

**Joanna GRZECHULSKA - DAMSZEL, Antoni W. MORAWSKI**

*Politechnika Szczecińska  
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska*

## **OCZYSZCZANIE WODY W REAKTORZE Z WYMIENNYM WKŁADEM FOTOAKTYWNYM**

### **PURIFICATION OF WATER USING A NOVEL REACTOR WITH PHOTOACTIVE REFILL**

*THE aim of the presented work was removal of organic impurities from water using a novel reactor with photoactive textile refill titanium dioxide was immobilized on the base textile as a thin layer using a sodium silicate as a binding material the results of studies revealed that the titania-silicate coatings show a high activity toward decomposition of a model organic compound in water. The prepared coatings exhibit high stability and no decrease of photoactivity in prepared cycles of water purification.*

## **1. Wprowadzenie**

Zabarwione ścieki pochodzące z przemysłu tekstylnego stanowią poważny problem dla środowiska. Dlatego prowadzone są intensywne badania mające na celu znalezienie efektywnych metod oczyszczania tych ścieków. Ogólnie metody oczyszczania ścieków zawierających barwniki można podzielić na dwie grupy [1]: (i) metody chemiczne lub fizyczne nazywane metodami odbarwiania ścieków i (ii) usuwanie barwników metodami biologicznymi. Do fizycznych metod odbarwiania ścieków zalicza się metody strącaniowe (koagulacja, flokulacja, sedymentacja), adsorpcję (węgiel aktywny, żele krzemionkowe), filtrację, odwróconą osmozę, itp. Wśród metod chemicznych wyróżnić można takie procesy jak redukcja, utlenianie, wymiana jonowa i neutralizacja. Obróbka biologiczna może być prowadzona w warunkach tlenowych bądź też beztlenowych.

Dużą popularnością cieszą się od pewnego czasu metody zaawansowanego utleniania, a szczególnie fotokataliza. Większość badań związanych z fotokatalityczną degradacją związków organicznych prowadzona jest w układach, gdzie fotokatalizator zawieszony jest w mieszaninie reakcyjnej [2-7]. Jednakże z aplikacyjnego punktu widzenia, usuwanie fotokatalizatora z mieszaniny poreakcyjnej stwarza duże problemy. Konieczność separacji katalizatora po zakończeniu procesu oczyszczania ścieków zwiększa również całkowite koszty procesu. W związku z powyższymi niedogodnościami podejmowano próby immobilizacji fotokatalizatora na różnych nośnikach, takich jak: szkło

[8-14], kwarc [14,15], pumeks [16] stal [11, 14, 17, 18], metaliczny tytan [19], zeolity [20].

Najczęściej stosowanym fotokatalizatorem jest dwutlenek tytanu. Można stosować następujące metody immobilizacji dwutlenku tytanu do powierzchni: (i) zawiesina - dwutlenek tytanu jest zdyspergowany w rozpuszczalniku (woda, alkohol, itp.), warstwa naniesionego dwutlenku tytanu jest bardzo wrażliwa i jej trwałość jest niewielka; (ii) spoiwo organiczne - w przypadku stosowania spoiwa organicznego, samo spoiwo ulega stopniowemu rozkładowi i dwutlenek tytanu w nim zakotwiczony ulega uwolnieniu; (iii) spoiwo nieorganiczne - w przypadku stosowania spoiwa nieorganicznego, samo spoiwo nie ulega rozkładowi i powłoka charakteryzuje się dobrą trwałością.

W niniejszej pracy zaproponowano prowadzenie procesu fotokatalitycznego w reaktorze z wymiennym wkładem fotoaktywnym. Zastosowanie wymiennego wkładu rozwiązuje problem konieczności wymiany reaktora (lub jego części) w przypadku utraty aktywności katalitycznej materiału fotoaktywnego. Wymienny jest tylko wkład. Fotoaktywny wkład stanowi fotokatalizator (dwutlenek tytanu) naniesiony cienką powłoką na materiał tekstylny z użyciem krzemianu sodu jako nieorganicznego spoiwa dla cząstek fotokatalizatora.

