

Mariola Rajca, Michał Bodzek, Joanna Cichy

Kinetyka degradacji kwasów fulwowych w zintegrowanym procesie fotoutlenianie–ultrafiltracja

Fotoutlenianie katalityczne połączone z niskociśnieniowymi procesami membranowymi (mikrofiltracja, ultrafiltracja) to interesująca metoda mogąca usprawnić konwencjonalną technologię oczyszczania wody i ścieków. Proces fotokatalizy umożliwia całkowitą degradację zanieczyszczeń, bez konieczności stosowania środków chemicznych, ograniczając tym samym problem unieszkodliwiania osadów [1]. Większość procesów fotokatalitycznych prowadzi się przy użyciu dwutlenku tytanu (TiO_2) jako katalizatora, który charakteryzuje się dobrymi właściwościami, jednak problemem jest jego oddzielenie od oczyszczonej wody. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie filtracji membranowej po procesie fotokatalizy, w którym katalizator jest stosowany w formie zawiesiny w roztworze. Membrana wówczas może pełnić rolę bariery w stosunku do cząstek katalizatora, umożliwiając jego odzysk i ponowne zastosowanie w reaktorze. Liczne doniesienia naukowe wskazują, że utlenianie fotokatalityczne może prowadzić do degradacji wielu zanieczyszczeń z wody i ścieków (m.in. naturalnych substancji organicznych, tj. kwasów fulwowych i humusowych, a także pestycydów, substancji powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i barwników) [2–8], zaś filtracja membranowa mieszaniny poreakcyjnej jest właściwą metodą separacyjną stosowaną po procesie fotokatalizy [9–11]. Uzyskanie dużej skuteczności takiego układu uzależnione jest od wielu czynników, wpływających na szybkość degradacji zanieczyszczeń w procesie fotokatalizy (tj. od temperatury, ilości zanieczyszczeń, dawki i rodzaju katalizatora, pH roztworu, czasu i natężenia naświetlania) oraz mających wpływ na skuteczność procesu membranowego (tj. od doboru procesu i rodzaju membrany) [12].

Celem badań było określenie skuteczności usuwania kwasów fulwowych z wody w procesach katalizy, fotolizy, fotokatalizy i fotokatalizy połączonej z ultrafiltracją oraz wyznaczenie stałych szybkości reakcji i czasu połowicznego rozkładu kwasów fulwowych według przyjętego modelu kinetycznego opartego na reakcji pierwszego rzędu.

Materiały i metody badawcze

W badaniach zastosowano modelowe roztwory kwasów fulwowych o stężeniu ok. 10 g/m^3 z zawiesinami dwutlenku tytanu (TiO_2) jako katalizatora (kataliza i fotokataliza). Proszek kwasów fulwowych o zawartości suchej soli $\geq 70\%$

pochodził z firmy Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd. (Chiny), natomiast fotokatalizator TiO_2 o symbolu P25 (rozmiar cząstek 21 nm, powierzchnia właściwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$) z firmy Degussa (Niemcy).

Badania fotolizy, katalizy i fotokatalizy przeprowadzono w reaktorze Heraeus o pojemności $0,6 \text{ dm}^3$. Wewnątrz reaktora osadzona była lampa UV, chłodzona wodą przepływającą w płaszczu wodnym w celu utrzymania stałej temperatury $25 \pm 2^\circ \text{C}$. Do układu w sposób ciągły dostarczane było powietrze w celu wymieszania zawartości reaktora i dostarczenia tlenu niezbędnego w procesie fotokatalizy. Aby zminimalizować straty i zwiększyć skuteczność promieniowania nadfioletowego, zewnętrzną ścianę układu przykryto folią aluminiową. Mieszaninę poreakcyjną poddawano ultrafiltracji w układzie jednokierunkowym (dead-end) pod ciśnieniem $0,1 \text{ MPa}$, z wykorzystaniem membrany ultrafiltracyjnej z polieterosulfonu (30 kDa) firmy Millipore i przy zastosowaniu zestawu badawczego Millipore CDS-10 System. Instalację badawczą szerzej opisano w pracy [5].

