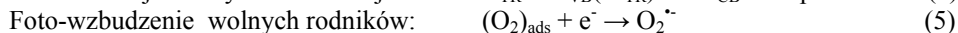
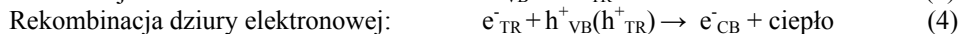
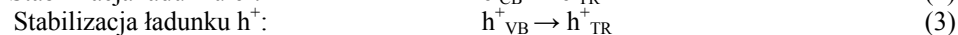
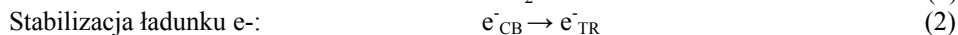


zależy od chemicznej struktury utlenianych związków. Rodniki hydroksylowe szybciej reagują ze związkami nienasyconymi i aromatycznymi (poprzez addycję elektrofilową) niż związkami nasyconymi (przez odszczepianie wodoru) oraz mało małowcząsteczkowymi kwasami organicznymi w formie zdysocjowanej. Bardzo wolno natomiast z OH⁻ reagują takie związki jak: siarczany, azotany oraz fosforany, natomiast dobrymi „akceptorami” rodników hydroksylowych są chlorki, cyjanki, a także jodki [2].

Szczególną uwagę podczas uzdatniania wody poświęca się trudno degradowalnemu związkowi organicznemu (kwasy fulwowe i humusowe). Kwasy fulwowe i humusowe, wchodzące w skład NOM (naturalnej materii organicznej), stanowią złożone heterogenne biopolimery kwasowe. Powstają w wodzie na skutek reakcji mikrobiologicznych, które powodują rozkład martwych tkanek roślin i zwierząt. Podział substancji humusowych wg. Stevensona [3] na huminy, kwasy huminowe i fulwowe oparty jest między innymi na wykorzystaniu różnic ich rozpuszczalności w zależności od wartości odczynu wody (pH). Ogólnie kwasy humusowe są mieszaniną wielocząsteczkowych związków organicznych w skład których wchodzi kwas huminowy i fulwowy o odmiennym składzie i charakterze kwasowym. Kwasy huminowe to frakcja humusu, która nie jest rozpuszczalna w wodzie w silnie kwaśnym środowisku (pH < 2). Nadają wodzie ciemno brązowe zabarwienie, w przeciwieństwie do kwasów fulwowych, które zabarwiają wodę na kolor jasnożółty lub żółto-brązowy. Ponadto kwasy fulwowe w wodzie są rozpuszczalne w całym zakresie pH. Wyróżnić można kilka cech wspólnych tych związków, które dotyczą ich struktury molekularnej. Obydwa związki wykazują zarówno aromatyczny, jak i alifatyczny charakter. Ponadto posiadają wspólne grupy funkcyjne (karboksylowe, fenolowe i in.) oraz zachowują się w roztworze jak polielektrolity, ponieważ mają zdolność do dysocjacji. Substancje te są źródłem powstawania produktów ubocznych podczas chlorowania wody (tj. kancerogennych trihalometanów), powodują w wodach naturalnych niepożądaną mętność (gdyż mają postać koloidów) oraz zwiększenie tzw. pozornej rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych zanieczyszczeń antropogenicznych o charakterze hydrofobowym, jak np. herbicydy, alkany, WWA oraz obniżają efektywność procesów membranowych (powodując tzw. fouling membran) [1-6].

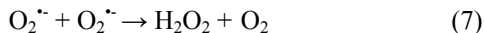
Proces fotoutleniania prowadzony przy użyciu ditlenku tytanu (szczególnie w formie anatazowej) jako katalizatora (fotokataliza) ma duże możliwości w zakresie uzdatniania wody, ponieważ może doprowadzić do degradacji bądź pełnej mineralizacji wielu związków organicznych (m.in. kwasów fulwowych i humusowych) i nieorganicznych oraz niszczenia wirusów i bakterii [2]. Może być stosowany do degradacji zanieczyszczeń występujących w małych stężeniach, a katalizator, którego zadaniem jest przyspieszenie transformacji związków chemicznych jest nieszkodliwy dla środowiska i pozostaje niezmienny po każdym cyklu katalitycznym [4, 7]

Heterogeniczna fotokataliza, w której ma zastosowanie półprzewodnik TiO₂, wywołana jest szeregiem łańcuchowych reakcji utleniająco-redukcyjnych opisanych następującymi równaniami [4, 8]:



Utworzone rodniki nadtlenkowe O₂^{•-} (równanie 5) mogą ulegać dalszemu protonowaniu tworząc rodniki wodoronadtlenkowe (HO₂[•]), a następnie H₂O₂ co przedstawiają równania 6 i 7 [4, 9]:





Interakcja dziur elektronowych z cząsteczkami wody lub jonami wodorotlenowymi powoduje wytworzenie bardzo reaktywnych rodników hydroksylowych, a równania mają następujący przebieg:



Fotodegradację zanieczyszczeń wywołaną rodnikami hydroksylowymi można opisać równaniem 10:

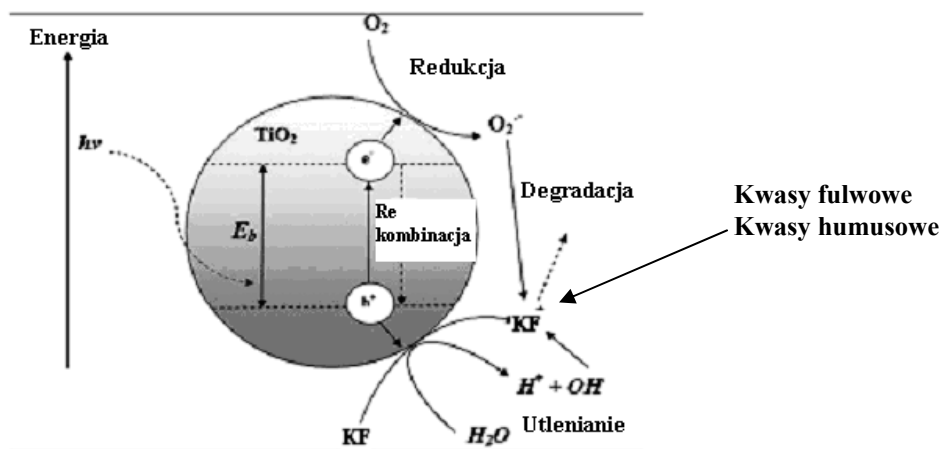


natomiast bezpośredni udział „dziury elektronowej” w procesie fotoutleniania równaniem 11:



Zjawiska zachodzące w fotokatalizie przypisane są obecności zarówno rozpuszczonego tlenu jak i cząsteczek wody, ponieważ tylko w takich warunkach wysoce reaktywne rodniki hydroksylowe (OH^{\cdot}) mogą zostać uformowane i umożliwiać fotodegradację substancji organicznych w fazie ciekłej. Niektóre proste związki organiczne (np. szczawiany i kwas mrówkowy) mogą być mineralizowane przez bezpośrednie utlenianie elektrochemiczne, w których e^-_{TR} są „zmiotane” przez jony metali bez obecności wody [4]. Powszechnie uważa się, że h^+_{TR} ma zdolność do bezpośredniego utleniania związków organicznych, jednak możliwość ta jest jednak niejednoznaczna.

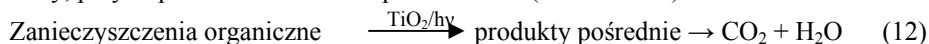
Na rysunku 1 przedstawiono mechanizm tworzenia pary „dziura elektronowa” w paśmie walencyjnym – elektron w paśmie przewodnictwa, gdy cząstki TiO_2 są napromieniowane odpowiednią energią światła ($h\nu$) [1,4,9].



Rys. 1. Mechanizm tworzenia par „dziura elektronowa – elektron” podczas foto-wzbudzenia w półprzewodnikowym katalizatorze TiO_2

Fig. 1. Photoinduced formation mechanism of electron-hole pair in a semiconductor TiO_2 particle

Reakcja fotokatalizy heterogenicznej występuje na powierzchni ditlenku tytanu (TiO_2) aktywowanej fotonami, w której związki organiczne w fazie ciekłej są degradowane do odpowiednich produktów pośrednich i dalej mineralizowane do ditlenku węgla i wody, przy odpowiednim czasie napromieniania (równanie 12).