## 2. Część doświadczalna

W prowadzonych badaniach jako modelowy związek organiczny stosowano barwnik Acid Red 18 (Pąs kwasowy 4R) pochodzący z Zakładów „Boruta Kolor” w Zgierzu. Acid Red 18 (AR18) jest barwnikiem azowym, rozpuszczalnym w wodzie o odporności na światło wynoszącej 4 (w skali 8-stopniowej). Budowa strukturalna tego barwnika jest przedstawiona na rysunku 1. Początkowe stężenie barwnika w roztworze wynosiło 10 mg/dm<sup>3</sup>. Jako fotokatalizator używany był dwutlenek tytanu o strukturze krystalograficznej anatazu pochodzący z Zakładów Chemicznych „Police”. Jako nieorganiczne spoiwo dla cząstek dwutlenku tytanu stosowano krzemian sodu w postaci szkła wodnego. Materiałem tekstylnym będącym nośnikiem fotoaktywnej powłoki była tkanina silikonowa produkcji Przedsiębiorstwa Produkcyjno Handlowego „Pabiantex” z Pabianic.

Proces fotokatalitycznego rozkładu AR18 w wodzie prowadzono w reaktorze firmy Trojan Technologies (Ontario, Kanada). Rysunek 2 przedstawia schemat stosowanego układu reakcyjnego. Głównym elementem układu jest reaktor przepływowy Trojan UVMax. Jest to cylindryczny reaktor o długości 295 mm i średnicy 68 mm. Wewnątrz reaktora umieszczona jest lampa rtęciowa emitująca promieniowanie z zakresu 250 – 800 nm z maksimum przy 254, 436 i 546 nm. Pokryta fotoaktywną powłoką tkanina umieszczona jest również wewnątrz reaktora pomiędzy lampą a ścianą reaktora. Tkaninę pokrytą fotoaktywną powłoką przygotowano poprzez naniesienie za pomocą pędzla cienkiej warstwy zawiesiny dwutlenku tytanu w wodnym roztworze krzemianu sodu na powierzchnię materiału tekstylnego. Wysuszoną w suszarce tkaninę umieszczono w reaktorze i płukano wodą destylowaną do momentu wymycia nadmiaru krzemianu sodu i dwutlenku tytanu.

Roztwór związku organicznego (objętość roztworu – 2 dm<sup>3</sup>) recykulowany był przez reaktor za pośrednictwem pompy perystaltycznej (natężenie przepływu – 36 dm<sup>3</sup>/h) do momentu zaniku barwy następującego wskutek przebiegającej w reaktorze reakcji fotokatalitycznego utleniania barwnika. Zmiany stężenia barwnika w roztworze

reakcyjnym oznaczano spektrofotometrycznie (spektrometr Jasco V-530, Japonia) przy długości fali 507 nm.

Przed przystąpieniem do właściwych badań wykonano ślepe próby. W procesie prowadzonym bez udziału światła nie stwierdzono rozkładu barwnika, natomiast w czasie fotolizy (bez udziału katalizatora) zaobserwowany stopień rozkładu barwnika był niewielki. Natomiast wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że proces fotokatalityczny prowadzony w warunkach opisanych powyżej prowadzi do całkowitego odbarwienia roztworu barwnika AR18. Zmiany stężenia barwnika w czasie procesu przedstawia rysunek 3. Jak widać z rysunku, największy ubytek stężenia barwnika następuje w czasie pierwszych godzin trwania procesu fotokatalitycznego. Podczas pierwszych pięciu godzin ubytek stężenia wynosił ponad 70%. Następnie proces przebiega wolniej, prowadząc jednak w rezultacie do całkowitego zaniku barwnika w mieszaninie reakcyjnej. Podczas pierwszego testu, całkowite usunięcie barwnika z roztworu nastąpiło po czasie 20 godzin. Kolejne testy, prowadzone z użyciem tego samego fotoaktywnego wkładu nie wykazały obniżenia aktywności fotokatalizatora. W teście drugim, całkowite usunięcie barwnika uzyskano w czasie 15 godzin, a więc szybciej niż w próbie pierwszej. W cyklu następnym rozkład barwnika nastąpił w czasie porównywalnym do uzyskanego w teście drugim.

