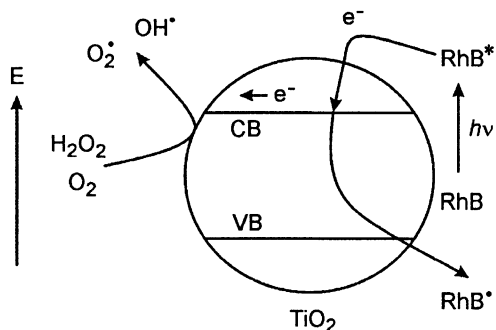


Andrzej Biłyk, Małgorzata Wolska

Badania skuteczności fotokatalitycznego oczyszczania ścieków farbiarskich

W procesie farbowania tkanin powstają zużyte kąpiele zawierające duże ilości barwników i substancji wspomagających, a w wypadku niektórych grup barwników – również utrwalaczy. Ze względu na zróżnicowaną budowę barwników, skład chemiczny zużytych kąpeli farbiarskich zależy przede wszystkim od rodzaju i właściwości zastosowanych barwników. W tabeli 1 zestawiono średni skład kąpeli farbiarskich dla najczęściej stosowanych grup barwników, tj. chromowych i kadziowych. Tak specyficzny skład kąpeli uniemożliwia oczyszczanie ścieków farbiarskich w układach technologicznych stosowanych w miejskich oczyszczaniach ścieków. Uzyskanie jakości ścieków, niezbędnej do ich odprowadzenia do odbiornika wymaga zastosowania dodatkowych procesów, przede wszystkim umożliwiających obniżenie intensywności barwy oraz usunięcie substancji organicznych. W tym celu mogą być stosowane np. procesy membranowe, w wyniku których powstaje koncentrat, stanowiący kłopotliwy odpad. Rozkład związków organicznych można uzyskać także pod wpływem silnych utleniaczy, jak również dzięki reakcjom fotochemicznym z udziałem utleniaczy i katalizatorów. Większość z tych reakcji ma charakter rodnikowy.



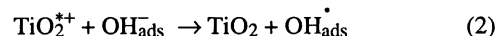
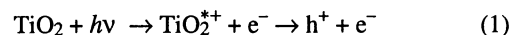
Rys. 1. Schemat reakcji fotochemicznej z przeniesieniem elektronu (E – energia, VB – pasmo walencyjne, CB – pasmo przewodnictwa)

Reakcje fotochemiczne polegają na przemianach chemicznych, zainicjowanych przez promieniowanie widzialne lub ultrafioletowe, w których udział biorą cząsteczki o wzbudzonym stanie elektronowym. Ze stanów wzbudzonych mogą powstać rodniki, dwurodniki lub związki o odkształconych pierścieniach. Związki te nie powstają (lub bardzo rzadko) ze stanu podstawowego. Stan wzbudzony jest bardzo krótkotrwały, a jego dezaktywacja zachodzi na drodze promienistej (fluorescencja, fosforescencja) lub bezpromienistej (konwersja wewnętrzna, przejście interkombinacyjne). Energia

aktywacji w reakcjach fotochemicznych jest niska i wynosi poniżej 30 kJ/mol.

Wśród licznych reakcji fotokatalitycznych należy wyróżnić przejście zachodzące w mieszaninie donorów i akceptorów elektronów i ich kompleksach kontaktowych (*charge-transfer*), powstających w czasie oddziaływania donora z akceptorem [1–3]. Przejście to powoduje, że energia wiązania w nich jest znacznie mniejsza, niż w przejściach bez przeniesienia elektronu. Struktura kompleksu kontaktowego jest przypadkowa, co zwiększa jego reaktywność. Mechanizm tego rodzaju reakcji schematycznie przedstawia rysunek 1.