Ogólnie reakcja fotokatalizy przedstawiona równaniem (12) może zostać podzielona na pięć niezależnych etapów [4,9]:

1. Dyfuzja organicznych zanieczyszczeń (np. A) z fazy ciekłej do powierzchni TiO_2 - zewnętrzny transport masy.
2. Dyfuzja substratów między i/lub wewnątrz cząstek do aktywnej powierzchni katalizatora - wewnętrzny transport masy.
3. Adsorpcja organicznych zanieczyszczeń na powierzchni TiO_2 aktywowanej fotonami (w tym etapie występuje jednoczesna aktywacja powierzchni przez energię fotonów).
4. Reakcja fotokatalizy fazy zaadsorbowanej na powierzchni TiO_2 (np. $A \rightarrow B$).
5. Desorpcja produktów pośrednich (np. B) z powierzchni TiO_2 .
6. Przeniesienie produktów pośrednich (np. B) z powierzchni międzyfazowej do fazy ciekłej.

Efektywność utleniania fotokatalitycznego zależy od wielu czynników, takich jak: dawka katalizatora, czas naświetlenia, temperatury reakcji, natężenia promieniowania, ilości dostarczonego tlenu, odczynu roztworu, długości fali promieniowania oraz stężenia zanieczyszczeń [4,9-12].

Zastosowanie mikro- lub ultrafiltracji po procesie fotokatalizy służy natomiast do oddzielenia cząstek katalizatora użytego w formie zawiesiny od oczyszczonej wody, umożliwiając jego ponowne zastosowanie w reakcji fotokatalitycznej [4, 5, 13-24]. Najbardziej interesującymi są fotokatalityczne reaktory membranowe, które umożliwiają zatrzymanie fotokatalizatora w środowisku reakcji za pomocą membrany (najczęściej MF, UF, NF), kontrolowanie czasu przebywania w reaktorze oraz ciągłego prowadzenia procesu jak również oddzielania cząstek katalizatora i ewentualnie produktów pośrednich od czystej wody. Istnieje szereg różnych konfiguracji fotokatalitycznych reaktorów membranowych, ale wyróżnić należy podział na reaktory z katalizatorem w zawiesinie i reaktory z katalizatorem immobilizowanym na/w membranie. Inny podział dotyczy umieszczenia źródła napromieniowania i tu wyróżnić należy fotoreaktory, w których naświetlany jest zbiornik z oczyszczaną wodą i katalizatorem w postaci zawiesiny a zatrzymanie cząstek katalizatora odbywa się na membranie lub naświetlany może być moduł membranowy, w którym katalizator znajduje się na powierzchni lub w strukturze membrany [22, 25].

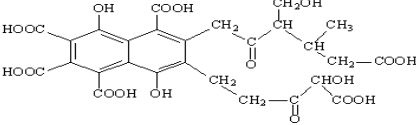
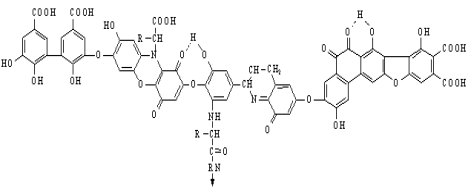
Celem badań było określenie wpływu różnych czynników na skuteczność usuwania kwasów fulwowych i humusowych z wody w procesie fotoutleniania wspomaganym mikrofiltracją lub ultrafiltracją.

2. Metodyka badań

Obiektem badań były wody modelowe zawierające kwasy fulwowe lub humusowe, które rozpuszczono w wodzie dejonizowanej. Charakterystykę badanych substancji organicznych i wód podano w tabelach 1 i 2.

Tab. 1. Charakterystyka naturalnych substancji organicznych.

Tab. 1. Characteristic of natural organic substances.

Kwasy fulwowe (KF)	Kwasy humusowe (KH)
Proszek kwasów fulwowych firmy Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd. (Chiny)	Proszek kwasów humusowych firmy Sigma-Aldrich (Germany)
zawartość suchej soli kwasów fulwowych $\geq 70\%$	Sól sodowa kwasów humusowych
pH w zakresie 5,5-6,5	
rozpuszczalność w wodzie $\geq 99\%$	
wilgotność $\leq 10\%$	
	

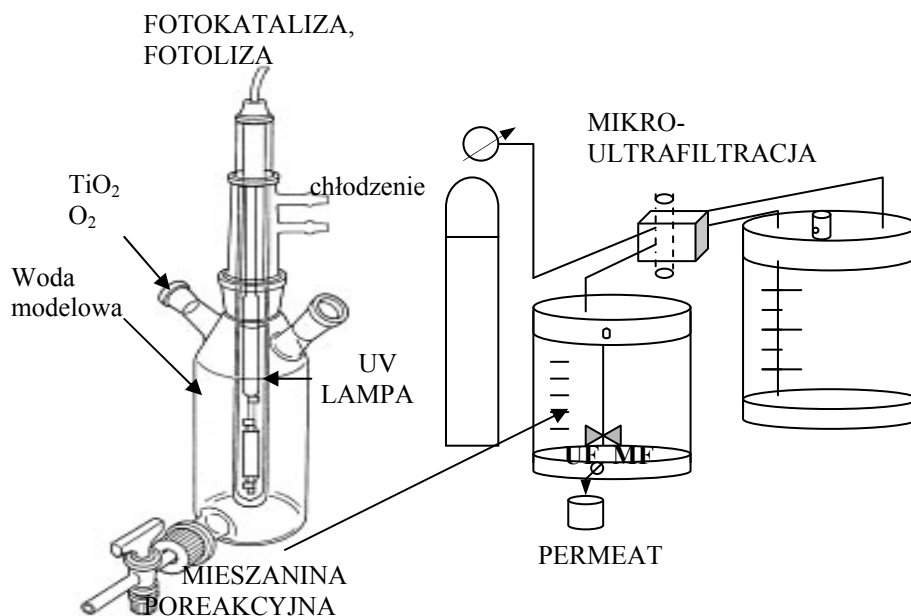
Tab. 2. Charakterystyka badanych wód.

Tab. 2. Characteristic of investigated water.

Parametr	Woda modelowa zawierająca kwasy fulwowe (KF)	Woda modelowa zawierająca kwasy humusowe (KH)
Odczyn, pH	7,22	7,75
Temperatura, °C	20±2	20±2
Mętność, NTU	1,04	3,08
Barwa, mg Pt/dm ³	40	128
OWO*, mg/dm ³	8,50	10,58
RWO**, mg/dm ³	8,47	9,62
Absorbancja, UV ₂₅₄ , 1/cm	0,281	0,646

*OWO-ogólny węgiel organiczny, **RWO-rozpuszczony węgiel organiczny

Proces fotoutleniania (fotoliza, fotokataliza) prowadzono w reaktorze laboratoryjnym HERAEUS o pojemności 0,7 l, a następnie mieszaninę poreakcyjną kierowano na membranę mikrofiltracyjną lub ultrafiltracyjną (rysunek 2). W procesie fotokatalizy zastosowano ditlenek tytanu jako katalizator TiO₂ niemieckiej firmy Degussa o symbolu handlowym P25. oraz. Wewnątrz reaktora osadzona była monofalowa lampa UV emitująca promieniowanie ultrafioletowe przy długości fali 254 nm. Lampa chłodzona była wodą przepływającą w płaszczu wodnym w celu utrzymania stałej temperatury na poziomie 25±2°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.



Rys. 2. Schemat zestawu badawczego do prowadzenia zintegrowanego procesu fotokataliza /mikrofiltracja lub ultrafiltracja.

Fig. 2. Scheme of integrated photocatalysis – microfiltration or ultrafiltration system.

