

**Mariola RAJCA, Michał BODZEK**

*Instytut Inżynierii Wody i Ścieków  
Politechnika Śląska w Gliwicach*

## **USUWANIE NATURALNEJ MATERII ORGANICZNEJ W FOTOKATALITYCZNYM REAKTORZE MEMBRANOWYM**

### **THE REMOVAL OF NATURAL ORGANIC MATTER IN PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTOR**

*The alternative method of water treatment with respect to classical methods is the use of advanced oxidation process combined with low-pressure membrane filtration. The aim of the study was to determine the effectiveness of photocatalytic membrane reactor (PhMR) for the treatment of natural water. Immersed low-pressure lamps emitting UV radiation at wavelength 254 nm, P25 titanium dioxide as the catalyst and immersed capillary PVDF ultrafiltration membrane module Zeeweed 1 were used in the study. The impact of process conditions and the composition of raw water on the performance of PhMR were evaluated using the removal rate of natural organic matter. It was found that the use of membrane reactor combining photocatalysis and ultrafiltration process there are has many advantageous, reduces the color of water and dissolved organic matter (determined via measurements of absorbance at UV254nm and dissolved organic carbon DOC).*

## **1. Wprowadzenie**

Naturalna materia organiczna (NMO) występująca w ekosystemach wodnych, jest mieszaniną wielu związków o zróżnicowanej budowie chemicznej i właściwościach. W jej skład wchodzi: rozpuszczalne w wodzie kwasy fulwowe ( $MW \leq 2000$  Da), bardziej hydrofobowe kwasy humusowe (huminy) ( $MW \leq 2000-5000$  Da) oraz huminy o charakterze bitumicznym, które są nierozpuszczalne w wodzie [1,2]. W wodach substancje humusowe występują głównie, jako związki rozpuszczone, koloidy i domieszki nierozpuszczone, przy czym zawartość danej formy uzależniona jest od odczynu wody. Rozpuszczona frakcja NMO stanowi ok. 80-90% całkowitej jej ilości w wodach naturalnych. Substancje humusowe powodują silne zabarwienie wody od żółto-brązowego do czarnego. Stężenie substancji humusowych zmienia się w zależności od miejsca występowania; przy czym w wodzie morskiej wynosi ono zwykle od dwóch do trzech mg/l [3]. Ich rozmiar, masa cząsteczkowa, skład pierwiastkowy, struktura oraz

liczba i położenie grup funkcyjnych różnią się w zależności od pochodzenia i wieku materiału [4]. Jak wiadomo substancje humusowe wpływają na zachowanie niektórych zanieczyszczeń w środowisku naturalnym, takich jak specjacja metali i ich toksyczność, rozpuszczalność i adsorpcja zanieczyszczeń hydrofobowych [4] oraz przebieg procesów fotochemicznych w wodzie [5]. Naturalna materia organiczna działa jako substrat w rozwoju bakterii, inhibituje degradację bakteryjnych zanieczyszczeń (niektóre barwne) w wodzie naturalnej, tworzy kompleksy z metalami ciężkimi jak Fe, Pb, Mn, co powoduje, że są trudniej usuwalne, transportuje metale w środowisku, a także przyspiesza korozję rur [6]. NMO jest źródłem grup metylowych i podczas chlorowania wody, wytwarza produkty uboczne dezynfekcji (UPD), z których niektóre są podejrzane o własności rakotwórcze [4,7]. Ponad 150 produktów zostało zidentyfikowanych po reakcji NMO z chlorem, przede wszystkim trihalometany (THM), kwasy halogenooctowe (HAA), halogenoaldehydy i halogenoketony, halogenoacetonitryle, aminy i inne UPD [8]. Ostatnio 3-chloro-4-(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon, określane jako MX, został oznaczony w chlorowanej wodzie zawierającej naturalne substancje organiczne [9]. Mimo, że substancje humusowe nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia człowieka, to jednak ze względu na fakt, że są prekursorami UPD oraz dzięki kompleksowaniu metali ciężkich i adsorbowaniu toksycznych substancji organicznych, muszą być usuwane w trakcie produkcji wody przeznaczonej do spożycia [1,2].

Usuwanie naturalnej materii organicznej jest kluczową operacją w projektowaniu i eksploatacji procesów uzdatniania wody do picia. NMO są odpowiedzialne w większości za zapotrzebowania na koagulanty i środki dezynfekcyjne, utrudniają usuwanie innych substancji zanieczyszczających (np. konkurują w adsorpcji na węglu aktywnym), są odpowiedzialne za fouling membran, jak również przyczyniają się do korozji i działają jako substrat we wzroście bakterii w systemach dystrybucji wody. Do usuwania NMO z wody najczęściej stosuje się koagulację/flokulację, po której następuje sedymentacja/flotacja i filtracja na filtrze piaskowym. Koagulacja usuwa większość NMO, a zwłaszcza jego hydrofobowe frakcje [3]. Frakcje te mają większe masy cząsteczkowe niż frakcje hydrofilowe. W ten sposób wielkocząsteczkowa frakcja NMO jest zwykle lepiej usuwana w procesie koagulacji. Pozostała materia organiczna po koagulacji jest głównie hydrofilową częścią NMO i wymagane jest jej usunięcie w innych procesach jednostkowych. Ponadto znaczna sezonowa zmienność i tendencje w kierunku podwyższonych stężeń NMO, nakłada wyzwania w procesach oczyszczania wody i ścieków z punktu widzenia operacyjnego, optymalizacji i prawidłowego kontrolowania procesu. Zrównoważony wzrost stężenia NMO w wodzie surowej będzie obniżał efektywność procesów obróbki wody i wzrost popytu na nowe procesy oczyszczania wody. Również zmiany właściwości NMO mają wielki wpływ na oczyszczanie. Stąd konieczność inwestowania w dodatkowe metody usuwania naturalnych substancji organicznych, tam gdzie istniejące procesy oczyszczania wody stają się niewystarczające.

Wśród nowoczesnych metod usuwania NMO z wody wymienia się wymianę jonową na żywicy MIEX, metody membranowe oraz fotokatalityczne utlenienie, a w szczególności zastosowanie fotokatalitycznych reaktorów membranowych [3,10,2].

Reaktory fotokatalityczne do uzdatniania wody i ścieków, w zależności od stanu zastosowanego fotokatalizatora, mogą być konfigurowane w dwóch wersjach:

- reaktory z zawieszonymi cząstkami fotokatalizatora,
- reaktory z unieruchomionym fotokatalizatorem na ciągłym nośniku obojętnym.

Różnica między tymi dwoma głównymi konfiguracjami polega na tym, że pierwsze rozwiązanie wymaga dodatkowego urządzenia do separacji i odzyskiwania cząstek fotokatalizatora, podczas gdy drugie pozwala na eksploatację w systemie ciągłym. Biorąc natomiast budowę samego reaktora konstruuje się pierścieniowe fotoreaktory zawieszinowe [11], fotoreaktory kaskadowe [12] i fotoreaktory kontaktowe [13] jak również inne rozwiązania.