Zmiany stężenia barwnika w roztworze monitorowano metodą spektroskopii UV-Vis. Odbarwienie roztworu barwnika w czasie procesu fotokatalitycznego jest wynikiem ubytku jego stężenia w roztworze jak i również rozrywania wiązań azowych ( $-N\equiv N-$ ), które decydują o barwie związku. Rysunek 4 przedstawia przykładowe widma próbek mieszaniny reakcyjnej pobieranych do analiz w czasie trwania procesu. Pasma absorpcji w regionie promieniowania widzialnego pochodzą od grup chromoforowych zawierających wiązania azowe, natomiast absorpcja w regionie promieniowania ultrafioletowego związana jest z obecnością pierścieni aromatycznych w strukturze barwnika. Jak widać z rysunku 4, w czasie procesu fotokatalitycznego następuje zmniejszenie intensywności pasm absorpcyjnych w obu obszarach promieniowania co świadczy zarówno o rozrywaniu wiązań azowych jak i degradacji struktur aromatycznych obecnych w barwniku.

W celu porównania fotodegradacji barwnika AR18 w poszczególnych testach wyznaczono stałe szybkości reakcji. Z danych literaturowych wiadomo, że proces fotokatalitycznego rozkładu związków organicznych przebiega zgodnie z kinetyką pseudopierwszorzędową. Można więc reakcję fotokatalityczną tego typu opisać równaniem:

$$c = c_0 \exp(-kt)$$

gdzie  $c_0$  jest początkowym stężeniem barwnika,  $c$  jest stężeniem barwnika po czasie  $t$ , natomiast  $k$  jest stałą szybkości reakcji.

Stale szybkości reakcji otrzymano z wykresu  $\ln(c/c_0) = f(t)$  (rysunek 5) i wynosiły one:  $0,2772 \text{ h}^{-1}$ ;  $0,2158 \text{ h}^{-1}$ ;  $0,1934 \text{ h}^{-1}$  odpowiednio dla testu pierwszego, drugiego i trzeciego.

### 3. Podsumowanie i wnioski

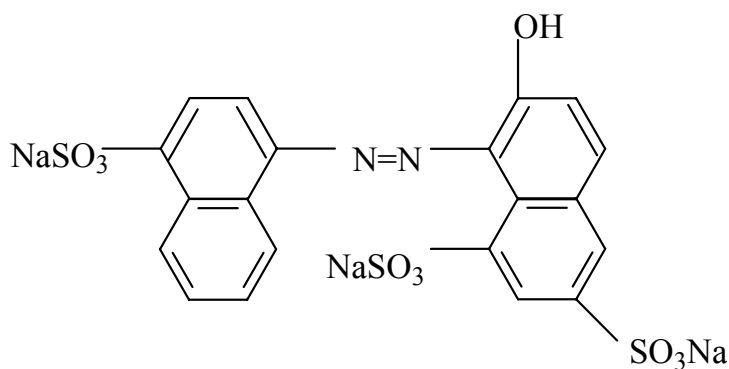
Rezultaty przeprowadzonych badań wykazały, że w reaktorze przepływowym z wymiennym wkładem fotoaktywnym można z powodzeniem prowadzić proces fotokatali-

tycznego rozkładu barwnika azowego AR18. Całkowite usunięcie barwy z modelowych roztworów barwnika uzyskano w relatywnie krótkim czasie wynoszącym 15 h.

Otrzymana powłoka tytanowo-krzemianowa wykazuje dużą aktywność fotokatalityczną w kierunku rozkładu barwnika AR18 w wodzie. Charakteryzuje się ona dużą trwałością i zachowuje aktywność fotokatalityczną w powtarzających się cyklach procesu oczyszczania wody.