Proces filtracji membranowej prowadzono w układzie *dead-end* z wykorzystaniem instalacji laboratoryjnej Millipore CDS10 System Millipore&Amicon. Instalacja składała się z komory filtracyjnej Amicon 8400, w której umieszczono membrany. Komora filtracyjna połączona była poprzez zawór selekcyjny ze zbiornikiem zasilającym, pozwalającym zwiększyć objętość filtrowanego medium i butlą z gazem (azotem) z zamocowanym reduktorem umożliwiającym regulację ciśnienia. Właściwości transportowe i separacyjne membran określono przy ciśnieniu transmembranowym 0,1 MPa. Zastosowano płaskie membrany z polifluorku winylidenu (PVDF) firmy GE Infrastructure Water&Process Technologies: ultrafiltracyjną o *cut-off* 30 kDa i mikrofiltracyjną o wielkości porów 0,2 μm . Powierzchnia czynna membran wynosiła 0,0045 m^2 .

Badano wpływ następujących parametrów na efektywność oczyszczania wody w procesie fotoutleniania i zintegrowanym układzie fotoutlenianie – filtracja membranowa:

- udział/brak katalizatora TiO_2 (fotokataliza, fotoliza),
- czas naświetlania (naświetlenia UV wykonywano w zakresie 15 - 120 min.),
- dawka katalizatora TiO_2 (0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,4; 0,5; 0,6 g/dm^3),
- stężenie kwasów fulwowych lub humusowych w oczyszczanej wodzie (ok. 5; 10 i 15 mgRWO/dm^3),
- odczyn wody (pH = 3,5; 7,0 i 10,0), korektę pH przeprowadzono przy użyciu 0,1 molowego roztworu HCl lub NaOH,
- udział/brak membrany mikrofiltracyjnej (MF) lub ultrafiltracyjnej (UF).

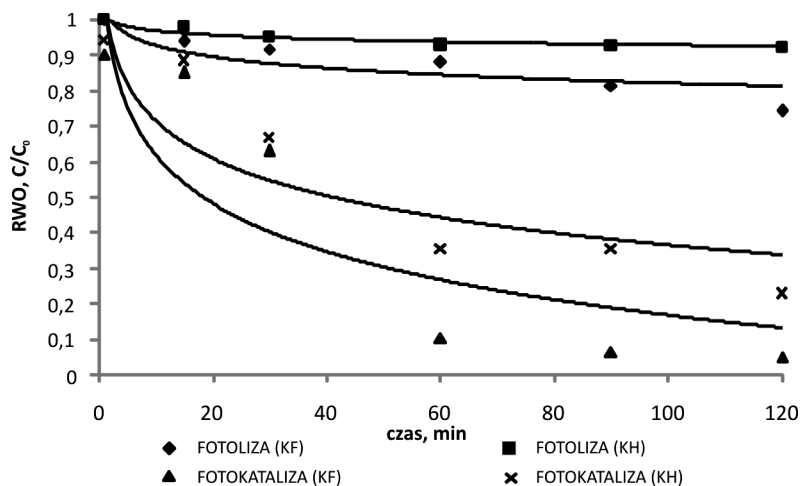
Efektywność procesów określano mierząc stężenie rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) analizatorem HiPerTOC firmy Thermo Elektron Corporation, absorbancję (UV_{254}) spektrofotometrem Cecil 1000 firmy Analytical, barwę fotometrem NOVA 400 firmy Merck w wodzie surowej, wodzie po naświetlaniu z katalizatorem i bez katalizatora oraz wodzie po procesie filtracji membranowej. Podczas filtracji membranowej oceniono również zmiany przepuszczalności względnej membran mikrofiltracyjnych i ultrafiltracyjnych w czasie.

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Udział/brak katalizatora w procesie utleniania kwasów fulwowych i humusowych (fotoliza, fotokataliza)

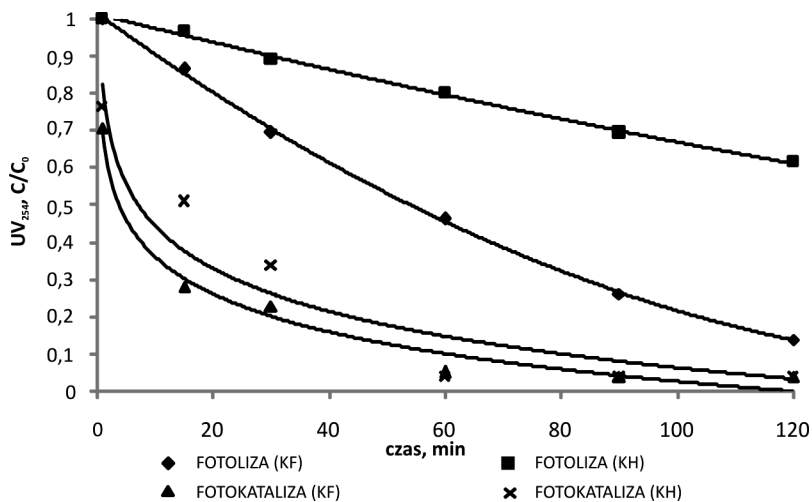
Na rysunkach 3-5 porównano stopień utlenienia kwasów fulwowych i humusowych podczas naświetlania roztworów modelowych z dodatkiem katalizatora (fotokataliza) i bez katalizatora (fotoliza).

Stwierdzono, że ze wzrostem czasu naświetlania stężenie zanieczyszczeń organicznych (KF i KH) obniżało się, przy czym większą intensywność tego zjawiska zaobserwowano w procesie fotokatalizy. Dodatkowo, otrzymane wyniki badań wskazują wyraźnie na fakt, iż w większym stopniu utlenianie są kwasy fulwowe niż humusowe, zarówno w procesie fotolizy jak i fotokatalizy. Obniżenie poziomu stężenia kwasów fulwowych i humusowych w wodzie określono już w trakcie dodania katalizatora TiO_2 do wody i 15-sto minutowym mieszaniu (kataliza), przed włączeniem naświetlania. Świadczy to o adsorpcji naturalnych zanieczyszczeń organicznych na powierzchni katalizatora, co jest podstawowym warunkiem efektywnego działania fotokatalizatora, zaś jego brak hamuje lub spowalnia (proces fotolizy) utlenianie naturalnych związków organicznych [9, 26, 27].



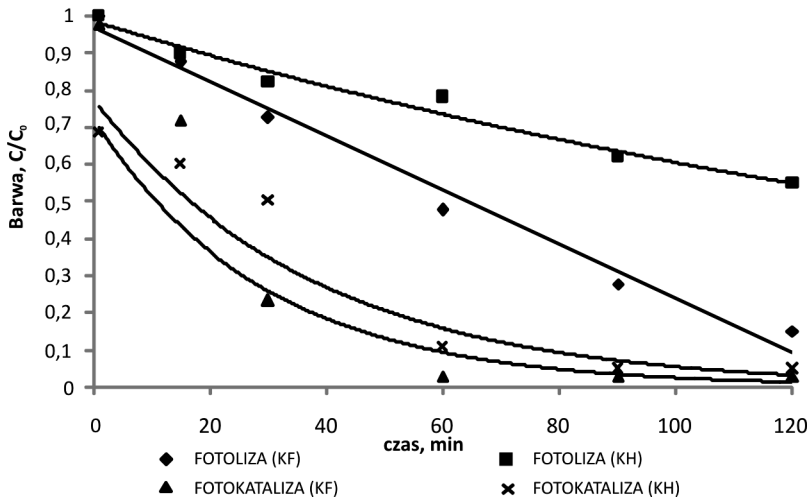
Rys.3. Porównanie stopnia utleniania kwasów fulwowych i humusowych w procesie fotolizy i fotokatalizy (pomiar RWO, stężenie TiO_2 0,1 g/dm³).

Fig. 3. The comparison of the oxidation degree of fulvic and humic acids in photolysis and photocatalysis process (for DOC, TiO_2 concentration 0.1 g/dm³).



Rys.4. Porównanie stopnia utleniania kwasów fulwowych i humusowych w procesie fotolizy i fotokatalizy (pomiar UV_{254} , stężenie TiO_2 0,1 g/dm³).

Fig. 4. The comparison of the oxidation degree of fulvic and humic acids in photolysis and photocatalysis process (for UV_{254} , TiO_2 concentration 0.1 g/dm³).