Reakcje te przebiegają przez wzbudzenie i przeniesienie elektronu na wyższy poziom energetyczny w reagentach i sensybilizatorze, przy czym większość reakcji powoduje powstanie wolnych rodników, które wykazują znacznie większą reaktywność niż formy jonowe. Sensybilizację tego procesu z udziałem dwutlenku tytanu opisują następujące reakcje:



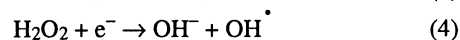
w których:

$h\nu$ – energia światła,–

e^- – elektron,–

h^+ – dziura,–

Akceptacja elektronu przez tlen i nadtlenek wodoru przebiega zgodnie z reakcjami:



Utleniacz jest akceptorem elektronu, a jednocześnie pod wpływem promieniowania UV ulega przemianom z wytworzeniem aktywnych wolnych rodników. Dzięki obecności utleniacza może dojść do rozkładu barwników do prostszych form, np. aldehydów i kwasów organicznych, a w ostatnim etapie do dwutlenku węgla. Często wykorzystywanym akceptorem elektronów jest nadtlenek wodoru, którego rozkład przebiega zgodnie z reakcjami:

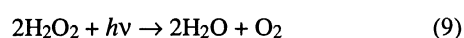
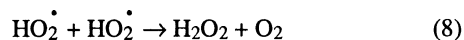
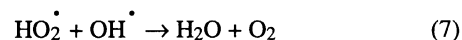
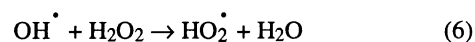
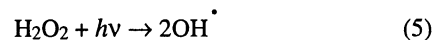
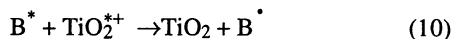


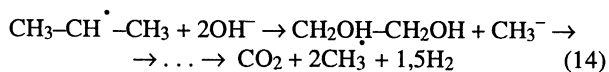
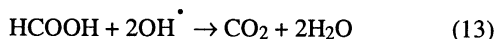
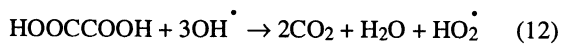
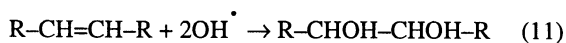
Tabela 1. Skład kąpieli farbiarskich

Rodzaj barwników	Sucha pozostałość g/m ³	Strata prażenia g/m ³	pH	Utlenialność gO ₂ /m ³	BZT ₅ gO ₂ /m ³	Ekstrakt eterowy g/m ³
Chromowe	1300+2670	420+820	4,3+6,3	125+340	1020+2700	60+590
Kadziowe	23 400	5 400	11,2	650	1 080	100

Wzbudzony promieniowaniem UV barwnik (B), w wyniku oddania elektronu do dziury elektronowej, tworzy rodnik w myśl reakcji:



W wyniku tego procesu w układzie znajdują się rodniki utleniaczy i barwników oraz ich formy jonowe. Dzięki temu zachodzą reakcje rozkładu, których końcowym produktem może być dwutlenek węgla. Mogą one mieć następujący przebieg:



Poszukiwanym rozwiązaniem jest zmniejszenie różnicy energii pomiędzy podstawowym i wzbudzonym poziomem sensybilizatora. Wówczas dla wzbudzenia, a następnie przeprowadzenia reakcji, potrzebna jest znacznie mniejsza energia fali świetlnej, najlepiej ze słonecznego maksimum energetycznego. Istotnym problemem jest transfer elektronów sensybilizatora do cząsteczek reagentów, przy czym ważną rolę odgrywa tu ich adsorpcja na powierzchni sensybilizatora. Procesy transferu elektronów i adsorpcji mogą ułatwić przebudniki organiczne.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań fotokatalicznego rozkładu barwników i ścieków farbiarskich.

Metodyka badań

W przeprowadzonych badaniach zastosowano modelowe roztwory trzech barwników, tj. czerni bezpośredniej (CB), żółci tytanowej (ŻT), indygocharminu (IC), a także ścieków farbiarskich, tzw. czerwonych i zielonych.