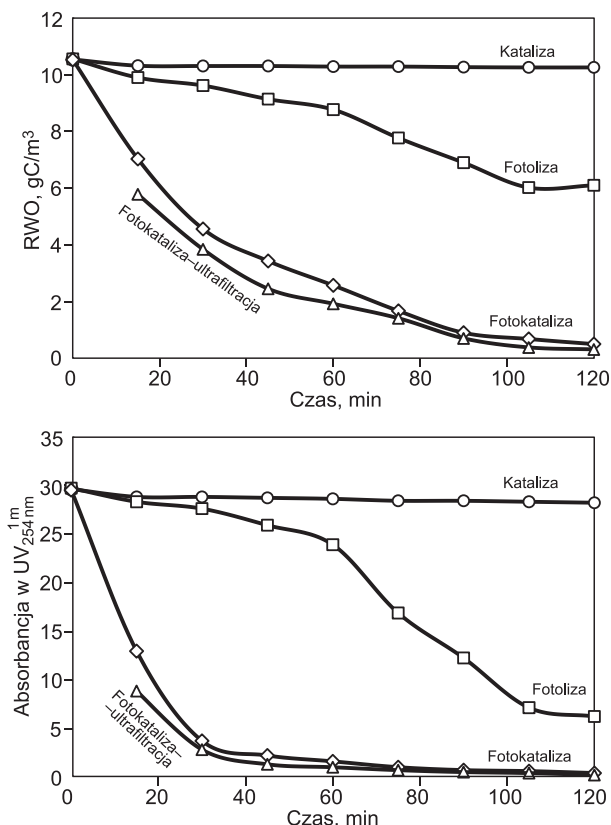
Zbadano wpływ pH (3,5, 7,0 i 10,0), dawki katalizatora ($0,1 \pm 0,6 \text{ g/dm}^3$) oraz czasu naświetlania na skuteczność zastosowanych procesów. W celu korekty pH wody modelowej użyto HCl lub NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Procesy fotolizy i fotokatalizy przeprowadzono w przedziałach czasu $15 \div 120 \text{ min}$ co 15 min . Po przeprowadzeniu procesu fotolizy/fotokatalizy pobrano z reaktora próbki do oznaczeń, a pozostały strumień kierowany był na membranę ultrafiltracyjną wstępnie kondycjonowaną wodą zdejonizowaną w celu uzyskania stałej wydajności. Skuteczność poszczególnych procesów określono przez pomiar zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) analizatorem HiperTOC (Thermo Elektron Corporation) oraz absorbancją w nadfiolecie przy długości fali 254 nm spektrofotometrem UV-VIS CE 1021 (Cecil).

Wyniki badań

Usuwanie kwasów fulwowych

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie skuteczności procesów katalizy, fotolizy, fotokatalizy oraz układu zintegrowanego fotokataliza–ultrafiltracja, w usuwaniu kwasów fulwowych, określonych zawartością RWO i absorbancją w nadfiolecie, przy obojętnym pH i dawce katalizatora w procesie fotokatalizy $250 \text{ gTiO}_2/\text{m}^3$. Zastosowanie fotokatalizy o wiele skuteczniej degradowało zanieczyszczenia (najmniejsze wartości RWO i $\text{UV}_{254 \text{ nm}}^{1 \text{ m}}$), w porównaniu do procesu fotolizy, co pozwala na skrócenie czasu naświetlania. Świadczyło to o rozbijaniu pierścieni aromatycznych

Dr inż. M. Rajca, prof. dr hab. inż. M. Bodzek, mgr inż. J. Cichy: Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, ul. S. Konarskiego 18, 44–100 Gliwice mariola.rajca@polsl.pl



Rys. 1. Skuteczność usuwania kwasów fulwowych
Fig. 1. Efficiency of fulvic acid removal

badanych związków i bardzo dobrej mineralizacji zanieczyszczeń. Ponadto zastosowanie procesu ultrafiltracji po fotokatalitycznym naświetlaniu pozwoliło na zatrzymanie i odzysk katalizatora, a przy krótszym czasie naświetlania zaobserwowano również nieznaczne zmniejszenie wartości analizowanych wskaźników.