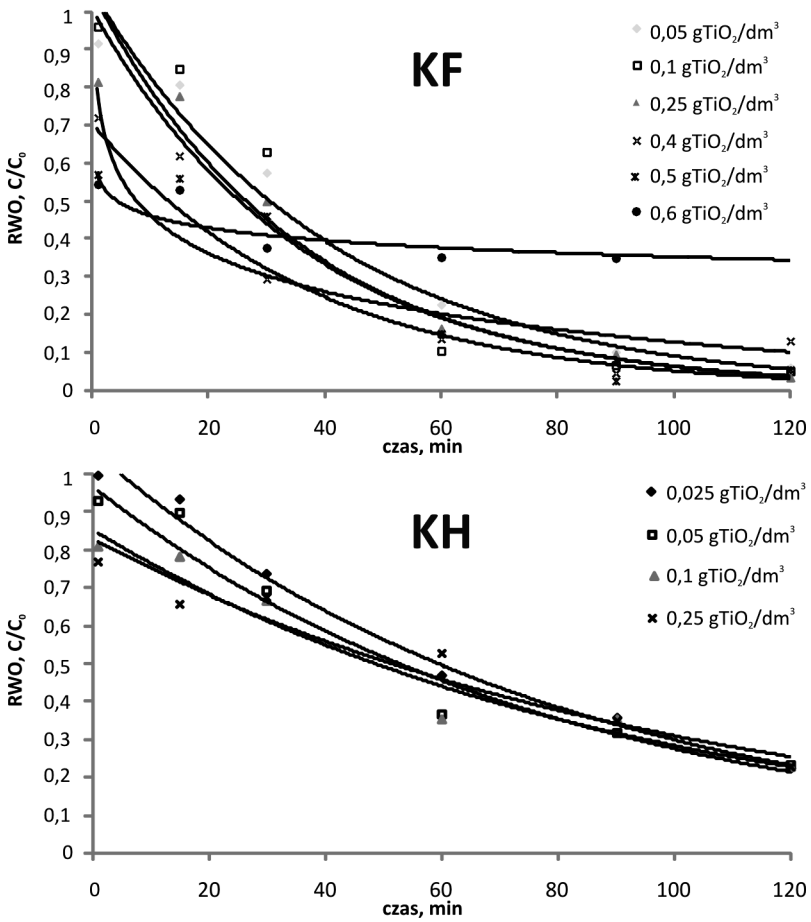


Rys.5. Porównanie stopnia utleniania kwasów fulwowych i humusowych w procesie fotolizy i fotokatalizy (pomiar barwy, stężenie TiO_2 $0,1 \text{ g/dm}^3$).

Fig. 5. The comparison of the oxidation degree of fulvic and humic acids in photolysis and photocatalysis process (for color, TiO_2 concentration 0.1 g/dm^3).

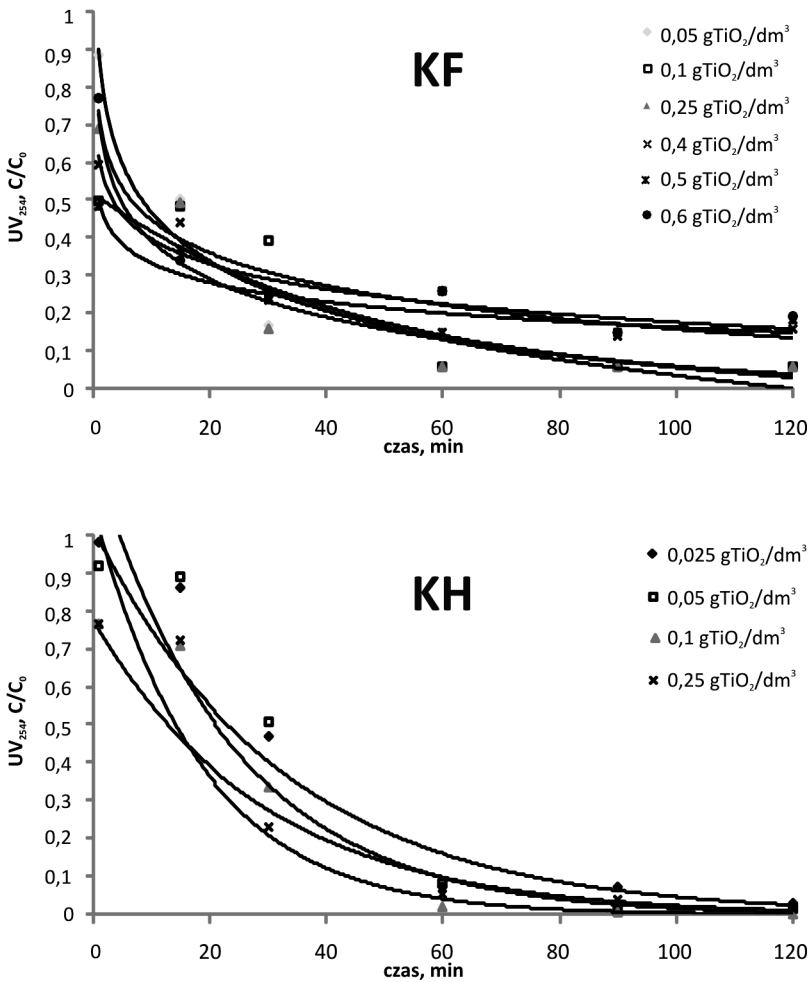
3.2. Wpływ dawki katalizatora i czasu naświetlania na stopień utleniania kwasów fulwowych i humusowych w procesie fotokatalizy

Na efektywność procesu utleniania fotokatalitycznego wpływa czas naświetlania oraz dawka katalizatora. Na rysunkach 6-8 przedstawiono wyniki badań utleniania kwasów fulwowych i humusowych w procesie fotokatalizy prowadzonej w czasie 120 minut przy zastosowaniu różnych dawek katalizatora TiO_2 .



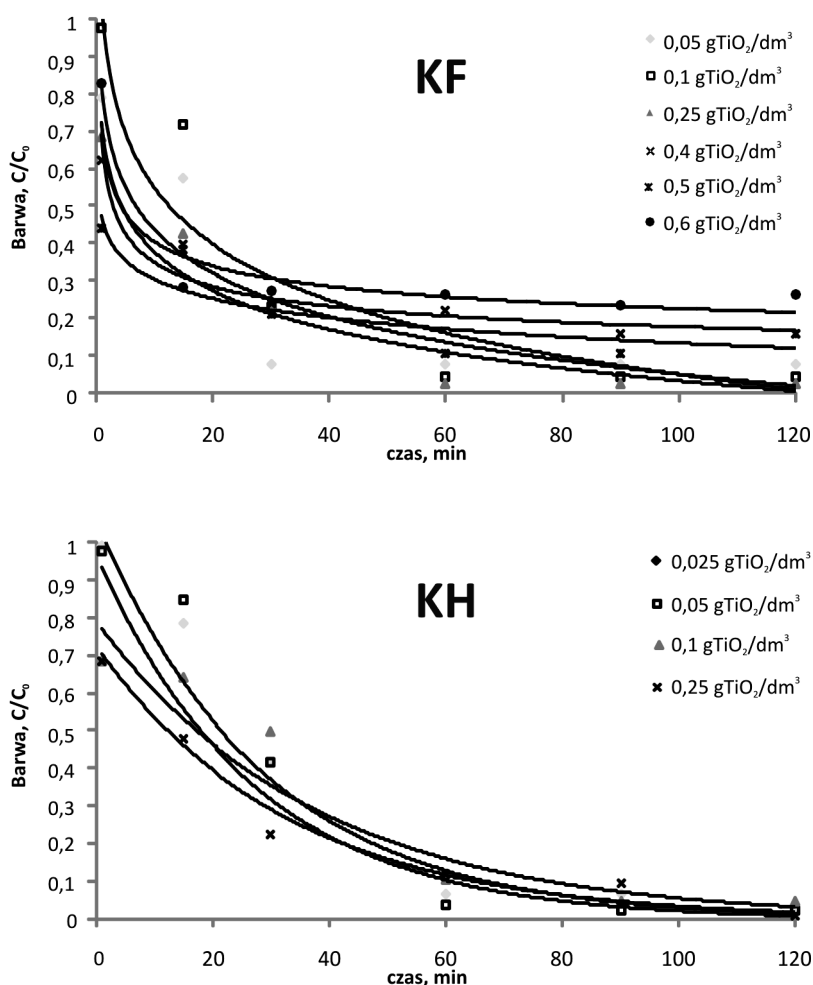
Rys. 6. Zależność stopnia utleniania kwasów fulwowych i humusowych od czasu fotokatalizy i dawki katalizatora (pomiar RWO).

