluminiową.

Proces ultrafiltracji mieszaniny poreakcyjnej prowadzono w układzie *dead-end* pod ciśnieniem 0,1 MPa z wykorzystaniem membrany UF z polieterosulfonu (30 kDa) firmy Millipore i przy zastosowaniu zestawu badawczego Millipore CDS-10 System. Instalacja membranowa składała się z komory ultrafiltracyjnej, w której umieszczona była membrana o powierzchni czynnej $0,0385\text{ m}^2$. Komora ultrafiltracyjna połączona była poprzez zawór selekcyjny ze zbiornikiem zasi-

lającym, pozwalającym zwiększyć objętość filtrowanego medium i butlą z gazem (azotem) z zamocowanym reduktorem umożliwiającym regulację ciśnienia (rys. 2).



Rys. 2. Schemat zestawu badawczego do prowadzenia procesu fotolizy, fotokatalizy i procesu zintegrowanego z UF

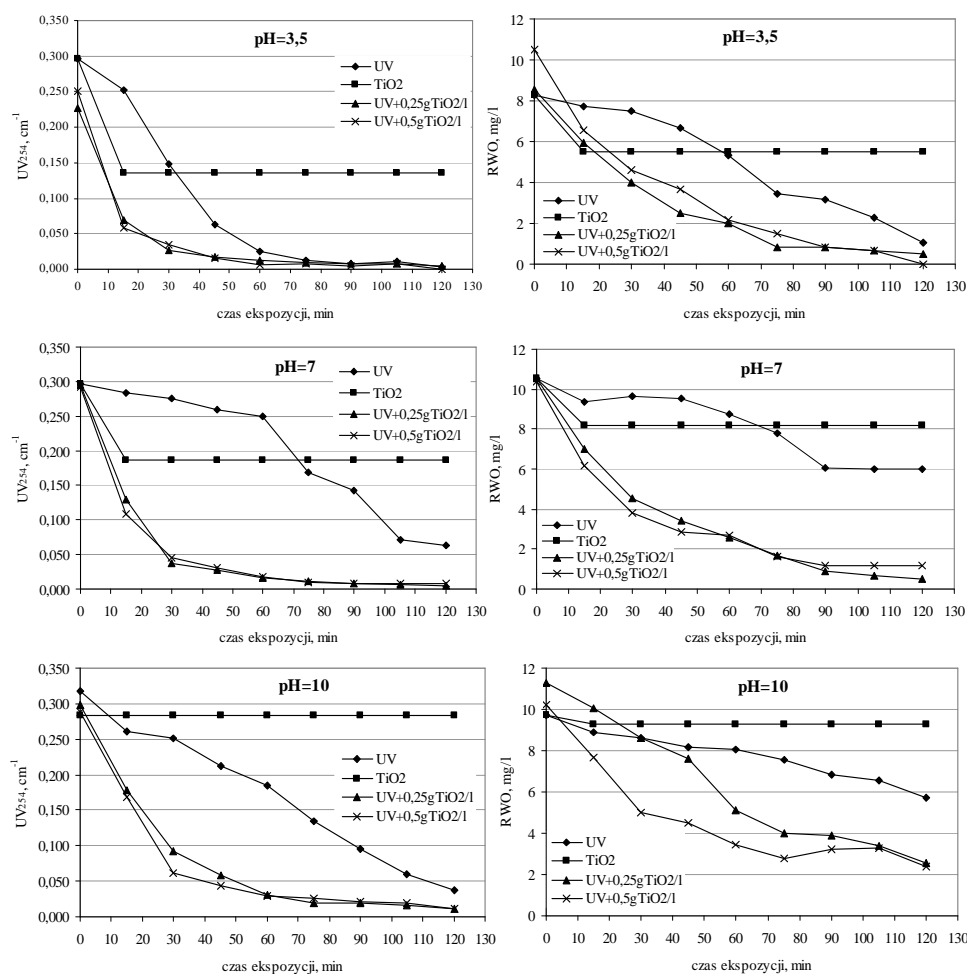
Badano wpływ pH (3,5, 7,0 i 10,0) na efektywność procesu fotolizy i katalizy oraz wpływ pH (3,0, 7,0 i 10) i dawki katalizatora (0,1, 0,25, 0,4, 0,5, 0,6 g/l) na efektywność procesu fotokatalizy. Proces fotolizy oraz fotokatalizy prowadzony był dla przedziałów czasowych naświetlań mierzonych co 15 min aż do 120 min. Po przeprowadzeniu procesu fotolizy/fotokatalizy pobierano z reaktora próbki do oznaczeń, a pozostały strumień kierowany był na membranę ultrafiltracyjną wstępnie kondycjonowaną wodą dejonizowaną w celu uzyskania stałej jej wydajności. Na membranę w pierwszej kolejności kierowany był strumień naświetlany 120 min, a następnie kolejno strumienie naświetlane o 15 min krócej. Objętościowy strumień permeatu mierzono początkowo co minutę, a po 5 min co 5 min (11 pomiarów).