Pareek et al. [14] stwierdzili, że najważniejszym czynnikiem w konfigurowaniu reaktorów fotokatalitycznych jest uzyskanie wysokiego stopnia napromieniowania powierzchni katalizatora przypadającego na jednostkę objętości i odpowiednia dystrybucja światła w reaktorze. Reaktory fotokatalityczne pracujące z zawieszonym katalizatorem charakteryzują się zwykle wysoką całkowitą powierzchnią fotokatalizatora przypadającą na jednostkę objętości, podczas gdy konfiguracje z fotokatalizatorem zaimmobilizowanym są często kojarzone z ograniczonym transportem masy nad warstwą zaimmobilizowanego fotokatalizatora. Naświetlanie w reaktorach może być albo bezpośrednie lub oddziaływanie światłem rozproszonym [15]. W pierwszym rozwiązaniu fotokatalizator jest bezpośrednio aktywowany światłem fotonów, najczęściej przy pomocy różnych parabolicznych deflektorów (przegrody) światła. W celu osiągnięcia jednolitego rozproszenia strumienia fotonów w reaktorze, niezbędna jest poprawna pozycja źródła światła dla uzyskania maksymalnej i symetrycznej przepuszczalności promieniowania i jego dystrybucji. Reaktor fotokatalityczny pracujący w zawiesinie jest konfiguracją preferowaną ze względu na dużą całkowitą powierzchnię fotokatalizatora przypadającą na jednostkę objętości i łatwość ponownego użycia fotokatalizatora. Cząstki fotokatalizatora mogą być oddzielone w zbiornikach sedymentacyjnych lub zewnętrznych systemach filtracji o przepływie krzyżowym umożliwiającym ciągłe funkcjonowanie reaktora zawieszinowego. Technicznie obiecujące rozwiązania oddzielania cząsteczek fotokatalizatora po zakończeniu fotoreakcji jest zastosowanie hybrydowych fotoreaktorów membranowych [16,17]. Stosowanie takiego systemu hybrydowego eliminuje stosowanie koagulacji i flokulacji lub sedymentacji do oddzielania cząstek katalizatora ze strumienia wody oczyszczonej. Inne korzyści obejmują mniejsze zużycie energii i mniejsze rozmiary instalacji pod względem kubatury i powierzchni [18].

Systemy hybrydowe składające się z reaktora fotokatalitycznego i urządzenia membranowego są ogólnie znane jako "membranowe reaktory fotokatalityczne" [16,17]. Moduł filtracji membranowej może być umieszczony na zewnątrz lub wewnątrz reaktora fotokatalitycznego. W przypadku gdy moduł membranowy znajduje się na zewnątrz reaktora wyróżnić można trzy główne konfiguracje, w których źródło światła umieszczone jest nad zbiornikiem nadawy, nad modułem membranowym lub nad dodatkowym zbiornikiem (fotoreaktor), znajdującym się pomiędzy zbiornikiem nadawy i modułem membranowym [17]. W niektórych przypadkach źródło światła może być umieszczone powyżej zarówno modułu membranowego jak i zbiornikiem nadawy (lub wewnątrz w przypadku stosowania zanurzonych lamp UV).

Zanurzony reaktor membranowy składa się ze strefy reakcji, w której zawieszona  $\text{TiO}_2$  naświetlana promieniami UV jest oddzielona ruchomą przegrodą od zanurzonego modułu membranowego [19]. W reaktorach zawieszinowych membrana działa jako fizyczna bariera w stosunku do cząstek fotokatalizatora i/lub cząsteczek organicznych i pośrednich produktów degradacji.

W reaktorach membranowych z immobilizowanym katalizatorem, moduł membranowy spełnia rolę suportu dla cząstek fotokatalizatora (membrany fotokatalityczne) i bariery dla cząsteczek organicznych lub mikroorganizmów w mieszaninie reakcyjnej. Stosowanie membran fotokatalitycznych jest uzasadnione, ponieważ reakcja

foto-katalityczna przebiega na powierzchni membrany lub wewnątrz jej porów, a oczyszczona woda (ścieki) może być odprowadzana w sposób ciągły bez utraty cząstek fotokatalizatora. Membrany fotokatalityczne mogą być przygotowywane z różnych materiałów i różnymi metodami. Obejmują one membrany kompozytowe ceramiczne  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [20-24],  $\text{TiO}_2$  zaimmobilizowane na membranach polimerowych i metalicznych [25-27] lub membrany polimerowe zawierające cząstki  $\text{TiO}_2$  uwieszone w strukturze membrany podczas procesu jej produkcji [28-30]. Zbadane zostały więc zarówno membrany organiczne jak i nieorganiczne ceramiczne zawierające  $\text{TiO}_2$  [25,31,32]. Stosowanie membran fotokatalitycznych może wiązać się z występowaniem różnych problemów technicznych, jak zmiana struktury membrany, niska aktywność fotokatalityczna i utrata zdeponowanej warstwy  $\text{TiO}_2$  w czasie.

W fotoreaktorach membranowych stosuje się moduły do mikrofiltracji (MF) [33-38], ultrafiltracji (UF) [40-42] oraz nanofiltracji (NF) [30, 32,39,40,43] w zależności od koloidalnych rozmiarów zanieczyszczeń i wymogów jakości wody oczyszczonej. Membrany MF są przydatne, gdy rozmiar koloidalnych zanieczyszczeń jest w zakresie 0,1-5  $\mu\text{m}$ , podczas gdy w UF i NF usuwane są też cząsteczki o mniejszych zakresach wielkości. Efektywność fotoooksydacji substancji zanieczyszczających w reaktorach zawieszinowych jest większa niż w przypadku z immobilizowanym katalizatorem [30]. Udowodniono, że unieruchomienie cząstek fotokatalizatora może spowodować poważne zniszczenia struktury membrany ze względu na ich bliski kontakt z fotonami UV i rodnikami hydroksylowymi [44]. W związku z tym hybrydowe konfiguracje procesów membranowych z zastosowaniem fotokatalizatora w zawiesinie wydają się być bardziej obiecującym rozwiązaniem. Różne konfiguracje fotokatalitycznych reaktorów membranowych zostały wykorzystane do badań degradacji w fazie wodnej kwasów humusowych [33,36,41,42] i fulwowych [19,45-47], bisfenolu A [44], fenolu [40], 4-nitrofenolu [39], 4-chlorofenolu [33], tzw. wód szarych [34,35], barwników [20,33,40,48-52] i innych zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Ostatnio, w hybrydowych fotoreaktorach membranowych stosuje się dializę [53], perwaporację [54] i bezpośrednią kontaktową destylację membranową (MD) [16,17,50].

Jedną z głównych kwestii operacyjnych fotoreaktorów membranowych stosujących ciśnieniowe procesy membranowe (szczególnie MF i UF) jest *fouling* membranowy, który ogranicza wielkość strumienia przechodzącego przez membranę. Wiadomo, że koszty oczyszczania wody i ścieków w fotoreaktorach membranowych rosną, jeśli używane są fotokatalizatory w postaci małych cząstek oraz o rozmiarach koloidalnych. Fu et al. [19] stosowali cząstki  $\text{TiO}_2$  o kształcie kulistym, które nie powodowały blokowania porów membrany. Poza tym właściwości powierzchni cząstek fotokatalizatora mogą również być tak kształtowane, aby zapobiec zablokowaniu porów membrany. W celu uniknięcia problemów związanych z powłoką  $\text{TiO}_2$  na membranach, konfigurowane są również systemy hybrydowe zawieszinowo-membranowe.