Fig. 6. The dependence of the oxidation degree of fulvic and humic acids on photocatalysis time and catalyst dose (for DOC).



Rys. 7. Zależność stopnia utleniania kwasów fulwowych i humusowych od czasu fotokatalizy i dawki katalizatora (pomiar UV₂₅₄).

Fig. 7. The dependence of the oxidation degree of fulvic and humic acids on photocatalysis time and catalyst dose (for UV₂₅₄).



Rys. 8. Zależność stopnia utleniania kwasów fulwowych i humusowych od czasu fotokatalizacji i dawki katalizatora (pomiar barwy).

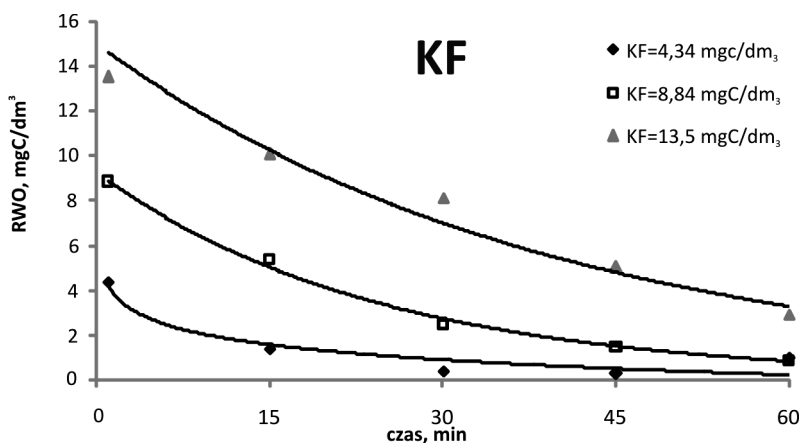
Fig. 8. The dependence of the oxidation degree of fulvic and humic acids on photocatalysis time and catalyst dose (for color).

Zaobserwowano, iż granicznym ładunkiem katalizatora jest dawka 0,4 gTiO₂/dm³, dla której uzyskano już nieznacznie niższe stopnie utleniania kwasów fulwowych niż dla dawek mniejszych w zakresie 0,05 – 0,25 gTiO₂/dm³. Najmniejszą degradację tych związków zanotowano dla najwyższych dawek katalizatora (0,5 i 0,6 g/dm³). Określenie optymalnej dawki katalizatora, za jaką uznano dawkę 0,25 g/dm³ dla KF i 0,1 g/dm³ dla KH, jest bardzo istotnym parametrem operacyjnym procesu fotokatalizy. Ze wzrostem dawki katalizatora rośnie powierzchnia aktywna dostępna dla degradacji zanieczyszczeń, jednak rośnie również mętność roztworu, co niekorzystnie wpływa na proces fotokatali-

zy, prowadząc do spadku penetracji strumienia fotonów w reaktorze fotokatalitycznym [28]. Zwiększenie mętności mieszaniny reakcyjnej wiąże się ze zjawiskiem ekranowania, ograniczającego dostęp promieniowania UV do głębszych warstw roztworu. Opisane zjawisko wyraźnie zaobserwowano podczas utleniania kwasów fulwowych (rys. 6) dla dawki $0,6 \text{ gTiO}_2/\text{dm}^3$, gdzie do 30 minut naświetlania stężenie zanieczyszczeń obniżyło się do pewnego stopnia, po czym szybkość reakcji była stała (na tym samym poziomie) niezależna od ilości katalizatora. Mechanizm wzajemnych oddziaływań i aglomeracji cząstek katalizatora przy wysokich dawkach polega na ograniczeniu dostępności powierzchni katalizatora dla zanieczyszczeń w mieszaninie reakcyjnej [9, 10]. W przypadku utleniania kwasów humusowych zastosowano dawki katalizatora w zakresie $0,025$ do $0,25 \text{ g}/\text{dm}^3$, a za optymalną uznano $0,1 \text{ g}/\text{dm}^3$. Zastosowanie wyższych dawek katalizatora w tym przypadku uznano za bezzasadne, ponieważ już same kwasy humusowe nadają wysoką mętność wodzie, co zmniejsza efektywność procesu fotokatalizy, a dodanie dużej ilości katalizatora może tylko pogorszyć tę sytuację.

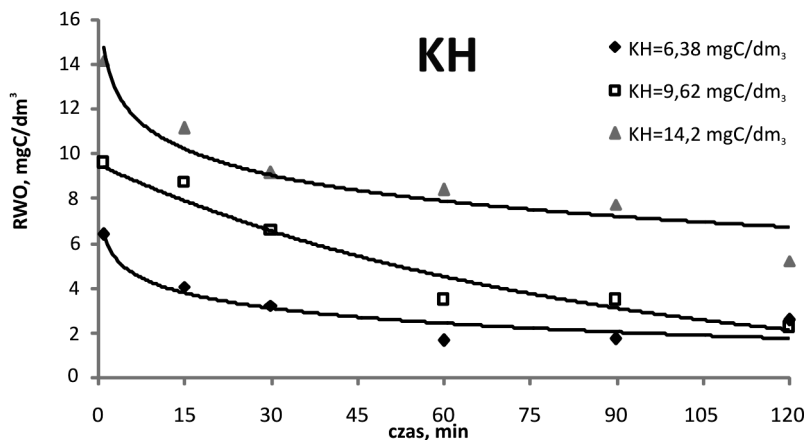
3.3. Wpływ stężenia kwasów fulwowych i humusowych w wodzie na stopień ich utleniania w procesie fotokatalizy

Szybkość degradacji naturalnych substancji organicznych rośnie ze wzrostem stężenia początkowego zanieczyszczeń do określonego poziomu, zaś dalszy wzrost stężenia prowadzi do spadku szybkości degradacji [9, 29, 30]. Na rysunkach 9 i 10 przedstawiono wyniki utleniania kwasów fulwowych i humusowych w wodzie o różnym stężeniu tych zanieczyszczeń.



Rys.9. Zależność stopnia utleniania kwasów fulwowych od czasu fotokatalizy i stężenia KF (dawka katalizatora $0,25 \text{ g}/\text{dm}^3$, $\text{pH} = 7$).

Fig. 9. The dependence of the oxidation degree of fulvic acids on photocatalysis time and FA concentration (catalyst dose $0,25 \text{ g}/\text{dm}^3$, $\text{pH} = 7$).



Rys. 10. Zależność stopnia utleniania kwasów humusowych od czasu fotokatalizy i stężenia KH (dawka katalizatora 0,1 g/dm³, pH = 7).

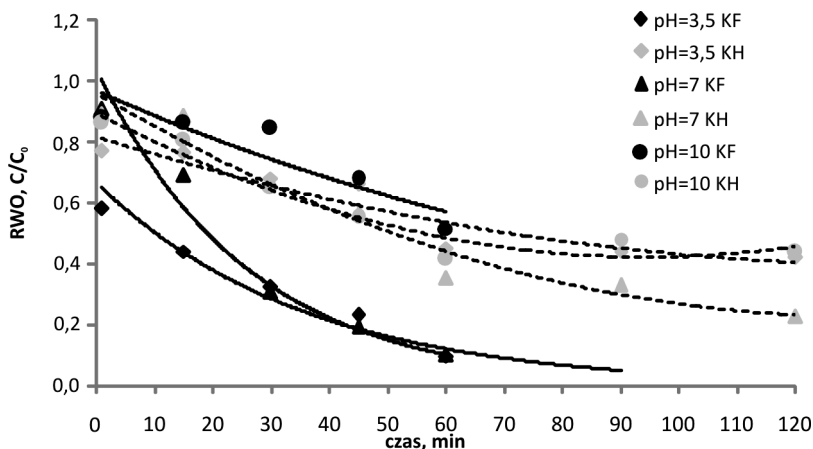
Fig. 10. The dependence of the oxidation degree of humic acids on photocatalysis time and HA concentration (catalyst dose 0.1 g/dm³, pH = 7).