Efektywność poszczególnych procesów określano przez pomiary rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) analizatorem HiperTOC firmy Thermo Elektron Corporation, absorbancji przy długości fali 254 nm (UV_{254}) spektrofotometrem UV-VIS CE 1021 firmy Cecil oraz barwy fotometrem NOVA 400 firmy Merck. Dane eksperymentalne uzyskiwano z uśrednienia kilku pomiarów, co pozwoliło na statystyczną ocenę wyników badań.

2. Wyniki badań i dyskusja

2.1. Fotodegradacja KF dla różnych warunków prowadzenia procesów

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki efektywności usunięcia kwasów fulwowych (KF) z wody na podstawie oznaczeń UV_{254} i RWO. Dla poszczególnych procesów (fotoliza, kataliza, fotokataliza) badano wpływ pH na efektywność utleniania KF.



Rys. 3. Zmiany wartości parametrów RWO i UV₂₅₄ w czasie dla różnych procesów i pH wody

W procesie fotolizy (UV) wydłużenie czasu zatrzymania strumienia w reaktorze znacząco zmniejsza stężenie zanieczyszczeń, a tym samym obniżenie parametrów RWO i absorbancji UV 254 nm. Wydłużenie czasu naświetlania promieniami UV może prowadzić do rozbijania pierścieni aromatycznych KF i częściowo do ich mineralizacji.

W przypadku procesu katalizy (dla dawki 0,25 gTiO₂/l) otrzymane wyniki wskazują, że po zainicjowaniu reakcji do około 15 minut występuje gwałtowna adsorpcja KF na cząsteczkach katalizatora, po czym czas trwania procesu nie odgrywa już znaczącej roli. Ze wzrostem pH maleje efektywność usuwania KF, co jest skutkiem przekroczenia pH (pH_{ZPC} - *Zero Point Charge*), przy którym powierzchnia cząstek TiO₂ jest pozbawiona ładunku elektrycznego ($pH > pH_{ZPC}$) i ich wpływ na usuwanie KF jest mniej znaczący. Po przekroczeniu pH_{ZPC} cząstki katalizatora charakteryzują się coraz większym ujemnym ładunkiem elektrycznym, odpychając ujemnie naładowane cząstki KF.

Dla procesu fotokatalizy określono wpływ dawki katalizatora (0,1, 0,25, 0,4, 0,5, 0,6 gTiO₂/l) oraz pH na efektywność usuwania kwasów fulwowych z wody. Wpływ pH i czasu naświetlania jest podobny jak w przypadku procesu fotolizy, tzn. ze wzrostem pH spada szybkość reakcji fotokatalitycznej i maleje efektywność usuwania KF, a rośnie ze wzrostem czasu prowadzenia procesu fotokatalizy. W tabeli 1 przedstawiono stałe szybkości rozkładu fotolitycznego i fotokatalitycznego KF dla dwóch dawek katalizatora w zależności od pH wody. Stwierdzono wzrost szybkości reakcji degradacji KF ze wzrostem dawki katalizatora i obniżeniem pH roztworu reakcyjnego. Określenie optymalnej dawki TiO₂ w procesie fotokatalizy (przyjęto dawkę 0,25 g/l) jest bardzo istotne, ponieważ zbyt duża dawka powoduje zwiększenie mętności mieszaniny reakcyjnej ograniczającej dostęp promieniowania UV do głębszych warstw roztworu i może prowadzić do efektu ekranowania promieni UV przez cząstki katalizatora oraz zjawiska rekombinacji elektronów do pasma walencyjnego. Mechanizm wzajemnych oddziaływań i aglomeracji cząstek katalizatora przy wysokich dawkach ogranicza dostępność powierzchni katalizatora dla zanieczyszczeń w mieszaninie reakcyjnej [12, 13].