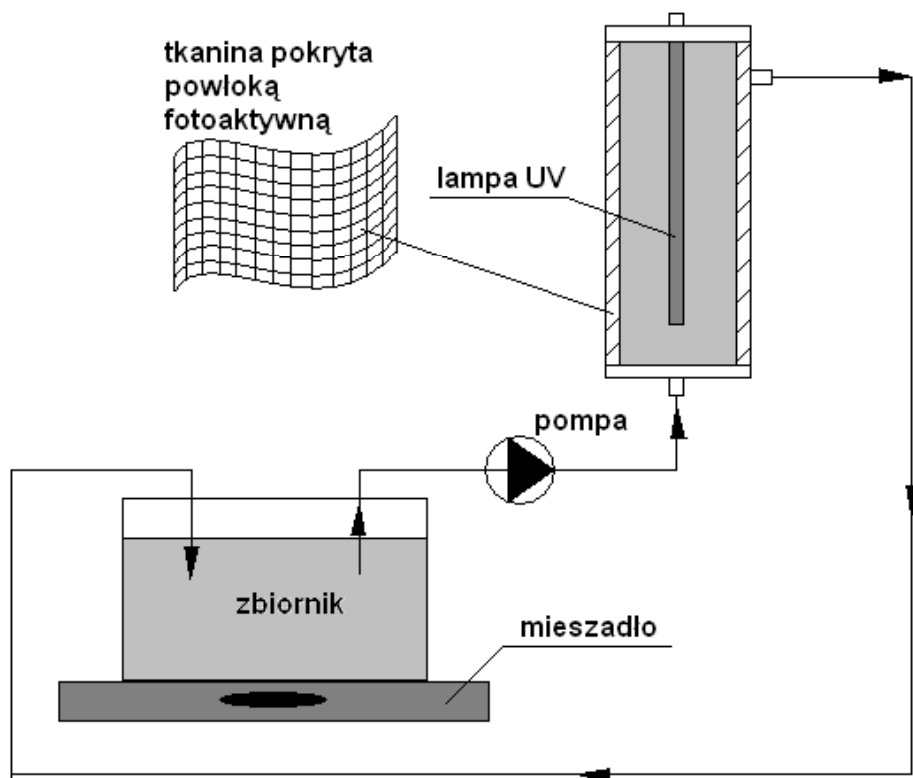
Zaprezentowany w niniejszej pracy reaktor w wymiennym wkładem fotoaktywnym można zatem stosować w procesie fotokatalitycznego oczyszczania wody. Zapropomowane rozwiązanie technologiczne reaktora fotokatalitycznego z wymiennym wkładem fotoaktywnym jest rozwiązaniem nowatorskim, nieopisanym dotąd w literaturze.

**Przedstawione badania finansowane były ze środków KBN w ramach projektu badawczego N207 060 31/2951.**



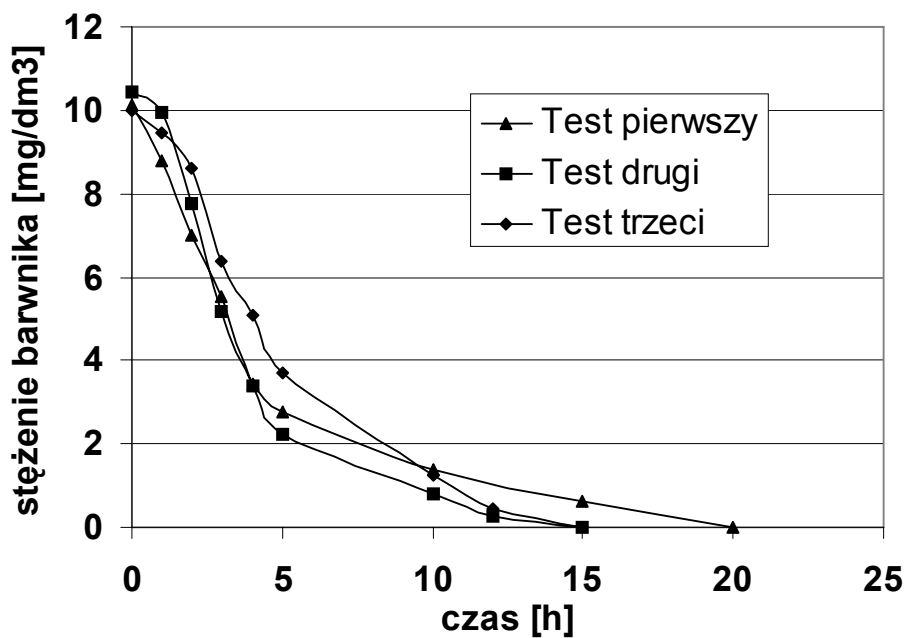
Rys. 1. Budowa strukturalna barwnika AR18