Modelowanie kinetyki rozkładu kwasów fulwowych

Właściwe wykorzystanie kinetyki fotodegradacji do interpretacji danych doświadczalnych umożliwia optymalizację systemu fotoreaktora. W matematycznym opisie degradacji kwasów fulwowych przyjęto, że szybkość ich rozkładu jest zgodna z kinetycznym modelem reakcji pierwszego rzędu, wg równania:

$$[RWO]_t/[RWO]_0 = e^{-kt} \quad (1)$$

lub

$$\ln[RWO]_t = \ln[RWO]_0 - kt \quad (2)$$

w którym:

$[RWO]_t$ – zawartość rozpuszczonego węgla organicznego po czasie t , gC/m³

$[RWO]_0$ – początkowa zawartość rozpuszczonego węgla organicznego, gC/m³

k – stała szybkości reakcji

Liniowa zależność $\ln([RWO]_t/[RWO]_0)$ w funkcji czasu – wzór (2) – posłużyła do obliczenia stałych szybkości reakcji i czasu połowicznego rozkładu kwasów fulwowych. W tabeli 1 przedstawiono wartości stałej szybkości reakcji, współczynnika determinacji oraz czasu połowicznego rozkładu wyznaczone przy różnych wartościach pH roztworu i dawce katalizatora 250 gTiO₂/m³. Analizując uzyskane

Tabela 1. Wartości stałej szybkości rozkładu fotokatalitycznego kwasów fulwowych w zależności od pH roztworu

Table 1. Rate constants for the photocatalytic degradation of fulvic acids, related to the pH of the model solution

pH	Stała szybkości reakcji (k) 1/min	Współczynnik determinacji (R ²)	Czas połowicznego rozkładu min
3,5	0,0253	0,9680	27,4
7,0	0,0257	0,9939	27,0
10,0	0,0121	0,9753	57,3

wyniki stwierdzono, że degradacja kwasów fulwowych w wodzie zachodziła szybciej w środowiskach kwasowym i obojętnym niż zasadowym.

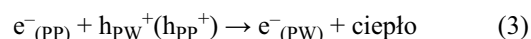
W celu określenia wpływu ilości katalizatora na fotokatalityczne utlenianie kwasów fulwowych wykonano doświadczenia przy jego różnych dawkach w roztworze o pH=7,0. Na podstawie wyników pomiarów wyznaczono wartości stałej szybkości reakcji oraz czasu połowicznego rozkładu kwasów fulwowych (tab. 2).

Tabela 2. Wartości stałej szybkości rozkładu fotokatalitycznego kwasów fulwowych w zależności od dawki katalizatora

Table 2. Rate constants for the photocatalytic degradation of fulvic acids, related to catalyst dose

Dawka katalizatora gTiO ₂ /m ³	Stała szybkości reakcji (k) 1/min	Współczynnik determinacji (R ²)	Czas połowicznego rozkładu min
0	0,0042	0,9182	165,0
100	0,0176	0,9897	39,4
250	0,0257	0,9937	27,0
400	0,0265	0,9887	26,2
500	0,0254	0,9406	27,3
600	0,0204	0,9820	34,0