Fotoreaktory membranowe umożliwiają ciągłe prowadzenie procesu praktycznie bez jego strat, jak również niezależnie kontrolowanie czasu reakcji. Umożliwia to osiągnięcie odpowiedniego poziomu uzdatnienia wody czy oczyszczenia ścieków przed filtracją membranową.

Celem badań było określenie efektywności pracy hybrydowego fotokatalitycznego reaktora membranowego (FRM) podczas oczyszczania wody powierzchniowej i możliwości zastosowania FRM w układzie technologicznym uzdatniania wód.

## 2. Metodyka badań

Obiektem badań była woda powierzchniowa pobrana z ujęcia ZUW Goczałkowice w miesiącu sierpniu. Charakterystykę badanej wody zamieszczono w tabeli 1.

Tab. 2. Charakterystyka badanej wody.

Tab. 2. Characteristic of investigated water.

Parametr	Woda powierzchniowa
Temperatura, °C	22
Odczyn, pH	7,08
Przewodność wt., $\mu\text{S}/\text{cm}$	186
OWO, mg/l	5,86
RWO, mg/l	5,12*
UV254, 1/m	10,4*
SUVA, $\text{m}^2/\text{gC}\cdot\text{m}$	2,03
Barwa, mg Pt/l	9*
Mętność, NTU	4,40
Twardość og., $\text{mgCaCO}_3/\text{l}$	80
Zasadowość, mmol/l	1,4
Wapń, mg/l	30,4

\* próbki przefiltrowane przez filtr 0,45  $\mu\text{m}$

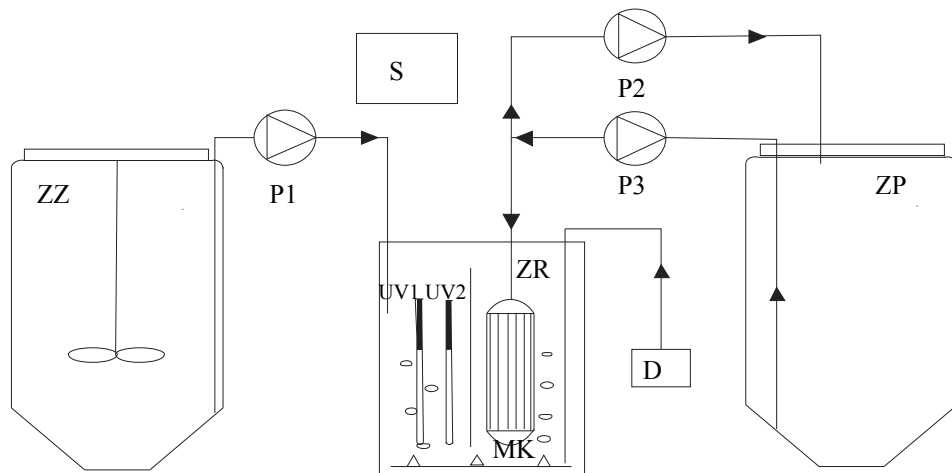
\*\* absorbancja specyficzna w nadfiolecie  $\text{UV}_{254}/\text{RWO}$

Badania oczyszczania wody przeprowadzono w przepływowym fotokatalitycznym reaktorze membranowym (FRM) przedstawionym schematycznie na rysunku 1. W reaktorze zamontowany był ultrafiltracyjny, kapilarny moduł zanurzeniowy ZeeWeed<sup>®</sup>1 (ZW1) wykonany z polifluorku winylidenu (PVDF) firmy GE Water&Process Technologies. Nominalna wielkość porów membran kapilarnych wynosiła 25 kDa, a powierzchnia czynna 0,046  $\text{m}^2$ . Moduł membranowy pracował w warunkach podciśnienia przy maksymalnym ciśnieniu transmbranowym równym 62 kPa, w trybie cyklicznym lub ciągłym z okresowym płukaniem wstecznym (backflushing), które odbywało się co 15 minut przez 180 sekund i polegało na odwróceniu kierunku przepływu permeatu. Okresowe wtłaczanie permeatu w światło membran kapilarnych pozwoliło na utrzymanie stałej wydajności modułu membranowego.

W reaktorze o pojemności 20  $\text{dm}^3$  prowadzony był proces fotokatalizy z zawiesiną ditlenku tytanu P25 ( $\text{TiO}_2$ ) jako katalizatora niemieckiej firmy Degussa. Utrzymanie cząstek katalizatora w stanie zawieszonym, dobre wymieszanie i natlenianie środowiska reakcji zapewniały dyfuzory napowietrzające umieszczone na dnie zbiornika reaktora. Naświetlanie mieszaniny reakcyjnej, niezbędne do fotoaktywacji półprzewodnika ( $\text{TiO}_2$ ) zapewniły dwie niskociśnieniowe, monofalowe lampy UV emitujące promieniowanie o długości fali 254 nm.

Oczyszczanie wody odbywało się w dwóch konfiguracjach pracy fotokatalitycznego reaktora membranowego. Pierwsza z nich polegała na cyklicznym naprzemiennym (układ sekwencyjny) prowadzeniu procesu fotokatalizy (30 minut) i ultrafiltracji (60 minut) w układzie przepływowym, ze stałym odbiorem wody oczyszczonej (permeatem) i stałym dopływem wody surowej do reaktora (objętość wody w reaktorze w reaktorze wynosiła 17  $\text{dm}^3$ ). Druga konfiguracja polegała na ciągłej eksploatacji zanurzeniowego, ultrafiltracyjnego modułu membranowego i cyklicznym włączaniem lamp UV co 60

minut na okres 30 minut (układ hybrydowy). W obu przypadkach do reaktora wprowadzono fotokatalizator ( $\text{TiO}_2$  P25) w ilości  $0,2 \text{ g/dm}^3$  i wykorzystywano przez wiele godzin pracy fotokatalitycznego reaktora membranowego podczas oczyszczania wody.