Fig. 1. Structure of AR18



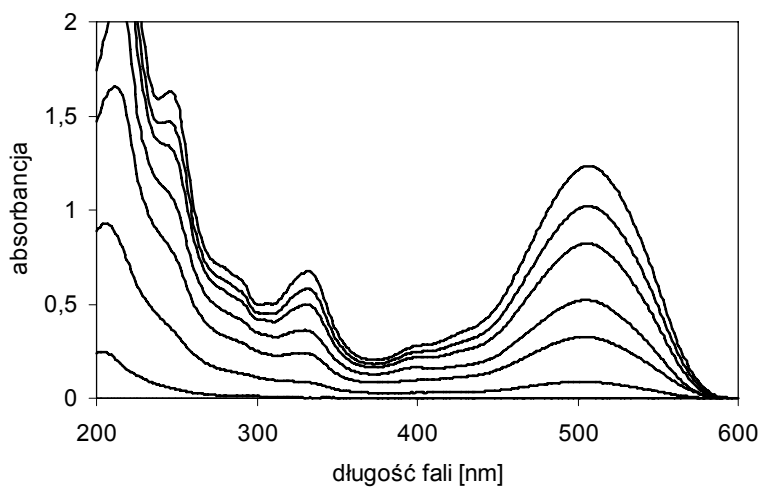
Rys. 2. Schemat układu reakcyjnego stosowanego w procesie fotokatalitycznego rozkładu barwnika w wodzie

Fig. 2. Scheme of the reaction system for the photocatalytic decomposition of dye in water



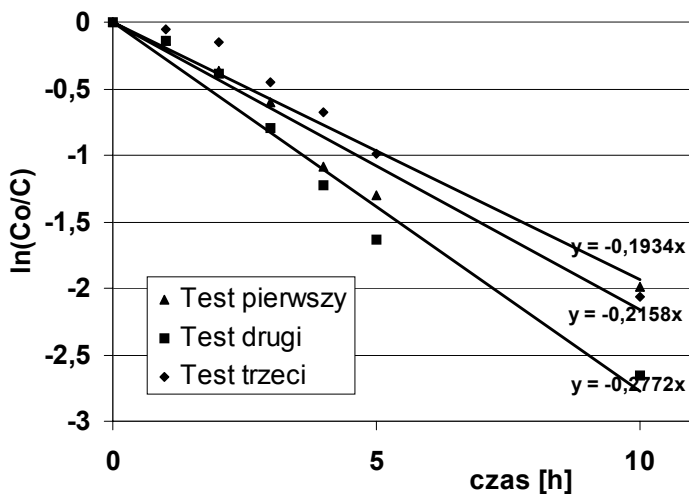
Rys. 3. Zmiany stężenia barwnika w czasie procesu fotokatalitycznego. Początkowe stężenia barwnika –  $10 \text{ mg/dm}^3$ ; objętość roztworu –  $2 \text{ dm}^3$ ; szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej –  $36 \text{ dm}^3/\text{h}$

Fig. 3. The changes in concentration of dye during the photocatalytic process. Initial dye concentration –  $10 \text{ mg/dm}^3$ ; reaction volume –  $2 \text{ dm}^3$ ; flow rate –  $36 \text{ dm}^3/\text{h}$



Rys. 4. Przykładowe widma UV-Vis próbek mieszaniny reakcyjnej pobieranych w czasie procesu fotokatalitycznego