Proces fotokatalicznego rozkładu barwników prowadzony był w układzie zamkniętym. Zastosowano lampę rtęciową UV CFI o natężeniu promieniowania 26 Ws/cm². Jako sensybilizatora użyto dwutlenku tytanu z Zakładów Chemicznych Police, dzięki któremu zmianie uległo maksimum absorbancji

poszczególnych roztworów. Dodatkowo proces fotolizy wspomagano poprzez dawkowanie nadtlenu wodoru z 30% nadmiarem w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego. Zastosowano dwa roztwory barwników o zawartości ogólnego węgla organicznego 100 gC/m³ i 1000 gC/m³. W pierwszym etapie naświetlane były roztwory barwników w czasie 10+30 min, w drugim dodano dwutlenek tytanu, a w ostatnim zastosowano dwutlenek tytanu i nadtlenu wodoru. W tym wypadku czas naświetlania wynosił 10+120 min. Skuteczność procesu określono poprzez pomiar zmian zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) i pH roztworów (miara ilości powstających kwasów organicznych i dwutlenku węgla).

Wyniki badań

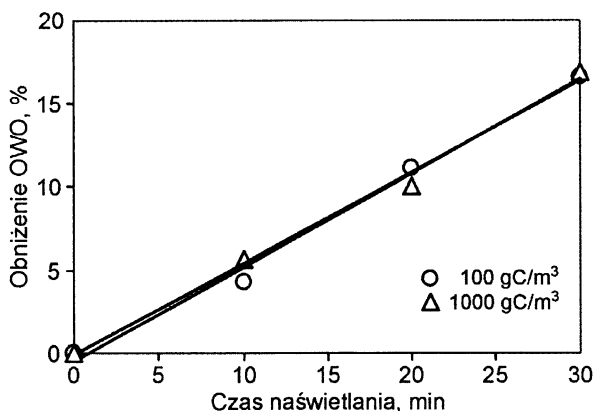
Skuteczność rozkładu barwników (CB, ŻT i IC) o początkowej zawartości OWO 100 g/m³, pod wpływem naświetlania promieniami UV w czasie 30 min, mierzona ubytkiem OWO, wynosiła odpowiednio 4,5%, 19,3% i 29,6%. Średnia szybkość rozkładu węgla organicznego w tym układzie wynosiła 1,5 mgC/min dla czerni bezpośredniej, 0,3 mgC/min dla żółci tytanowej i 2,9 mgC/min dla indygocharminu (tab. 2). Przy zawartości barwników 1000 gC/m³ skuteczność rozkładu mierzona ubytkiem OWO była zbliżona do wartości obserwowanych przy niższym stężeniu, natomiast średnia szybkość reakcji wzrosła dla żółci tytanowej trzykrotnie, dla czerni bezpośredniej dwukrotnie, zaś dla indygocharminu nie uległa zmianie.

Zbliżony procentowy ubytek OWO dla poszczególnych barwników przy różnym stężeniu świadczył o pierwszorzędowym charakterze tej reakcji. Dla czerni bezpośredniej (rys. 2.) stała szybkości tej reakcji wyniosła k=0,0058.

Naświetlanie roztworów barwników w obecności dwutlenku tytanu znacznie zwiększyło skuteczność ich rozkładu. Ładunek usuniętego OWO i szybkość jego usuwania wzrastały wraz ze wzrostem zawartości barwników w badanym roztworze. Dla zawartości barwników 100 gC/m³ szybkość ta wynosiła od 0,54 mgC/min do 3,2 mgC/min, a dla 1000 gC/m³ osiągnęła wartość maksymalną, tj. 5,1 mgC/min. Ponadto przy niskich zawartościach czerni bezpośredniej uzyskano 50% ubytku OWO, a przy wyższych zaledwie 27,9%. Dla pozostałych barwników efektywność rozkładu była niższa w porównaniu z czernią bezpośrednią.