Zaobserwowano, iż zmiana początkowego stężenia KF i KH w wodzie skutkowało różnym czasem naświetlania niezbędnym do osiągnięcia pełnej degradacji zanieczyszczeń. Czas naświetlania zależał od rodzaju naturalnych substancji organicznych i ich stężenia. Kwasy fulwowe były szybciej degradowane niż humusowe. Prawdopodobnie jest to związane z masą cząsteczkową badanych związków oraz ich rozpuszczalnością w środowisku wodnym. Kwasy fulwowe szybciej są degradowane ponieważ ich średnia masa cząsteczkowa nie przekracza 2 kDa, zaś długość i średnica cząsteczek 60 i 2 nm. Natomiast kwasy humusowe są mieszaniną cząsteczek bardziej zróżnicowanych pod względem wielkości o średniej masie cząsteczkowej powyżej 2 kDa. W takim przypadku może dochodzić do powstawania produktów pośrednich powodujących przedłużenie czasu napromieniowania potrzebnego do efektywnej degradacji kwasów humusowych, ze względu na konkurencję w stosunku do aktywnej powierzchni TiO₂.

3.4. Wpływ odczynu wody na stopień utleniania kwasów fulwowych i humusowych w procesie fotokatalizy

Na rysunku 11 przedstawiono krzywe zależności stopnia utleniania kwasów fulwowych i humusowych od pH wody i czasu naświetlania. Stwierdzono istotny wpływ pH na obniżenie stężenia kwasów fulwowych w wodzie, tzn. wyższy stopień degradacji tych zanieczyszczeń uzyskano w środowisku kwasowym i neutralnym, zaś niższy w zasadowym. Może to być związane z punktem izoelektrycznym TiO₂ (punkt ładunku zero – PZC), który ma miejsce przy pH 6,8 (TiO₂ P25 firmy Degussa) [4]. Przy pH < PZC ładunek powierzchniowy katalizatora staje się dodatni, zwiększając tym samym adsorp-

cję ujemnie naładowanych związków (w tym przypadku kwasów fulwowych). W przypadku kwasów humusowych zmiany pH miały mniejsze znaczenie, a różnicę w stopniu utlenienia tych zanieczyszczeń zaobserwowano w środowisku neutralnym dopiero po 90 minutowym naświetlaniu promieniami UV_{254} . Wpływ pH na utlenianie związków organicznych w wodzie zależy głównie od następujących czynników: stopnia zjonizowania powierzchni TiO_2 , pozycji pasma walencyjnego i przewodnictwa fotokatalizatora, stopnia aglomeracji cząstek TiO_2 oraz tworzenia rodników hydroksylowych [9, 29].



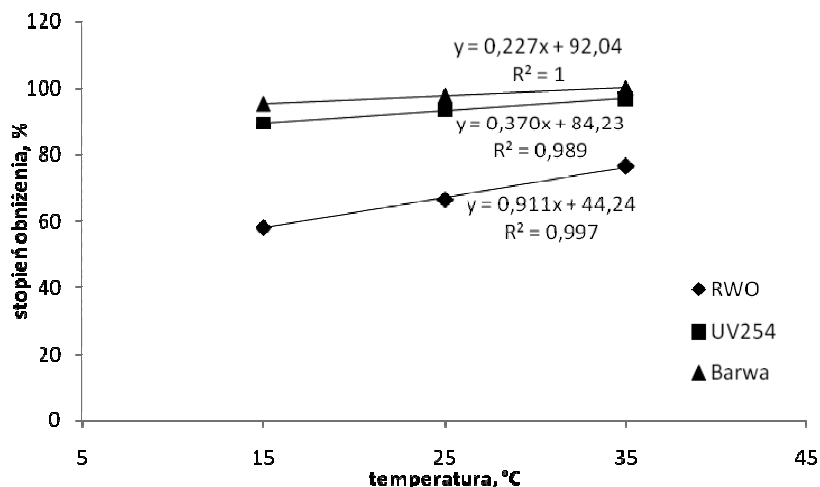
Rys. 11. Zależność stopnia utlenienia kwasów fulwowych i humusowych od czasu fotokatalizacji i odczynu wody (dawka katalizatora $0,25 \text{ g/dm}^3$ dla KF i $0,1 \text{ g/dm}^3$ dla KH, stężenie KF=8,47; KH=9,62 mgC/dm^3).

Fig. 11. The dependence of the oxidation degree of fulvic and humic acids on photocatalysis time and water pH (catalyst dose 0.25 g/dm^3 for FA and 0.1 g/dm^3 for HA, concentration FA=8.47; HA=9.62 mgC/dm^3).

3.5. Wpływ temperatury wody na stopień utlenienia kwasów fulwowych w procesie fotokatalizacji

Istotnym czynnikiem określającym efektywność procesu fotokatalizacji jest temperatura prowadzenia reakcji fotokatalitycznej. Rekomendowana temperatura przy której należy prowadzić proces fotokatalizacji mieści się w zakresie między 20 a 80°C [4, 10]. Przy niskich temperaturach (szczególnie poniżej 0°C) aktywność katalizatorów maleje, co skutkuje desorpcją zanieczyszczeń z powierzchni katalizatora, natomiast w wysokiej temperaturze (zbliżonej do wrzenia) adsorpcja zanieczyszczeń jest mniejsza, a aktywność fotokatalizatorów również maleje. W zakresie temperatur 20- 60°C szybkość reakcji fotokatalitycznej rośnie ze wzrostem temperatury, co potwierdzają uzyskane wyniki badań przedstawione na rysunku 12. W zakresie temperatur 15- 35°C najlepsze rezultaty obniżenia stężenia kwasów fulwowych w wodzie otrzymano podczas

przewodzenia procesu fotokatalizy w temperaturze 35°C blisko 80% dla RWO, podczas gdy w temperaturze 15°C uzyskano obniżenie RWO poniżej 60%.



Rys. 12. Zależność stopnia utlenienia kwasów fulwowych od temperatury w procesie fotokatalizy (dawka katalizatora 0,25 gTiO₂/dm³, czas naświetlania 30 min., stężenie KF=8,47 mgC/dm³).

Fig. 12. The dependence of the oxidation degree of fulvic acid on temperature in photocatalysis process (calalyst dose 0.25 gTiO₂/dm³, exposure time 30 min., concentration FA=8.47 mgC/dm³).

3.6. Kinetyka utleniania kwasów fulwowych i humusowych w procesie fotokatalizy

Przedstawione w pracy wyniki badań wskazują na to, iż szybkość rozkładu naturalnych substancji organicznych w procesie fotokatalizy zależy od wielu czynników i jest różna dla poszczególnych składników NOM (kwasów fulwowych czy humusowych). Szybkość utleniania naturalnych związków organicznych (kwasów fulwowych i humusowych) zwiększało się z czasem wydłużania naświetlania, a więc taki przebieg kinetyki rozkładu może być opisany modelem Langmuira-Hinshelwood'a (L-H).

Istnieją liczne założenia dla kinetyki LH i możliwości stosowania do obliczeń efektywności fotomineralizacji, przy czym reakcja może przebiegać pomiędzy: dwoma zaadsorbowanymi składnikami, tj. rodnikami i związkiem organicznym; rodnikiem w fazie wodnej i zaadsorbowaną substancją organiczną; rodnikiem na powierzchni i związkiem organicznym w wodzie; oraz rodnikiem i związkiem organicznym w wodzie [1].

Zgodnie zatem z modelem LH (równanie 13) szybkość reakcji fotokatalitycznej (r) jest proporcjonalna do frakcji pokrycia powierzchni przez substrat organiczny (Θ_x) [4]:

$$r = \frac{dC}{dt} = k_r \Theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (13)$$

gdzie: k_r - stała szybkości reakcji, C - stężenie substancji organicznych, K - stała adsorpcji Langmuira.