ZZ – zbiornik zasilający, ZR – zbiornik reaktora membranowego, ZP – zbiornik permeatu, D – dmuchawa, P1 – pompa zasilająca, P2 – pompa odbierająca, P3 – pompa płukania wstecznego, S – szafka sterownicza, UV1, UV2 – niskociśnieniowe lampy UV, MK – Moduł kapilarny ZeeWeed<sup>®</sup>1

Rys. 1. Schemat fotokatalitycznego reaktora membranowego (FRM)

Fig. 1. Scheme of the photocatalytic membrane reactor (PMR)

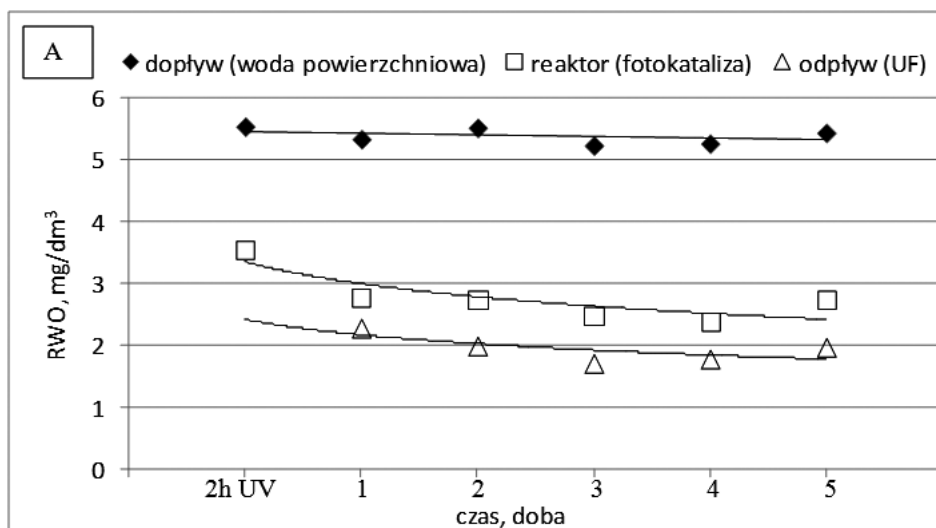
Efektywność procesów określano mierząc stężenie rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) analizatorem HiPerTOC firmy Thermo Elektron Corporation, wartość absorbancji UV przy długości fali 254 nm spektrofotometrem UV-VIS Cecil 1000 firmy Analytical i wartość barwy fotometrem NOVA 400 firmy Merck. Oznaczenia wykonywano w wodzie surowej (dopływ), wodzie po naświetlaniu z katalizatorem (reaktor) w przypadku systemu sekwencyjnego oraz wodzie po procesie filtracji membranowej (odpływ).

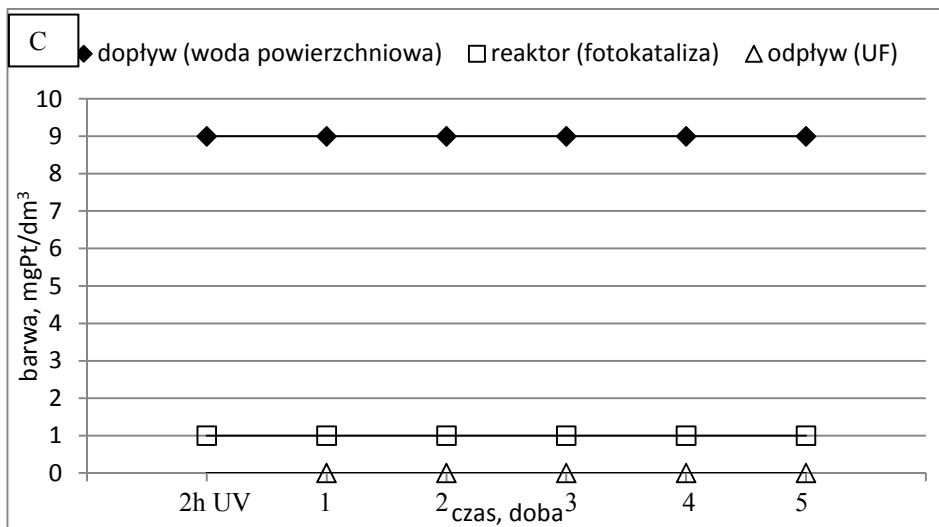
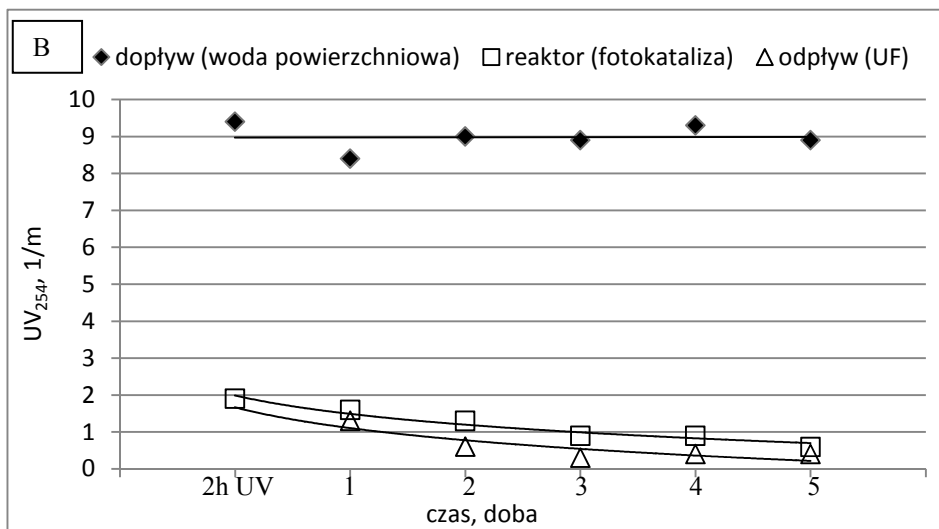
Analizę rozkładu mas cząsteczkowych naturalnej materii organicznej (NMO) wykonywano metodą wysokosprawnej chromatografii wykluczenia (HP-SEC) na chromatografie DIONEX ICS-2500 z detektorem UV/VIS AD 25 (Dionex, USA) wyposażonym w kolumnę TosohHaas TSK gel G 3000 SW<sub>XL</sub> i kolumnę ochronną TosohHaas TSK gel SW (TosohCorporation, Japonia). Chromatogramy rejestrowano przy długościach fali 254 nm. Analizy wykonywano w temp. 30°C, jako eluent stosowano 0,01 M bufor fosforanowy, przepływ 1 ml/min a objętość nastrzyku wynosiła 75  $\mu\text{l}$ .

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

#### 3.1. Oczyszczanie wody w fotokatalitycznym reaktorze membranowym (FRM) z modułem kapilarnym zanurzeniowym (UF)

Reaktory membranowe z kapilarnym modułem zanurzeniowym mogą być w praktyce stosowane do oczyszczania wód i ścieków. Tego typu urządzenia są praktycznym rozwiązaniem ze względu na ich wielofunkcyjność, gdyż obok filtracji membranowej można równocześnie lub sekwencyjnie prowadzić inne jednostkowe procesy, np.: koagulację, wymianę jonową, adsorpcję na węglu aktywnym, fotoutlenianie i inne. Podstawą niniejszych badań było zastosowanie fotokatalitycznego reaktora membranowego do oczyszczania wody powierzchniowej, w którym fotokatalizator tworzył zawiesinę w oczyszczanej wodzie, a w reaktorze prowadzono proces fotokatalizy i ultrafiltracji. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badań oczyszczania wody uzyskane podczas pracy reaktora w systemie sekwencyjnym. Proces oczyszczania wody rozpoczęto od 2-godzinnej naświetlania wody surowej z zawiesiną katalizatora w reaktorze, a następnie włączono filtrację membranową i przez okres 5 dni fotokatalityczny reaktor membranowy pracował w systemie sekwencyjnym.