Fig. 4. An example UV-Vis spectra of the reaction solution during the photocatalytic process



Rys. 5. Zależność  $\ln(c/c_0) = f(t)$  dla poszczególnych testów procesu fotokatalitycznego

Fig. 5. Kinetic curves for the particular photocatalytic tests

## Bibliografia

- [1] Slokar Y. M. and Majcen Le Marechal A. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments* 1998, 37 (4) 335-56.
- [2] Qamar M., Saquib M. and Muneer M. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions. *Desalination* 2005, 186 (1-3) 255-71.
- [3] Zielińska B., Grzechulska J. and Morawski A. W. Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO<sub>2</sub>-tytanpol A11 and TiO<sub>2</sub>-degussa P25. *J Photochem Photobiol A Chem* 2003, 157 (1) 65-70.
- [4] Bizani E., Fytianos K., Poullos I. and Tsiridis V. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *J Hazard Mater* 2006, 136 (1) 85-94.
- [5] Prieto O., Feroso J., Nuñez Y., del Valle J. L. and Irusta R. Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO<sub>2</sub>. *Sol Energy* 2005, 79 (4) 376-83.
- [6] Mozia S., Tomaszewska M. and Morawski A. W. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. *Desalination* 2005, 185 (1-3) 449-56.
- [7] Zielińska B., Grzechulska J., Kalenczuk R. J. and Morawski A. W. The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide. *Appl Catal B Environ* 2003, 45 (4) 293-300.
- [8] Mansilla H. D., Bravo C., Ferreyra R., Litter M. I., Jardim W. F., Lizama C., Freer J. and Fernández J. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2006, 181 (2-3) 188-94.
- [9] Gelover S., Mondragón P. and Jiménez A. Titanium dioxide solegel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *J Photochem Photobiol A Chem* 2004, 165 (1-3) 241-6.
- [10] Parra S., Stanca S. E., Guasaquillo I. and Thampi K. R. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO<sub>2</sub>. *Appl Catal B Environ* 2004, 51 (2) 107-16.
- [11] Balasubramanian G., Dionysiou D. D., Suidan M. T, Baudin I. and Laîné J-M. Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Appl Catal B Environ* 2004, 47 (2) 73-84.
- [12] Kumara G. R. R. A., Sultanbawa F. M., Perera V. P. S., Kottegoda I. R. M. and Tennakone K. Continuous flow photochemical reactor for solar decontamination of water using immobilized TiO<sub>2</sub>. *Sol Energy Mater Sol Cells* 1999, 58 (2) 167-71.
- [13] Grzechulska J. and Morawski A. W. Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO<sub>2</sub> bed for removal of phenol from water. *Appl Catal B Environ* 2003, 46 (2) 415-19.



- [14] Fernández A, Lassaletta G, Jiménez VM, Justo A, González-Elipse AR, Herrmann J-M, et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl Catal B Environ* 1995, 7 (1-2) 49-63.
- [15] Lin H. F. and Valsaraj K. T. A titania thin film annular photocatalytic reactor for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in dilute water streams. *J Hazard Mater* 2003, 99 (2) 203-19.
- [16] Venkata Subba Rao K, Subrahmanyam M, Boule P. Immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. *Appl Catal B Environ* 2004, 49 (4) 239-49.
- [17] Chen Y. and Dionysiou D. D. Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO<sub>2</sub> films prepared by the P-25 powdermodified sol-gel method. *J Mol Catal A Chem* 2006, 244 (1-2) 73-82.
- [18] Chan A. H. C., Chan Ch. K, Barford J. P. and Porter J. F. Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater. *Water Res* 2003, 37 (5) 1125-35.
- [19] Gunlazuardia J. and Lindu W. A. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution employing immobilized TiO<sub>2</sub> supported on titanium metal. *J Photochem Photobiol A Chem* 2005, 173 (1) 51-5.
- [20] Zhu Ch., Wang L., Kong L., Yang X., Wang L. and Zheng S. And Chen F. Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO<sub>2</sub> + UV in aqueous solution. *Chemosphere* 2000, 41 (3) 303-9.