W celu matematycznego opisu degradacji kwasów fulwowych i humusowych przyjęto, że szybkość ich rozkładu jest oparta na reakcji pierwszego rzędu [30] i stałe szybkości reakcji wyznaczono według równań (14, 15):

$$\frac{[RWO]_t}{[RWO]_0} = e^{-k \cdot t} \quad (14)$$

lub

$$\ln[RWO]_t = \ln[RWO]_0 - k \cdot t \quad (15)$$

gdzie:

$[RWO]_t$ – stężenie rozpuszczonego węgla organicznego po czasie t , mg/dm^3

$[RWO]_0$ – początkowe stężenie rozpuszczonego węgla organicznego, mg/dm^3

k – stała szybkości reakcji

Liniowa zależność $\ln(RWO_t/RWO_0)$ w funkcji czasu posłużyła do obliczenia stałych szybkości reakcji i czasu połowicznego rozkładu kwasów fulwowych i humusowych. W tabeli 3 przedstawiono wyznaczone wartości dla stałej dawki katalizatora wynoszącej $0,25 \text{ g}/\text{dm}^3$ i obojętnym odczynem wody. Analizując uzyskane wyniki stwierdzono, iż degradacja kwasów fulwowych w wodzie zachodzi szybciej w porównaniu do kwasów humusowych. Czas połowicznego rozkładu dla kwasów fulwowych był o połowę krótszy (25 min.) niż wyznaczony czas dla kwasów humusowych (55 min.). Może to być związane ze złożonością struktury chemicznej oraz rozpuszczalnością tych związków w wodzie. Związki bardziej złożone i mniej rozpuszczalne w wodzie na ogół przechodzą przez szlak degradacji z produktami pośrednimi do ditlenku węgla i wody [1, 4].

Tab. 3. Stałe szybkości rozkładu kwasów fulwowych i humusowych ($\text{pH}=7$).

Tab. 3. Degradation rate constants of fulvic and humic acids ($\text{pH}=7$).

Stężenie katalizatora, $\text{gTiO}_2/\text{dm}^3$	Zanieczyszczenie	Stała szybkości k , 1/min.	Współczynnik determinacji, R^2	Czas połowicznego rozkładu, min.
0,25	Kwasy fulwowe	0,0277	0,98	25,0
	Kwasy humusowe	0,0125	0,99	55,4

3.7. Wpływ membrany na efektywność układu fotokataliza – filtracja membranowa

Niskociśnieniowa filtracja membranowa (mikrofiltracja, ultrafiltracja) zastosowana po procesie fotokatalizy daje wiele korzyści, między innymi rozwiązuje problem oddzielenia cząstek katalizatora od czystej wody. Stwarza to możliwość odzyskania fotokatalizatora i ponownego użycia w reaktorze fotokatalitycznym.

Membrany mikrofiltracyjne są przydatne, gdy rozmiar koloidalnych zanieczyszczeń jest w zakresie 0,1-5 μm , natomiast membrany ultrafiltracyjne mogą usuwać cząsteczki zanieczyszczeń o mniejszych zakresach wielkości.

Jednym z głównych problemów operacyjnych towarzyszących procesom membranowym (szczególnie MF, UF) zastosowanych po fotokatalizie wykorzystującej fotokatalizator w zawiesinie jest *fouling* membranowy, który ogranicza wielkość strumienia przechodzącego przez membranę. Koszty oczyszczania wody i ścieków w fotoreaktorach membranowych mogą rosnąć, gdy używane są fotokatalizatory w postaci małych cząstek oraz o rozmiarach koloidalnych. Rozwiązaniem może być wykorzystanie cząstek katalizatora np. TiO_2 w kształcie kuli, które nie powodują blokowania porów membrany. Poza tym właściwości powierzchni cząstek fotokatalizatora mogą również być tak kształtowane, aby zapobiec zablokowaniu porów membrany [31].

Ważną zaletą zintegrowanych układów wykorzystujących proces fotokatalizy i filtracji membranowej jest możliwość ciągłego prowadzenia procesu praktycznie bez strat katalizatora, jak również możliwość niezależnego kontrolowania czasu reakcji. Umożliwia to osiągnięcie odpowiedniego poziomu uzdatnienia wody czy oczyszczenia ścieków przed filtracją membranową.

W przeprowadzonych badaniach oczyszczania wody w układzie fotokataliza – mikro lub ultrafiltracja, zastosowane membrany w 100% zatrzymywały cząstki katalizatora, uzyskując wysokiej jakości wodę oczyszczoną zdatną do picia. W tabeli 4 porównano wyniki oczyszczania wody uzyskane dla procesu fotokatalizy i układu fotokataliza – mikrofiltracja/ultrafiltracja oraz przedstawiono wartości współczynnika blokowania membran α (*foulingu*) wyznaczone na podstawie objętościowego strumienia dla wody dejonizowanej i permeatu otrzymanego podczas oczyszczania wody z równania (16):

$$\alpha = J/J_0 \quad (16)$$

gdzie:

J - objętościowy strumień permeatu,

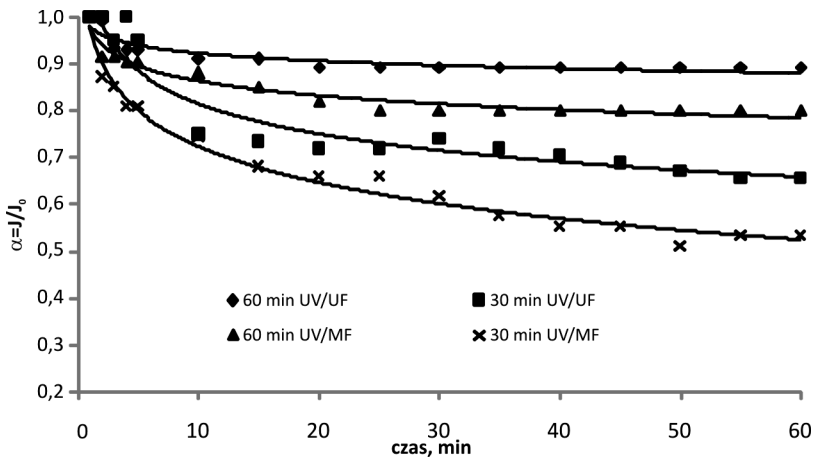
J_0 - objętościowy strumień wody dejonizowanej.

Graficzny przebieg zależności współczynnika α od czasu dla membrany mikrofiltracyjnej i ultrafiltracyjnej podczas oczyszczania mieszaniny reakcyjnej po fotokatalizie kwasów humusowych przedstawiono na rysunku 13.

Tab. 4. Porównanie efektywności oczyszczania wód w procesie fotokatalizy i układzie fotokataliza – mikrofiltracja/ultrafiltracja oraz współczynniki blokowania membran α (pH=7, dawka katalizatora 0,25 gTiO₂/dm³ dla KF i 0,1 gTiO₂/dm³ dla KH).

Tab. 4. The comparison of effectiveness of water treatment in photocatalysis process and photocatalysis - microfiltration/ultrafiltration system and membranes blocking factor α (pH=7, catalyst dose 0.25 gTiO₂/dm³ dla KF and 0.1 gTiO₂/dm³ dla KH).

Proces	Parametr							
	Absorbancja 254 nm, 1/cm		Barwa, mg Pt/dm ³		RWO, mg/dm ³		Współczynnik blokowania membrany, α	
	Czas naświetlania, min.							
	30	60	30	60	30	60	30	60
Woda modelowa z KH								
UV/TiO ₂	0,227	0,132	55	11	3,54	2,61	-	-
UV/TiO ₂ /MF	0,082	0,011	22	1	3,56	2,35	0,53	0,80
UV/TiO ₂ /UF	0,034	0,004	8	0	2,04	1,79	0,65	0,89
Woda modelowa z KF								
UV/TiO ₂	0,025	0,008	0	0	1,69	0,82	-	-
UV/TiO ₂ /UF	n/b	0,008	n/b	0	n/b	0,82	n/b	0,96



Rys. 13. Zależność współczynnika blokowania membran (α) od czasu podczas filtracji mieszaniny reakcyjnej po fotokatalizie kwasów humusowych.

Fig. 13. The dependence of coefficient membrane blocking (α) to time during filtration reaction mixture after photocatalasys of humic acids.

Stwierdzono, że zastosowanie mikrofiltracji lub ultrafiltracji po fotokatalizie kwasów humusowych powodowało niewielkie doczyszczenie wody, zaś w przypadku kwasów fulwowych membrana UF powodowała wyłącznie zatrzymanie cząstek katalizatora. Dodatkowo wyznaczono współczynniki przepuszczalności względnej membran (α), które po 60 minutowym naświetlaniu i filtracji membranowej były niższe podczas oczyszczania wody zawierającej kwasy humusowe (0,80-0,89), a wyższy współczynnik α uzyskano podczas oczyszczania wody z kwasami fulwowymi (0,96).