Rys. 2. Zmiany mierzonych parametrów w czasie podczas oczyszczania wody w fotokatalicznym reaktorze membranowym (układ sekwencyjny) A – RWO, B – absorbancja  $UV_{254}$ , C - barwa

Fig. 2. The changes of determined parameters on the time during treatment of water in the photocatalytic membrane reactor (sequential system) A – DOC, B – absorbance  $UV_{254}$ , C - color

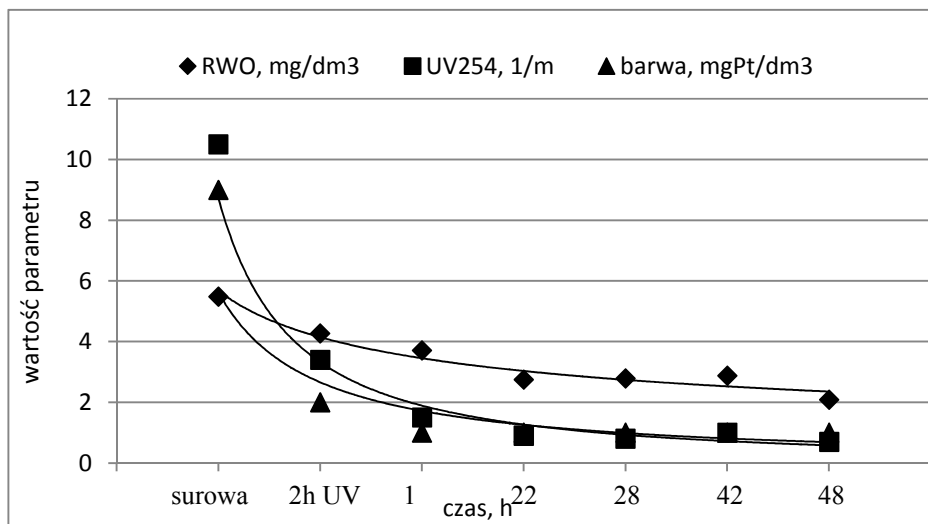


W pierwszej dobie oczyszczania wody występowała stabilizacja warunków pracy reaktora w systemie sekwencyjnym. Zaobserwowano wzrost efektywności usuwania naturalnych substancji organicznych określanych jako stężenie rozpuszczonego węgla organicznego i absorbancja wraz z upływem czasu do około 2 doby, po czym w kolejnych dniach zanotowano bardzo stabilną i efektywną pracę reaktora membranowego, łączącego fotokatalizę i ultrafiltrację. W przypadku pomiaru barwy (rysunek 2C) już po 2 godzinach prowadzenia procesu fotokatalizy uzyskano bardzo niską wartość na poziomie  $1 \text{ mgPt/dm}^3$ , zaś w permeacie po ultrafiltracji uzyskano 100% obniżenie tego parametru. Można zauważyć, iż w każdym przypadku, tj. dla rozpuszczonego węgla organicznego, absorbancji i barwy, uzyskano nieco niższe wyniki w odpływie po procesie ultrafiltracji niż po samym procesie fotokatalizy (w reaktorze). Świadczy to o tym, iż zanieczyszczenia, które nie uległy całkowitej degradacji w procesie fotokatalizy, zostały zaadsorbowane na powierzchni i w porach membrany. Nie zaobserwowano spadku efektywności procesu fotokatalizy, prowadzonego przez 5 dni, z udziałem jednej dawki katalizatora, dodanej do reaktora na początku procesu oczyszczania wody. Świadczy to o tym, iż podczas fotoaktywacji następuje ciągła regeneracja katalizatora, ponieważ zanieczyszczenia są degradowane do dwutlenku węgla i wody. Włączenie zaś do procesu oczyszczania wody ultrafiltracji z zastosowaniem kapilarnego modułu zanurzeniowego przyniosło dużą korzyść, ponieważ katalizator był w 100% zatrzymywany w środowisku reakcji (reaktorze).

Drugą konfiguracją pracy fotokatalitycznego reaktora membranowego był układ hybrydowy, w którym moduł membranowy pracował w sposób ciągły, a lampy UV załączane były co 60 minut na okres pół godziny. Proces oczyszczania wody w tym przypadku prowadzono 2 dni. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunku 3.

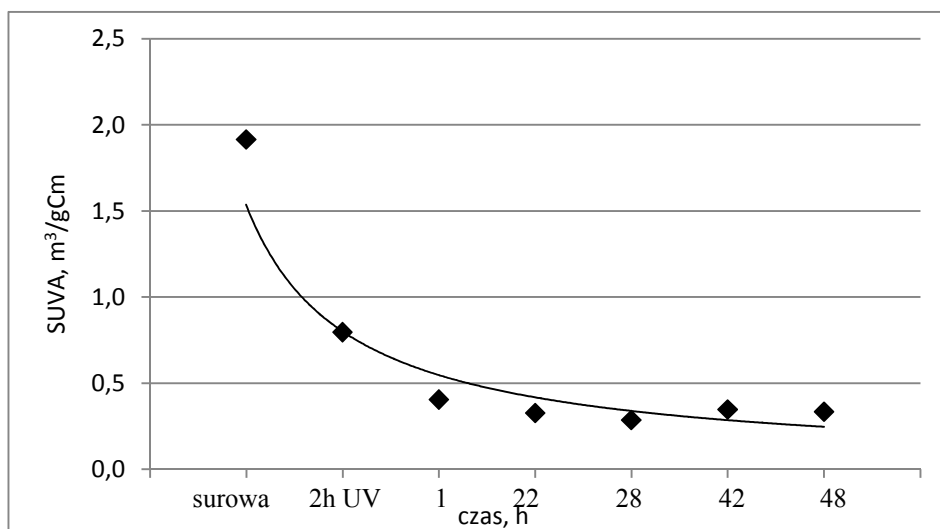
Podobnie jak w przypadku systemu sekwencyjnego (rysunek 2) zaobserwowano wzrost efektywności usuwania substancji organicznych wraz z wydłużeniem czasu procesu oczyszczania wody do około 22 godzin, po czym w kolejnych godzinach pracy reaktora, usuwanie naturalnych substancji organicznych utrzymywało się na podobnym poziomie.

Na rysunku 4 przedstawiono zmiany parametru SUVA (absorbancja specyficzna w nadfiolecie  $\text{UV}_{254}/\text{RWO}$ ) w wodzie surowej i oczyszczonej (w układzie hybrydowym). Wartość parametru SUVA w wodzie surowej wynosiła około  $2 \text{ m}^3/\text{gC m}$ , natomiast w wodzie oczyszczonej około  $0,5 \text{ m}^3/\text{gC m}$ . Parametr SUVA jest wyznacznikiem obecności w wodzie substancji o charakterze hydrofobowym i hydrofilowym. Wartości SUVA poniżej 2 wskazują na obecność substancji hydrofilowych, niehumusowych, zaś powyżej 2 substancji hydrofobowych, humusowych [55]. Otrzymane wartości SUVA w oczyszczonej wodzie, wskazują na skuteczność usuwania rozpuszczonych substancji organicznych, zwłaszcza substancji o strukturach aromatycznych w tym przypadku o mniejszych masach cząsteczkowych, co przedstawiono w następnym rozdziale na rysunku 6.