Tabela 2. Średnia szybkość rozkładu barwników (mgC/min) po czasie naświetlania 30 min

Proces	Czerń bezpośrednia		Żółć tytanowa		Indygocharmin		Ścieki czerwone	Ścieki zielone
	Ogólny węgiel organiczny, gC/m ³							
	100	1000	100	1000	100	1000		
UV	1,5	3,40	0,30	1,0	2,9	2,9	-	-
UV+TiO ₂	1,2	5,1	0,54	1,2	3,2	4,3	-	-
UV+H ₂ O ₂ +TiO ₂	1,5	9,4	0,91	11,2	0,1	0,4	2,6	1,5



Rys. 2. Skuteczność fotokatalitycznego rozkładu barwnika (czerni bezpośredniej)

Dodanie do mieszaniny reakcyjnej nadtlenuku wodoru spowodowało zwiększenie stopnia obniżenia ogólnego węgla organicznego dla czerni bezpośredniej o około 20%, natomiast dla żółci tytanowej o 49%. Inny przebieg stwierdzono dla roztworów indygocharminu, w których dodanie nadtlenuku wodoru spowodowało zmniejszenie stopnia obniżenia ogólnego węgla organicznego. Barwnik ten w technologii farbiarskiej utrwalany jest na powierzchni włókien za pomocą nadtlenuku wodoru, co może być przyczyną zmian przebiegu reakcji fotochemicznych.

Szybkość ubytku ogólnego węgla organicznego rosła wraz ze wzrostem początkowej zawartości barwników, osiągając wartości 0,91 mgC/min dla żółci tytanowej i 1,5 mgC/min dla czerni bezpośredniej dla zawartości 100 gC/m³ oraz odpowiednio 11,2 mgC/min i 9,4 mgC/min dla początkowej zawartości barwnika 1000 gC/m³. Efekt ten był spowodowany wyższą absorpcją promieniowania w roztworach o większym stężeniu, powodującą bardziej efektywny przebieg reakcji fotochemicznych. Zużycie nadtlenuku wodoru było bliskie stechiometrycznemu (8,1+13,5 gH₂O₂/gC).

Ze względu na wysoką efektywność rozkładu barwników w obecności nadtlenuku wodoru i dwutlenku tytanu, w kolejnych badaniach zastosowano tylko ten układ substancji wspomagających. W tym etapie fotokatalizę poddano rzeczywiste ścieki farbiarskie, tzw. czerwone. Już podczas ich naświetlania w czasie 30 min w obecności dwutlenku tytanu i nadtlenuku wodoru nastąpił 67% ubytek ogólnego węgla organicznego. Przedłużenie czasu naświetlania do 2 godz. spowodowało wzrost ubytku zawartości ogólnego węgla organicznego do 90%. Szybkość ubytku zawartości ogólnego węgla organicznego była najwyższa w pierwszych minutach reakcji i następnie malała wraz z upływem czasu od 2,9 mgC/min do 0,19 mgC/min. Zużycie nadtlenuku wodoru wyniosło średnio 10 gH₂O₂/gC. Tzw. ścieki zielone były mniej podatne na fotokatalityczny rozkład. Po dwóch godzinach naświetlania z nadtlenukiem wodoru i dwutlenkiem tytanu uzyskano 59% ubytek zawartości ogólnego węgla organicznego, przy czym szybkość jego ubytku w pierwszych 30 min reakcji wyniosła 1,5 mgC/min i spadła do 0,37 mgC/min po 90 min naświetlania.

Fotokatalityczny rozkład barwników nie zawsze prowadzi do wytworzenia dwutlenku węgla, najczęściej pośrednimi produktami tego procesu są kwasy organiczne. Miarą ilości powstających produktów fotolizy jest obniżenie pH roztworów. Skutkiem 30-minutowego naświetlania roztworów czerni