Z analizy rezultatów obliczeń wynika, że wartości stałej szybkości reakcji rosły wraz ze wzrostem dawki katalizatora aż do 400 gTiO₂/m³, po czym przy większych dawkach zaobserwowano zmniejszenie szybkości reakcji fotokatalitycznej. Zjawisko to spowodowane jest występowaniem efektu ekranowania. Wprowadzenie zbyt dużej ilości TiO₂ powoduje blokowanie promieni nadfioletowych przez cząstki katalizatora, co zmniejsza powierzchnię fotoaktywną. Oprócz zmniejszenia przenikania promieni nadfioletowych, na szybkość reakcji wpływa także zjawisko rekombinacji, które polega na powrocie elektronów (e⁻) z pasma przewodnictwa (PP) do pasma walencyjnego (PW) katalizatora, a tym samym zmniejszenie ilości tzw. dziur elektronowych (h⁺) będących centrami utlenienia zanieczyszczeń organicznych [12, 13]. Rekombinację dziur elektronowych można wyrazić za pomocą równania [9]:



Przyjęto zatem, że w zastosowanych warunkach eksperymentalnych stała szybkości reakcji fotodegradacji kwasów fulwowych jest funkcją pH roztworu i dawki katalizatora, którą można wyrazić w postaci:

$$k = f([pH], [TiO_2]) = m[pH]^a [TiO_2]^b \quad (4)$$

w której:

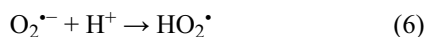
m , a , b – stałe wyznaczone na podstawie wyników doświadczalnych uzyskanych w badaniach

Wpływ pH i dawki katalizatora na szybkość fotodegradacji kwasów fulwowych

Stężenie rodników hydroksylowych, odpowiedzialnych za utlenianie zanieczyszczeń rośnie wraz ze wzrostem stężenia jonów wodorowych. Jony wodorowe powstają na powierzchni fotokatalizatora w wyniku reakcji dziur elektronowych z wodą:



W tej reakcji tworzą się również rodniki hydroksylowe ($\text{OH}^\bullet$), w dużej mierze odpowiedzialne za utlenianie związków organicznych. Jony wodorowe biorą udział w tworzeniu rodników $\text{HO}_2^\bullet$ wg reakcji:



Tak więc ich udział w reakcjach fotoutleniania związków organicznych jest znaczący.

Na aktywność dwutlenku tytanu oraz wielkość tworzonych agregatów katalizatora wpływa również pH roztworu. Powierzchnia katalizatora przy pH zbliżonym do obojętnego nie ma ładunku, jest obojętna, a jego cząstki skupiają się tworząc większe kompleksy. W środowisku kwasowym katalizator przyjmuje ładunek dodatni i ma silne powinowactwo do adsorpcji anionowych form kwasów fulwowych z roztworu. Jeżeli roztwór ma charakter zasadowy, to powierzchnia TiO_2 jest naładowana ujemnie, co nie sprzyja adsorpcji anionów z roztworu [12].

Zależność stałej szybkości reakcji degradacji kwasów fulwowych od pH roztworu można wyznaczyć ze wzoru:

$$k_1 = m_1[\text{pH}]^a \quad (7)$$

w którym stałe m_1 oraz a można wyznaczyć na podstawie wyników uzyskanych w badaniach. Obliczone wartości stałych równania (7) na podstawie otrzymanych wyników badań fotodegradacji kwasów fulwowych wyniosły $m_1=0,0241 \text{ l/min}$ oraz $a=0,0234$. Zatem równanie (7) przyjmuje postać:

$$k_1 = 0,0241[\text{pH}]^{0,0234} \quad (8)$$

Podobnie zależność między dawką katalizatora i stałą szybkości reakcji fotodegradacji kwasów fulwowych opisuje równanie w postaci:

$$k_2 = m_2[\text{TiO}_2]^b \quad (9)$$

W oparciu o wyniki badań wyznaczono stałe równania (9), które w przypadku fotodegradacji kwasów fulwowych wyniosły $m_2=0,0268 \text{ l/min}$ i $b=0,1380$. Po uwzględnieniu wyników obliczeń uzyskano zależność:

$$k_2 = 0,0268[\text{TiO}_2]^{0,1380} \quad (10)$$

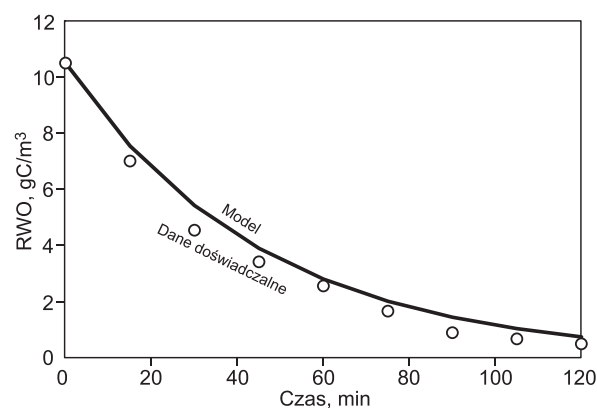
Model matematyczny degradacji kwasów fulwowych

Przeprowadzone badania w różnych warunkach procesu fotokatalizy pozwoliły na ocenę wpływu ilości katalizatora oraz początkowego pH roztworu na skuteczność degradacji kwasów fulwowych. Założono, że w warunkach rzeczywistych oczyszczania wody proces fotokatalizy–ultrafiltracji może być zastosowany przed dezynfekcją wody, a więc przy pH zbliżonym do obojętnego. Dlatego do opisu matematycznego degradacji kwasów fulwowych wybrano wyniki badań przy $\text{pH}=7,0$ i dawkę katalizatora $250 \text{ gTiO}_2/\text{m}^3$, gdyż otrzymana wartość stałej k przy tej dawce nie różniła się znacząco od wartości uzyskanej przy dawce $400 \text{ gTiO}_2/\text{m}^3$.

Po uwzględnieniu wartości stałych (a , b , m) oraz po przekształceniu równania (1) obliczono zawartość RWO po czasie naświetlania (t):

$$[\text{RWO}]_t = [\text{RWO}]_0 e^{-0,0255 [\text{pH}]^{0,0234} [\text{TiO}_2]^{0,138} t} \quad (11)$$

Na rysunku 2 przedstawiono porównanie wartości doświadczalnych oraz uzyskanych z modelu kinetycznego opisanego równaniem (11), z którego wynika, że wyprowadzona zależność wykorzystana w modelu matematycznym może posłużyć do przewidywania zawartości RWO w dowolnych warunkach prowadzenia procesu fotokatalitycznego utleniania kwasów fulwowych w wodzie.



Rys. 2. Porównanie danych doświadczalnych z modelem
Fig. 2. Comparison of experimental data with those assumed in the model

Wnioski

◆ Połączenie procesu katalizy z fotolizą wyraźnie poprawiło skuteczność fotodegradacji kwasów fulwowych, o czym świadczyła mała zawartość RWO i absorbancja w nadfiolecie mieszaniny poreakcyjnej, zależne od czasu naświetlania, pH roztworu oraz dawki katalizatora.

◆ Zastosowanie zintegrowanego procesu fotokatalizy–ultrafiltracji jest w pełni uzasadnione z uwagi na możliwość odzyskiwania i recykulacji katalizatora.

◆ Przedstawiony kinetyczny model matematyczny prawidłowo opisuje fotodegradację kwasów fulwowych w roztworze, ponieważ rezultaty otrzymane na drodze doświadczalnej są porównywalne z modelowymi. Zatem model kinetyczny oparty na reakcji pierwszego rzędu można zastosować do prognozowania zmian zawartości rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie w różnych warunkach prowadzenia tego procesu.

Praca naukowa została wykonana w ramach projektu badawczego nr N N523 61 5839, sfinansowanego ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2010–2013.