Rys. 3. Zmiany mierzonych parametrów w czasie podczas oczyszczania wody w fotokatalitycznym reaktorze membranowym (układ hybrydowy)

Fig. 3. The changes of determined parameters on the time during treatment of water in the photocatalytic membrane reactor (hybrid system)

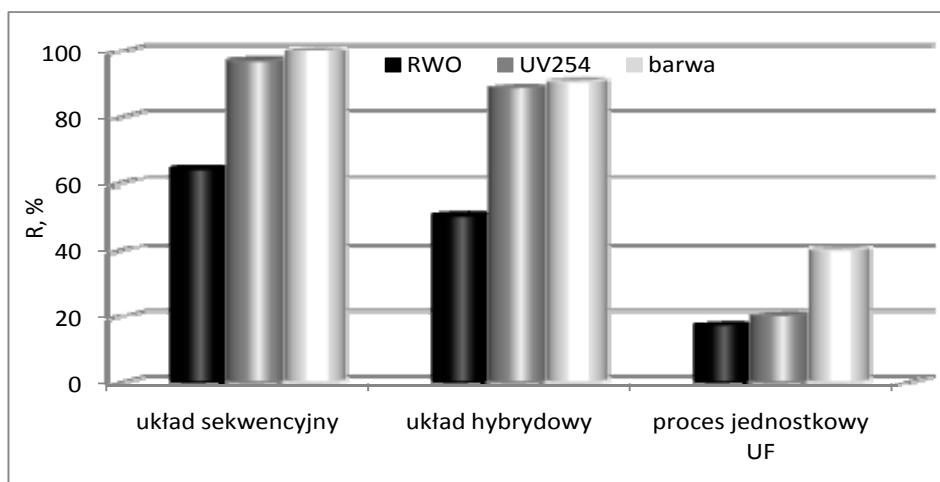


Rys. 4. Zmiany parametru SUVA w czasie podczas oczyszczania wody w fotokatalitycznym reaktorze membranowym (układ hybrydowy)

Fig. 4. The changes of SUVA parameter on the time during treatment of water in the photocatalytic membrane reactor (hybrid system)

Przedstawione wyniki badań oczyszczania wody powierzchniowej w procesie fotokatalizy i ultrafiltracji, realizowanych w jednym urządzeniu, potwierdzają korzyści wynikające z połączenia procesów jednostkowych. Na rysunku 5 porównano efektywność oczyszczania wody w fotokatalitycznym reaktorze membranowym pracującym w systemie sekwencyjnym, hybrydowym z efektywnością usuwania naturalnych zanieczyszczeń organicznych w jednostkowym procesie ultrafiltracji. Można zaobserwować znacznie niższe współczynniki retencji zanieczyszczeń w jednostkowym procesie ultrafiltracji niż układzie fotokataliza - ultrafiltracja. Efektywność usuwania zanieczyszczeń i wydajność modułu membranowego w procesie jednostkowym ultrafiltracji determinowana jest jakością wody surowej. Wody zawierające duże ilości humusowych związków organicznych o charakterze hydrofobowym mogą być skutecznie oczyszczane w procesie filtracji membranowej, jednak wiąże się to z występowaniem niekorzystnego zjawiska foulingu, czyli zatykania porów membrany i pokrywania zanieczyszczeniami jej powierzchni. Natomiast wody w skład których wchodzi związków organicznych o charakterze hydrofilowym, a jest to większość wód powierzchniowych, jak również badana woda (SUVA ok.  $2 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ), oczyszczane są w jednostkowym procesie membranowym z mniejszą skutecznością. Zastosowana w badaniach woda powierzchniowa nie powodowała znaczącego foulingu membran, ze względu na występowanie w niej hydrofilowych cząstek o mniejszych rozmiarach, których retencja na membranie wynosiła około 20% dla rozpuszczonego węgla organicznego i absorbancji oraz 40% dla barwy. Wydajność modułu membranowego zarówno w procesie jednostkowym i układzie fotokataliza-ultrafiltracja wynosiła około  $5,43 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$ .

Wyniki badań (rysunek 5) wskazują na podobną efektywność pracy fotokatalitycznego reaktora membranowego niezależnie od zastosowanego systemu (sekwencyjny, hybrydowy). Z uwagi jednak na ciągłą pracę modułu ultrafiltracyjnego w systemie hybrydowym, a więc dostarczanie wody oczyszczonej w sposób ciągły, co nie miało miejsca w systemie sekwencyjnym, układ hybrydowy wydaje się być korzystniejszy.



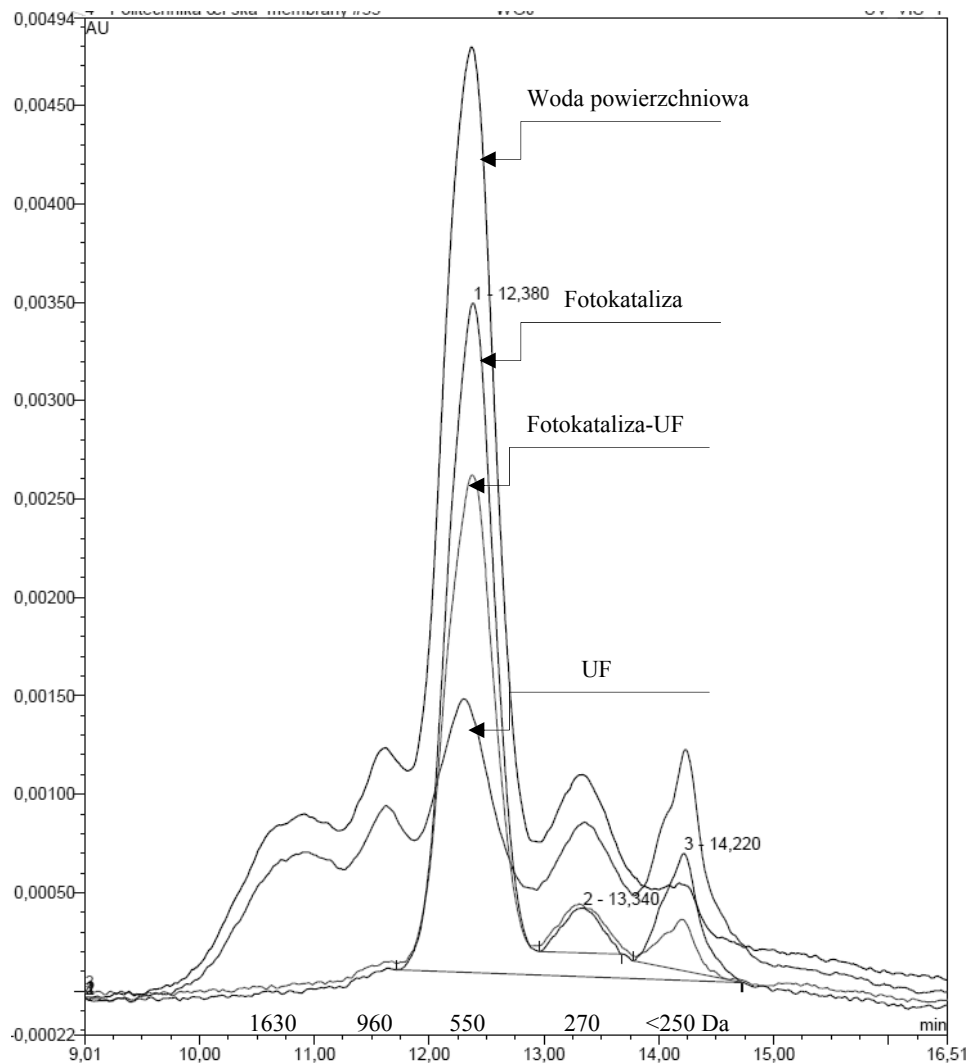
Rys. 5. Porównanie efektywności oczyszczania wody w fotokatalitycznym reaktorze membranowym (po 24 godzinach)