bezpośredniej, żółci tytanowej i indygocharminu o stężeniu początkowym 100 gC/m³ było zmniejszenie pH o 0,1+0,8, przy czym największy wzrost stężenia jonów wodorowych stwierdzono dla indygocharminu, co prawdopodobnie było spowodowane największą podatnością tego barwnika na fotolizę. Dodanie do układu dwutlenku tytanu było przyczyną dalszego obniżenia pH roztworów czerni bezpośredniej i żółci tytanowej, a dla indygocharminu wartość tego parametru nie ulegała istotnym zmianom. Największy stopień obniżenia pH (o 1,15) stwierdzono dla czerni bezpośredniej. W układzie zawierającym dwutlenek tytanu i nadtlenuk wodoru miały miejsce największe zmiany pH roztworu, natomiast wyjątek stanowił roztwór indygocharminu, dla którego stwierdzono nieznaczny wzrost wartości tego parametru (maks. o 0,1).

Dla rzeczywistych ścieków, tzw. czerwonych, stwierdzono zmniejszenie pH z 7,8 do 1,5, któremu towarzyszył największy ubytek zawartości ogólnego węgla organicznego. Dla stężenia początkowego barwników 1000 gC/m³ naświetlanie roztworu było przyczyną jeszcze większych zmian pH, co prawdopodobnie było spowodowane powstawaniem dużych ilości kwasów organicznych podczas utrudnionej adsorpcji promieniowania w roztworach o wyższym stężeniu. Godny uwagi jest fakt, iż zmniejszenie pH było odwrotnie proporcjonalne do czasu naświetlania roztworów, a więc w pierwszych minutach reakcji powstawało najwięcej kwasowych produktów fotolizy.

Wnioski

- ◆ Rozkład barwników pod wpływem promieniowania UV ma charakter reakcji pierwszorzędowej.
- ◆ Fotoliza barwników farbiarskich pod wpływem promieni UV zachodziła z małą wydajnością, a ubytek OWO nie przekroczył 30%.
- ◆ Dwutlenek tytanu wyraźnie zwiększył skuteczność działania promieni UV, a ubytek OWO wyniósł 40-60%.
- ◆ Naświetlanie roztworów barwników promieniami UV w obecności dwutlenku tytanu i nadtlenuku wodoru zwiększyło skuteczność rozkładu barwników (obniżenie OWO wyniosło ok. 80%).
- ◆ Zużycie nadtlenuku wodoru było nieznacznie wyższe od zapotrzebowania stechiometrycznego.

LITERATURA

1. T. H. MADDEN, A. K. DATYE, M. FULTON, M. R. PRAIRIE, S. A. MAJUMDAR, B. M. STANGE: Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO₂ photocatalysis. *Environmental Science & Technology*, 1997, Vol. 31, No. 12, pp. 3475-3481.
2. W. CHOI, M. R. HOFFMANN: Novel photocatalytic mechanisms for CHCl₃, CHBr₃, and CCl₃CO₂⁻ degradation and the fate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO₂. *Environmental Science & Technology*, 1997, Vol. 31, No. 1, pp. 89-95.
3. M. I. STEFAN, A. R. HOY, J. R. BOLTON: Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 1996, Vol. 30, No 7, pp. 2382-2390.

Biłyk, A. Wolska, M. Photocatalytic Treatment of Dye Effluents. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 2, pp. 31–34.

Abstract: Dyes and spent dyebaths were degraded by photocatalysis, using titanium dioxide as the sensitizing agent. The investigated dyes (direct black, titanium yellow, indigocarmin) showed a low sensitivity to photolysis, and TOC reduction was found to increase with the increasing concentration of the solution. UV radiation yielded a low efficiency of degradation, with a TOC reduction of 30% or under. The exposure of the dye

solution to UV radiation in the presence of titanium dioxide and hydrogen peroxide enhanced the extent of dye degradation. The reduction in TOC then approached 80%. The rate of TOC reduction depended on the kind of the dye used and rose with the increase in the initial dye concentration. The dye effluents were sensitive to photocatalytic degradation. After two hours of exposure, the extent of TOC reduction ranged between 60 and 90%.

Keywords: Dyestuff, photocatalysis reaction, titanium dioxide, sensibilization.