Tabela 1

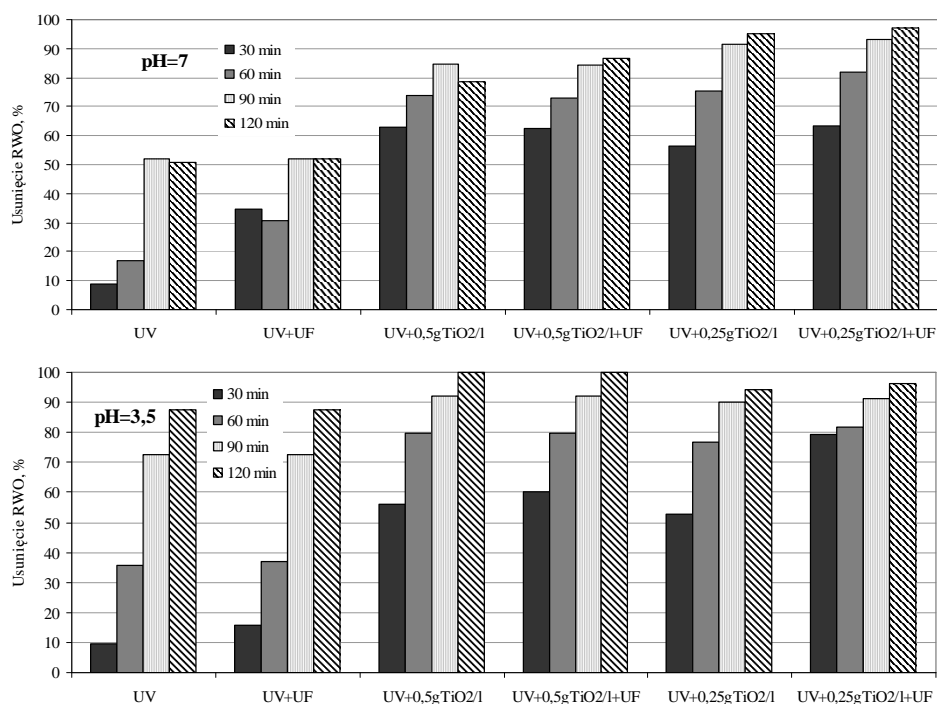
Stale szybkości rozkładu fotolitycznego i fotokatalitycznego KF w zależności od pH

pH	Stała szybkości reakcji k, min ⁻¹		
	bez TiO ₂	0,25 gTiO ₂ /l	0,5 gTiO ₂ /l
3,5	0,0104	0,0253	0,0266
7,0	0,0044	0,0257	0,0226
10,0	0,0039	0,0121	0,0173

Porównując wartości analizowanych parametrów RWO i UV₂₅₄ dla badanych procesów, stwierdzono większe stopnie zmniejszenia UV₂₅₄ niż RWO, które zależały od zastosowanego procesu oraz pH wody. Świadczy to o tym, iż w procesach fotoutleniania rozbijane są przede wszystkim połączenia aromatyczne związków organicznych określane parametrem UV₂₅₄. W wodzie surowej i otrzymanych strumieniach po fotolizie i fotokatalizie oznaczano dodatkowo barwę, uzyskując wysokie stopnie redukcji tego parametru. Na przykład z 46 mgPt/l w wodzie surowej do 6 mgPt/l po 120 min naświetlania z/bez TiO₂ przy pH 7, a nawet do 1 mgPt/l przy niższych wartościach pH wynoszących 3,5.

Na rysunku 4 porównano wyniki usunięcia KF przykładowo dla parametru RWO przy pH 7 i 3,5 i różnych czasach naświetlania promieniami UV w procesie jednostkowym fotoliza i zintegrowanym fotoliza-ultrafiltracja oraz procesie fotokataliza i fotokataliza-ultrafiltracja (dawka katalizatora 0,25 i 0,5 gTiO₂/l).

Zastosowanie procesu zintegrowanego fotoliza i UF w niewielkim stopniu zmienia współczynnik retencji KF w stosunku do samej fotolizy, przy czym dla krótkich czasów naświetlania (30 min) wzrasta udział membrany w usunięciu KF na poziomie 5% dla pH 3,5 i 25% dla pH 7.



Rys. 4. Efektywność usunięcia RWO w procesach fotolizy i fotokatalizy (dawka $\text{TiO}_2 = 0,25 \text{ g/l}$ i $0,5 \text{ g/l}$) oraz zintegrowanych z ultrafiltracją (pH 7,0 i 3,5)