Fig. 5. Comparison of the efficiency treatment of water in the photocatalytic membrane reactor (after 24 hours)

### 3.2. Analiza HP-SEC naturalnych związków organicznych w wodzie

Analiza chromatogramów wykluczania przedstawiona na rysunku 6 charakteryzująca naturalną materię organiczną w wodzie powierzchniowej surowej i oczyszczonej wykazała, że badana woda zawierała substancje organiczne o stosunkowo małych masach cząsteczkowych mieszczących się w zakresie od poniżej 250 Da do powyżej 2000 Da. Najwięcej zanotowano cząstek o masach cząsteczkowych 550 Da. Wartość SUVA oznaczona w wodzie surowej na poziomie  $2 \text{ m}^3/\text{gC} \cdot \text{m}$  świadczy, iż były to substancje w większości o charakterze hydrofilowym. W wodzie oczyszczonej w procesie fotokatalizy – ultrafiltracji całkowicie usunięte zostały związki organiczne o masach cząsteczkowych z zakresu 2300÷840 Da, co świadczy o dużej skuteczności fotodegradacji związków organicznych z tego zakresu wielkości cząstek oraz o ich całkowitej degradacji przy zastosowaniu promieniowania UV o długości fali 254 nm. Wysokość pików zarejestrowana dla związków organicznych o masach cząsteczkowych z zakresu poniżej 840 Da świadczy o tym, że związki o masach z zakresu 840÷360 Da z nieznacznie większą skutecznością usunięte zostały w procesie fotokatalizy-ultrafiltracji niż w procesie fotokatalizy, natomiast związki o masach poniżej 360 Da całkowicie przechodziły przez pory membrany do permeatu. Nominalny rozmiar porów membran kapilarnych wynoszący 25 kDa wskazuje, iż związki organiczne o masach cząsteczkowych poniżej 840 Da również powinny przechodzić przez pory membrany do permeatu, jednak analiza HP-SEC wskazuje na to, iż niektóre zanieczyszczenia o takich rozmiarach zostały zatrzymane przez membrany kapilarne. Fotodegradacja związków organicznych powoduje zmianę właściwości i struktur związków organicznych, które są adsorbowane na cząstkach fotokatalizatora i następnie zatrzymane na powierzchni membran, jak również mogą być adsorbowane w porach membran. Autorzy pracy [56] poddali procesowi fotokatalitycznego utleniania związki organiczne zawarte w wodzie powierzchniowej i również stwierdzili, że podczas fotokatalitycznego utleniania dochodzi do preferencyjnej degradacji związków NMO o większych masach cząsteczkowych tworząc produkty pośrednie o mniejszych masach cząsteczkowych, które dalej są mineralizowane do  $\text{CO}_2$  i wody.

Analiza HP-SEC w oczyszczonej wodzie w jednostkowym procesie ultrafiltracji wskazuje na to, iż w wodzie oczyszczonej (permeacie) zostały związki organiczne o takich samych masach cząsteczkowych jakie występowały w wodzie surowej, tj. od <240 Da do >2000 Da. Zarejestrowano jednak znaczne zmniejszenie wysokości pików w przypadku cząsteczek z zakresu 840÷360 Da, co świadczy o tym, iż mogły być adsorbowane na powierzchni i w porach membran.



Rys. 6. Chromatogramy (SEC) obrazujące rozkład mas cząsteczkowych związków organicznych w wodzie

Fig. 6. Chromatograms (SEC) showing molecular weight distributions of organic compounds in the water

## 4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Fotokatalityczne reaktory membranowe z fotokatalizatorem w zawieszynie to praktyczne, wielofunkcyjne urządzenia, które mogą pracować w różnych konfiguracjach. Odpowiedni dobór optymalnych warunków pracy reaktora determinuje efektywność i ekonomikę procesu oczyszczania wody.
- Fotodegradacja z udziałem  $\text{TiO}_2$  powoduje zmianę charakteru i struktur naturalnych substancji organicznych, tzn. związki o większych masach cząsteczkowych tworzą w pierwszej kolejności związki o mniejszych masach cząsteczkowych, które w konsekwencji łatwiej są mineralizowane do dwutlenku węgla i wody.
- Fotokatalizator jest odnawialny po każdym cyklu oczyszczania, a jego regeneracja ma miejsce dzięki fotoutlenianiu zanieczyszczeń na jego powierzchni.
- Kapilarny moduł ultrafiltracyjny zatrzymuje katalizator w środowisku reakcji fotokatalitycznej (reaktorze), a jednorazowa dawka katalizatora może być wykorzystywana bez strat przez wiele godzin pracy reaktora.
- Fotokatalityczne reaktory membranowe stają się ciekawą alternatywą dla wielu konwencjonalnych metod uzdatniania wody. Ciągłe badania nad modyfikacją fotokatalizatorów powodują zwiększenie atrakcyjności tych urządzeń pod względem ekonomicznym.

## Bibliografia

- [1] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia, cz.II – Usuwanie związków organicznych, *Technologia Wody*, 2010, 2(04), 15-31
- [2] Kabsch-Korbutowicz M., Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 92, 2012
- [3] Matilainen A., Sillanpää M., Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 2010, 80, 351–365
- [4] Al-Rasheed R.A., Water treatment by heterogeneous photocatalysis. An Overview, Presented at 4<sup>th</sup> SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah, Arabia Saudyjska, 2005
- [5] Fukushima M., Tatsumi K., Morimoto K., Influence of iron(III) and humic acid on the photodegradation of pentachlorophenol, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19, 1711-1716
- [6] Motheo A.J., Pinhedo L., Electrochemical degradation of humic acid, *Science of The Total Environment*, 2000, 256, 67-76
- [7] Nikolaou A.D., Lekkas T.D., The role of natural organic matter during formation of chlorination by-products: A review, *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 2001, 29, 63-77