W miarę wysokie współczynniki α świadczą o niewielkim blokowaniu membran (*foulingu*), co związane jest z materiałem membran (polifluorekwinylidenu, PVDF) odpornym na niekorzystne zjawisko *foulingu*. Dużą rolę odgrywa również różnica w rozpuszczalności badanych składników NOM, tj. kwasy fulwowe rozpuszczalne w całym zakresie pH, natomiast kwasy humusowe rozpuszczalne w pH neutralnym i zasadowym.

W przypadku naświetlania wody w czasie 30 minut, zawierającej kwasy humusowe, a następnie filtrowaniu mieszaniny poreakcyjnej przez membranę mikrofiltracyjną i ultrafiltracyjną, również zaobserwowano doczyszczenie wody ze związków organicznych, przy czym stwierdzono niższe wartości współczynników α (0,53 dla mikrofiltracji i 0,65 dla ultrafiltracji), co świadczy o większej intensywności niekorzystnego zjawiska *foulingu*. Można wnioskować iż zastosowanie krótszego czasu naświetlania przyczyniło się do mniejszej degradacji kwasów humusowych, dodatkowo wytworzeniu produktów pośrednich, które w większym stopniu blokowały pory/powierzchnię membrany.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania dotyczące procesów fotoutleniania kwasów fulwowych i humusowych wspomaganych filtracją membranową wykazały, że:

- proces fotokatalizy z zastosowaniem zawiesiny dwutlenku tytanu wykazuje większą skuteczność utleniania zarówno kwasów fulwowych jak i humusowych niż proces fotolizy,
- proces fotokatalizy wykazuje większą skuteczność degradacji kwasów fulwowych niż humusowych przy jednakowym czasie naświetlania. Aby uzyskać porównywalne utlenienie kwasów humusowych do fulwowych potrzebny jest dłuższy czas naświetlania,
- skuteczność utleniania składników NOM (kwasów fulwowych i humusowych) w procesie fotokatalizy zależy od: dawki katalizatora, czasu naświetlania, stężenia zanieczyszczeń, odczynu wody oraz temperatury prowadzenia reakcji fotokatalitycznej,
- szybkość fotodegradacji składników NOM zależy od rodzaju związków. Wyznaczona stała szybkości reakcji była znacznie wyższa dla kwasów fulwowych niż humusowych, a czas połowicznego rozkładu znacznie krótszy dla kwasów fulwowych niż humusowych,
- Niskociśnieniowe procesy membranowe (ultrafiltracja i mikrofiltracja) są skuteczną barierą dla cząstek katalizatora (100% zatrzymania TiO_2). Mogą uczestniczyć w doczyszczeniu wody, dotyczy to szczególnie procesu ultrafiltracji. Im niższy stopień utlenienia zanieczyszczeń w procesie fotokatalizy, tym większy udział membrany w doczyszczeniu wody.

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

Bibliografia

- [1] Chong M. N., Jin B., Chow CH.W.K., Saint Ch., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 2010, 44, 2997-3027
- [2] Nawrocki J., Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa 2010
- [3] Stevenson F.J., Humus Chemistry, *Wiley*, New York, 1982
- [4] Bodzek M., Rajca M., Fotokataliza w oczyszczaniu i dezynfekcji wody, cz. I Podstawy teoretyczne, *Technologia wody*, 2011, 4, 18-33
- [5] Rajca M., Bodzek M., Usuwanie kwasów fulwowych z wody metodami fotokatalitycznymi wspomaganymi ultrafiltracją, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2011, 14 (2), 101-110
- [6] Kabsch-Korbutowicz M., Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody, *Monografie PAN*, Lublin 2012 (92)
- [7] Dalrymplea O. K., Stefanakos E., Trotz M.A., Goswami D.Y., A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98, 27-38
- [8] Al-Rasheed R.A., Water treatment by heterogeneous photocatalysis. An Overview, Presented at 4th SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah, Arabia Saudyjska, 2005
- [9] Mozia S., Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology*, 2010, 73, 71-91
- [10] Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, 2005, 34, 48-65
- [11] Gogate P.R., Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.*, 2004, 8, 501-551
- [12] Herrmann J.-M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 1999, 53, 115-129
- [13] Jung J.T., Kim J.O., Choi W.Y., Performance of photocatalytic microfiltration with hollow fiber membrane, *Mater. Sci. Forum*, 2007, 544, 95-98
- [14] Chin S.S., Lim T.M., Chiang K., Fane A.G., Hybrid low-pressure submerged membrane photoreactor for the removal of bisphenol A, *Desalination*, 2007, 2002, 253-261

- [15] Huang X., Meng Y., Liang P., Qian Y., Operational conditions of a membrane filtration reactor coupled with photocatalytic oxidation, *Separation and Purification Technology*, 2007, 55, 165-172
- [16] Tsarenko S.A., Kochkodan V.M., Samsoni-Todorov A.O., Goncharuk V.V., Removal of humic substances from aqueous solutions with a photocatalytic membrane reactor, *Colloid Journal*, 2006, 68, 341-344
- [17] Sun D., Meng T.T., Loong T.H., Hwa T.J., Removal of natural organic matter from water using a nano-structured photocatalyst coupled with filtration membrane, *Water Science Technology*, 2004, 49, 103-110
- [18] Augugliaro V., Garcia-Lopez E., Loddo V., Malato-Rodriguez S., Maldonado I., Marci G., Molinari R., Palmisano L., Degradation of linomycin in aqueous medium: coupling of solar photocatalysis and membrane separation, *Sol. Energy*, 2005, 79, 402-408
- [19] Chin S.S., Chiang K., Fane A.G., The stability of polymeric membranes in TiO₂ photocatalysis process, *Journal Membrane Science*, 2006, 275, 202-211
- [20] Rajca M., Bodzek M., Zintegrowany układ fotokataliza-ultrafiltracja w usuwaniu kwasów fulwowych z wody, w: "Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska" (Bodzek M., Pelczar J., Eds.), *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, 2010, 66, 151-161
- [21] Rajca M., Bodzek M., Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w układzie fotokataliza-ultrafiltracja, w: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód – zagrożenia współczesne” (Sozański M., Ed.), *PZITS Oddział Wielkopolski Poznań*, 2010, tom I, 515-524
- [22] 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, 1011-1015
- [23] Ryu J., Choi W., Choo K.H., A pilot-scale photocatalyst membrane hybrid reactor: performance and characterization, *Water Science Technology*, 2005, 51, 491-497
- [24] Rivero M.J., Parsons S.A., Jeffrey P., Pidou M., Jefferson B., Membrane chemical reactor (MCR) combining photocatalysis and microfiltration for grey water treatment, *Water Science Technology*, 2006, 53, 173-180
- [25] Meng Y., Huang X., Yang Q., Qian Y., Kubota N., Fukunaga S., Treatment of polluted river water with a photocatalytic slurry reactor using low-pressure mercury lamps coupled with a membrane, *Desalination*, 2005, 181, 121-133
- [26] Makowski A., Sobczak A., Wcisło D., Adamek E., Baran W., Kostecki M., Fotokatalityczna degradacja doksycykliny w roztworach wodnych, *Proceedings of Ecopole*, 2009, 3 (1), 81-86
- [27] Zhang X., Pan J. H., Du A. J., Fu W., Sun D. D., Leckie J. O., Combination of one-dimensional TiO₂ nanowire photocatalytic oxidation with microfiltration for water treatment, *Water Research*, 2009, 43, 1179-1186

- [28] Kamble S.P., Sawant S.B., Pangarkar V.G., Batch and continuous photocatalytic degradation of benzenesulfonic acid using concentrated solar radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 6705-6713
- [29] Chong M. N., Jin B., Chow CH.W.K., Saint Ch., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 2010, 44, 2997-3027
- [30] Konstantinou I.K., Albanis T.A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, *Appl. Catal. B*, 2004, 49, 1–14
- [31] 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