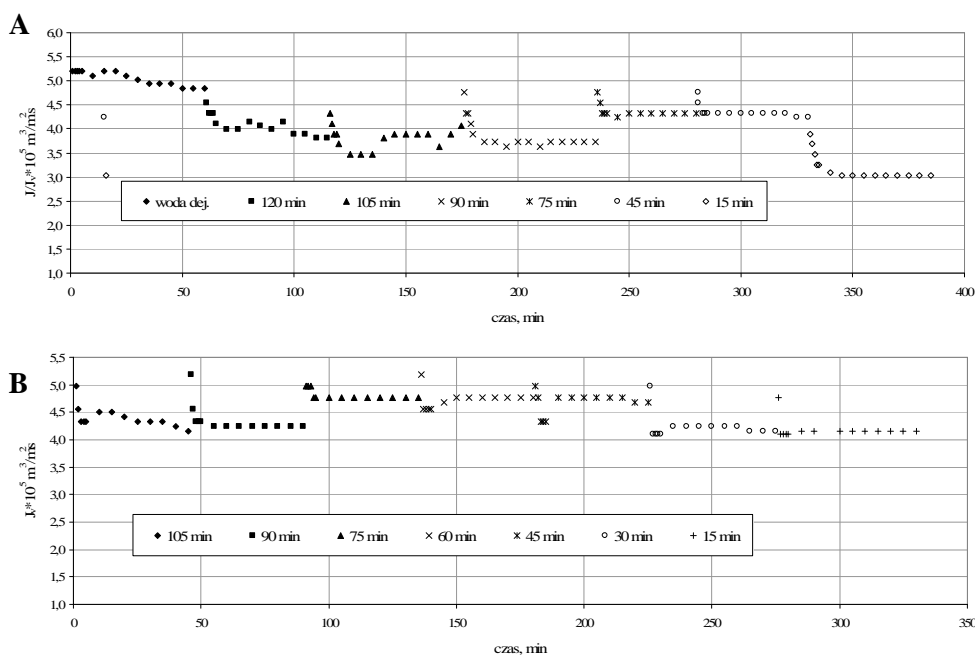
Stwierdzono, że proces zintegrowany fotokataliza-UF jest bardziej efektywny niż fotokataliza prowadzona samodzielnie dla dawki $0,25 \text{ gTiO}_2/\text{l}$, zwłaszcza dla krótkich czasów naświetlania. Natomiast dla dawki $0,5 \text{ gTiO}_2/\text{l}$ zależność ta nie jest już tak wyraźna z uwagi na wspomniany wcześniej efekt ekranowania promieni UV i rekombinacji elektronów do pasma walencyjnego katalizatora.

W procesie ultrafiltracji tworzący się z cząstek katalizatora placek filtracyjny przyczynia się do doczyszczania filtrowanego strumienia. Ponadto, zatrzymanie katalizatora przez membranę ultrafiltracyjną pozwala na ponowne jego użycie w procesie fotokatalizy.

2.2. Filtracja membranowa

Na rysunku 5 przedstawiono wyniki zmian wydajności membrany ultrafiltracyjnej z polieterosulfonu w czasie filtracji strumieni po fotolizy i fotokatalizie przykładowo dla pH 3,5.

W procesie ultrafiltracji strumieni po procesie fotolizy obserwowano spadek wydajności membrany, dochodzący nawet do ok. 40%. Przyczyną tego zjawiska mogło być odkładanie się, w porach membrany, zanieczyszczeń pozostałych w wodzie po procesie fotolizy, co skutkowało blokowaniem porów i spadkiem strumienia permeatu (rys. 5A). Zaobserwowano, iż *fouling* membrany był tym większy, im krótszy był czas naświetlania wody w procesie fotolizy.



Rys. 5. Zmiany objętościowego strumienia permeatu w czasie (pH 3,5): A) po fotolizie, B) po fotokatalizie (dawka katalizatora 0,5 gTiO₂/l); w ramce podane są czasy naświetlania badanych próbek

Blokowanie membrany podczas filtracji strumieni po procesie fotokatalizy występowało w mniejszym stopniu (ok. 20%) niż po procesie fotolizy, przy czym zależało to od dawki katalizatora. Dawka 0,5 gTiO₂/l powodowała większy spadek wydajności membrany niż dawka 0,25 gTiO₂/l, ale skutkowało to wyższą retencją zanieczyszczeń (rys. 4), które zatrzymywane były na cząstkach katalizatora i powstałego z nich placka filtracyjnego. Dla dawki katalizatora 0,5 gTiO₂/l zaobserwowano wyższe wydajności dla strumieni po 105 i 90 min naświetlania, natomiast w kolejnych przedziałach czasowych (po 75, 60 i 45 min naświetlania) nastąpił wzrost wydajności i ponowny spadek zaobserwowano dla najkrótszych czasów naświetlania, tj. po 30 i 15 min naświetlania (rys. 5B). Prawdopodobnie jest to związane z różnicami porowatości placka filtracyjnego powstałego z cząstek katalizatora. Na membranie w pierwszej kolejności odkładane są większe cząstki katalizatora, tworząc porowaty (przepuszczalny) placek filtracyjny, po czym mniejsze cząstki mogą ułożyć się pomiędzy większymi cząstkami, w związku z czym obserwujemy ponowny spadek wydajności membrany. Podobne obserwacje opisali Syafei i in. [14].