LITERATURA

1. J. GRZECHULSKA-DAMSZEL, A. ORECKI, S. MOZIA, M. TOMASZEWSKA, A.W. MORAWSKI: Możliwości i perspektywy oczyszczania wody i ścieków w układzie fotokataliza/procesy membranowe. *Przemysł Chemiczny* 2006, vol. 85, nr 8–9, ss. 1011–1014.
2. A. MAKOWSKI, A. SOBCZAK, D. WCISŁO, E. ADAMEK, W. BARAN, M. KOSTECKI: Fotokatalityczna degradacja doksycykliny w roztworach wodnych. *Proceedings of ECOpole* 2009, vol. 3, nr 1, ss. 87–94.

3. S. MOZIA, A.W. MORAWSKI: Wpływ fotokatalizy na proces usuwania soli sodowej ibuprofenu w układzie hybrydowym fotokataliza-destylacja membranowa. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2010, vol. 66, ss. 71–79.
4. W.-Y. WANG, A. IRAWAN, Y. KU: Photocatalytic degradation of Acid Red 4 using a titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube. *Water Research* 2008, Vol. 42, pp. 4725–4732.
5. M. RAJCA, M. BODZEK: Zintegrowany układ fotokataliza-ultrafiltracja w usuwaniu kwasów fulwowych z wody. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2010, vol. 66, t. 2, ss. 150–161.
6. J. FU, M. JI, Y. ZHAO, L. WANG, L. JIN, D. AN: A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials* 2006, B131, pp. 238–242.
7. J. FU, M. JI, Y. ZHAO, L. WANG: Kinetics of aqueous photocatalytic oxidation of fulvic acids in a photocatalysis-ultrafiltration reactor (PUR). *Separation and Purification Technology* 2006, Vol. 50, pp. 107–113.
8. A.D. SYAFEI, C.-F. LIN, C.-H. WU: Removal of natural organic matter by ultrafiltration with TiO₂-coated membrane under UV irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, Vol. 323, pp. 112–119.
9. W. ADAMSKI, K. MAJEWSKA-NOWAK: Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 3–8.
10. M. DUDZIAK, M. BODZEK: Usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych w wysokociśnieniowych procesach membranowych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 33–36.
11. K. MAJEWSKA-NOWAK: Ultrafiltration of dye solutions in the presence of cationic and anionic surfactants. *Environment Protection Engineering* 2009, Vol. 35, No. 4, pp. 111–121.
12. M.N. CHONG, B. JIN, C.W.K. CHOW, C. SAINT: Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 2010, Vol. 44, pp. 2997–3027.
13. S. MOZIA: Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology* 2010, Vol. 73, ss. 71–91.

Rajca, M., Bodzek, M., Cichy, J. Kinetics of Fulvic Acid Degradation in the Integrated Process Photooxidation–Ultrafiltration. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 3, pp. 63–66.

Abstract: In this study, fulvic acids were removed from model solutions by catalysis, photolysis and photocatalysis, as well as in the integrated process of photocatalysis and ultrafiltration. Experiments were carried out in the Heraeus reactor, where model water of an approximately 10 g/m³ content of fulvic acids was treated. Titanium dioxide was used as a photocatalyst. The efficiency of fulvic acid oxidation, measured in terms of dissolved organic carbon content and UV absorbance ($\lambda=254\text{ nm}$), was related to the pH of the water (3.5, 7.0 and 10.0) and to the

catalyst dose applied (100 to 600 gTiO₂/m³). The results substantiated the efficiency of the photocatalysis process at fulvic acid removal from water and the usefulness of the ultrafiltration membrane in the recovery of the catalyst being used in the photocatalytic process. The values of the reaction rate constant and the half-time of fulvic acid degradation were determined using a kinetic model based on a first-order reaction. Established were also the relations between rate constant, pH and photocatalyst concentration in the reaction environment. The results obtained make it possible to precisely describe the progression of fulvic acid photodegradation.

Keywords: Fulvic acids, water treatment, photocatalysis, ultrafiltration, catalysis, photolysis, kinetic model.