- [8] Bodzek M., Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2013, 16, 5-37
- [9] Xu X., Zou H., Zhang J., Formation of strong mutagen [3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone] MX by chlorination of fractions of lake water, *Water Research*, 1997, 31, 1021-1026
- [10] Nawrocki J., Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010
- [11] Chong M.N., Lei S., Jin B., Saint C., Chow C.W.K., Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst, *Separation and Purification Technology*, 2009, 67, 355-363
- [12] Chan A.H.C., Chan C.K., Barford J.P., Porter J.F., Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater, *Water Research*, 2003, 37, 1125-1135
- [13] Ochuma I.J., Fishwick R.P., Wood J., Winterbottom J.M., Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, 73, 259-268
- [14] Pareek V., Chong S., Tade M., Adesina A.A., Light intensity distribution in heterogeneous photocatalytic reactors, *Asia-Pacific Journal Chemistry Engineering*, 2008, 3, 171-201
- [15] Cassano A.E., Alfano O.M., Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catal. Today*, 2000, 58, 167-197
- [16] 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
- [17] Mozia S., Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology*, 2010, 73, 71-91
- [18] Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, 2010, 44, 2997 - 3027
- [19] Fu J., Ji M., Wang Z., Jin L., An D., A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst, *Journal Hazardous Material*, 2006, 131, 238-242
- [20] Bosc F., Ayrat A., Guizard C., Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions, *Journal Membrane Sci.*, 2005, 265, 13-19
- [21] Zhang H., Quan X., Chen S., Zhao H., Zhao Y., Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water, *Separation and Purification Technology*, 2006, 50, 147-155
- [22] Zhang H., Quan X., Chen S., Zhao H., Zhao Y., The removal of sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant from water using silica/titania nanorods/nanotubes composite membrane with photocatalytic capability, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252, 8598-8604

- [23] Choi H., Stathatos E., Dionysiou D.D., Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes for environmental applications, *Appl Catal. B: Environmental*, 2005, 6, 60-67
- [24] Choi H., Stathatos E., Dionysiou D.D., Photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems, *Desalination*, 2007, 202, 199-206
- [25] Kim S.H., Kwak S.Y., Sohn B.H., Park T.H., Design of TiO<sub>2</sub> nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem, *Journal Membrane Sci.*, 2003, 211, 157-165
- [26] Bellobono I.R., Morazzoni F., Bianchi R., Mangone E.S., Stanescu R., Costache C., Tozzi, P.M., Solar energy driven photocatalytic membrane modules for water reuse in agricultural and food industries. Pre-industrial experience using s-triazines as model molecules, *Int. J. Photoenergy*, 2005, 7, 87-94
- [27] Bellobono I.R., Morazzoni F., Tozzi P.M., Photocatalytic membrane modules for drinking water purification in domestic and community appliances, *Int. J. Photoenergy*, 2005, 7, 109-113
- [28] Artale M.A., Augugliaro V., Drioli E., Golemme G., Grande C., Loddo V., Molinari R., Palmisano L., Schiavello M., Preparation and characterisation of membranes with entrapped TiO<sub>2</sub> and preliminary photocatalytic tests, *Ann.Chim.*, 2001, 91, 127-136
- [29] Kleine J., Peinemann K.V., Schuster C., Warnecke H.J., Multifunctional system for treatment of wastewaters from adhesive-producing industries: separation of solids and oxidation of dissolved pollutants using doted microfiltration membranes, *Chemistry Engineering Sci.*, 2002, 57, 1661-1664
- [30] Molinari R., Pirillo F., Falco M., Loddo V., Palmisano L., Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor, *Chem. Eng. Proc.*, 2004, 43, 1103-1114
- [31] Kwak S.Y., Kim S.H., Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1.Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticle selfassembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane, *Environmental Sci. Technol.*, 2001, 35, 2388-2394
- [32] Yang Y., Wang P., Preparation and characterizations of a new PS/TiO<sub>2</sub> hybrid membrane by sol-gel process, *Polymer*, 2006, 47, 2683-2688
- [33] Ryu J., Choi W., Choo K.H., A pilot-scale photocatalyst membrane hybrid reactor: performance and characterization, *Water Sci. Technol.*, 2005, 51, 491-497
- [34] 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
- [35] 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 Sci. Technol.*, 2006, 53, 173-180
- [36] Jung J.T., Kim J.O., Choi W.Y., Performance of photocatalytic microfiltration with hollow fiber membrane, *Mater. Sci. Forum*, 2007, 544, 95-98



- [37] Chin S.S., Lim T.M., Chiang K., Fane A.G., Hybrid low-pressure submerged membrane photoreactor for the removal of bisphenol A, *Desalination*, 2002, 253-261
- [38] 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
- [39] Molinari R., Grande C., Drioli E., Palmisano L., Schiavello M., Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water, *Catal. Today*, 2001, 67, 273-279
- [40] Molinari R., Palmisano L., Drioli E., Schiavello M., Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification, *J. Memb. Sci.*, 2002, 206, 399-415
- [41] 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 J.*, 2006, 68, 341-344
- [42] 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 Sci. Technol.*, 2004, 49, 103-110
- [43] 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
- [44] Chin S.S., Chiang K., Fane A.G., The stability of polymeric membranes in TiO<sub>2</sub> photocatalysis process, *J. Memb. Sci.*, 2006, 275, 202-211
- [45] 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
- [46] Rajca M., Bodzek M., Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w układzie fotokataliza-ultrafiltracja, w: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód – zagrożnienia współczesne” (Sozański M., Ed.), Poznań, 2010, t. I, 515-524
- [47] Rajca M., Bodzek M., Usuwanie kwasów fulwowych z wody metodami fotokatalicznymi wspomaganymi ultrafiltracją, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2011, 14, 2, 101-110
- [48] Sopajaree K., Qasim S.A., Basak S., Rajeshwar K., An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part I. Experiments and modeling of a batch-recirculated photoreactor, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, 29, 533-539
- [49] Sopajaree K., Qasim S.A., Basak S., Rajeshwar K., An integrated flow-reactor membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part II. Experiments on the ultrafiltration unit and combined operation, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, 29, 1111-1118

- [50] Mozia S., Morawski A. W., Hybridization of photocatalysis and membrane distillation for purification of wastewater, *Catal. Today*, 2006, 118, 181-188
- [51] Mozia S., Toyoda M., Tsumura T., Inagaki M., Morawski A.W., Comparison of effectiveness of methylene blue decomposition using pristine and carbon-coated TiO<sub>2</sub> in a photocatalytic membrane reactor, *Desalination*, 2007, 212, 141-151
- [52] Mozia S., Morawski A. W., Integration of photocatalysis with ultrafiltration or membrane distillation for removal of azo dye Direct Green 99 from water, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2009, 12, 111-121
- [53] Azrague K., Aimar P., Benoit-Marquie F., Maurette M.T., A new combination of a membrane and photocatalytic reactor for the depollution of turbid water, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 72, 197-205
- [54] Camera-Roda G., Santarelli F., Intensification of water detoxification by integrating photocatalysis and pervaporation, *J. Sol. Energy Eng.*, 2007, 129, 68-73
- [55] Pikkarainen A.T., Judd S.J., Jokela J., Gillberg L.: Pre-coagulation for mikrofiltration of an upland surface water, *Water Research*, 2004, 38, 455-465
- [56] Liu S., Lim M., Fabris R., Chow Ch., Drikas M., Amal R., TiO<sub>2</sub> Photocatalysis of Natural Organic Matter in Surface Water: Impact on Trihalomethane and Haloacetic Acid Formation Potential, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 6218-6223