Wnioski

Stwierdzono wyższe efektywności usunięcia kwasów fulwowych z wody otrzymane dla procesu fotokatalizy w porównaniu z fotolizą i katalizą, co świad-

czy o tym, że połączenie promieniowania UV z dodawaniem TiO_2 jest o wiele skuteczniejsze i pozwala na skrócenie czasu naświetlania. Na szybkość reakcji fotokatalizacyjnej wpływa pH wody, ale istotny wpływ może mieć też dawka katalizatora. Uzasadnione jest również prowadzenie procesu zintegrowanego fotokataliza-ultrafiltracja z uwagi na możliwość recyrkulacji katalizatora i ewentualne usuwanie zanieczyszczeń nierozłożonych lub powstających w procesie fotokatalizy.

Podziękowanie

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

Literatura

- [1] Anielak A.M., Grzegorzczuk M., Schmidt R., Wpływ chlorków na powstawanie substancji chloroorganicznych w procesie utleniania kwasów fulwowych, *Przemysł Chemiczny* 2008, 87, 404-407.
- [2] Fu J., Ji M., Zhao Y., Wang L., Kinetics of aqueous photocatalytic oxidation of fulvic acids in a photocatalysis - ultrafiltration reactor (PUR), *Separation and Purification Technology* 2006, 50, 107-113.
- [3] Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim R., Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review, *Desalination* 2006, 194, 211-231.
- [4] Rajca M., Bodzek M., Konieczny K., Oczyszczanie wody w procesie hybrydowym koagulacja - filtracja membranowa, *Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji nt. Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód* 2008, 1, 625-639.
- [5] Matilainen A., Vepsäläinen M., Sillanpää M., Natural organic matter removal by coagulation during water treatment: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 2010, 159, 189-197.
- [6] Chong M.N., Jin B., Chow C.H.W.K., Saint Ch., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 2010, 44, 2997-3027.
- [7] Mozia S., Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment, A review, *Separation and Purification Technology* 2010, 73, 71-91.
- [8] Fu J., Ji M., Zahao Y., Wang L., Jin L., An D., A new submerged membrane photocatalysis reaktor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials* 2006, B131, 238-242.
- [9] Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 1972, 238, 37-38.
- [10] Grzechulska-Damszel J., Orecki A., Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A.W., Możliwości i perspektywy oczyszczania wody i ścieków w układzie fotokataliza/procesy membranowe, *Przemysł Chemiczny* 2006, 85, 1011-1014.
- [11] <http://www.iupac.org/publications/pac/2007/pdf/7903x0293.pdf>, luty 2011 r.
- [12] Mozia S., Morawski A.W., Wpływ fotokatalizy na proces usuwania soli sodowej ibuprofenu w układzie hybrydowym fotokataliza-destylacja membranowa, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2010, 66, 71-79.
- [13] Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art. And present applications, *Topics in Catalysis* 2005, 34, 49-65.

- [14] Syafei A.D., Lin Ch-F., Wu Ch-H., Removal of natural organic matter by ultrafiltration with TiO₂-coated membrane under UV irradiation, *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, 323, 112-119.

Removal of Fulvic Acids from Water by Means of Photocatalytic Methods Enhanced by Ultrafiltration

The paper presents the results of fulvic acids removal (FA) from water using photolysis, catalysis, photocatalysis processes and integrated processes photolysis-ultrafiltration and photocatalysis-ultrafiltration. Experiments were carried out at constant temperature in the HERAEUS reactor, in which model water containing 10 mg/L of FA was treated. Titanium dioxide (TiO₂) from Degussa (Germany) was used as a photocatalyst. Effect of pH on the efficiency of the photolysis, catalysis, photocatalysis and additionally the dose of catalyst for photocatalysis, has been studied. The efficiency of the process was established by measurement of dissolved organic carbon (DOC), absorbance at 254 nm and colour in raw water and treated water. The higher efficiency obtained for photocatalysis compared with photolysis and catalysis, indicates that the combination of UV with TiO₂ allows for shortening the exposure time and obtaining higher removal degree of FA. Integration of photocatalysis with ultrafiltration is also justified, because the possibility to recycle the activated catalyst and additional removal of the impurities not removed or generated in the photocatalyse process.

Keywords: fulvic acids, photolysis, catalysis, photocatalysis, water treatment, ultrafiltration