

Jan HUPKA,
Adriana ZALESKA

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Gdańsk

FOTOCHEMICZNA DEGRADACJA ZANIECZYSZCZEŃ W FAZIE WODNEJ

PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF POLLUTANTS IN AQUEOUS PHASE

Titanium dioxide represents an effective photocatalyst for water and air purification and for self-cleaning surfaces. Application of TiO_2 photocatalysis is recommended mainly for low-concentrated toxic and/or resistant to biodegradation pollutants or for solar-driven photoreactions. In this regard, UV/ TiO_2 system was successfully applied for cyanide ions, phenols and ionic liquids removal, which served as model industrial pollutants. Sulfur, nitrogen and boron compounds were used as dopants for catalysts preparation. Hollow spheres-supported TiO_2 and air-sparged system were preferred for rapid oxidation of cyanides. Ionic liquids were found to rather slowly undergo oxidation. Based on visible light-activated TiO_2 , a shipboard wastewater treatment system was proposed.

1. Wprowadzenie

Fotokataliza heterogeniczna z zastosowaniem TiO_2 rozwija się od lat 70-tych, kiedy to Fujishima i Honda opublikowali w *Nature* dane dotyczące fotokatalitycznego rozkładu wody na elektrodach z tlenku tytanu (IV) [1] a następnie Carey i in. opisali fotokatalityczną degradację bifenylu oraz chlorobifenyli w fazie wodnej w obecności tlenku tytanu (IV) [2].

Procesy fotochemiczne są prowadzone w warunkach otoczenia, nie wymagają zastosowania wysokiej temperatury i ciśnienia. Ponadto do układu nie są wprowadzane substancje, chemiczne, stanowiące dodatkowe obciążenie środowiska. W tym odniesieniu reakcje degradacji fotochemicznej zaliczane są do zielonej chemii.

Na efektywność procesów mają wpływ następujące czynniki:

- chemiczne właściwości zanieczyszczeń, m.in. budowa chemiczna,
- warunki degradacji, m.in. stężenie zanieczyszczeń, pH roztworu, temperatura, ilość rozpuszczonego tlenu oraz stosowanego utleniacza, obecność dodatkowych sub-

stancji utleniających lub redukujących, obecność substancji absorbujących promieniowanie,

- układ degradacji, m.in. intensywność mieszania, czas zatrzymania, wprowadzenie fazy gazowej, konstrukcja reaktorów, rodzaj oraz natężenie promieniowania.

Poważnym ograniczeniem zastosowania TiO_2 na szeroką skalę jest zakres promieniowania niezbędny do wzbudzenia fotokatalizatora. Tlenek tytanu (IV) absorbuje prawie wyłącznie promieniowanie UV, dlatego w procesie fotokatalizy wykorzystać można zaledwie od 3 do 5 % promieniowania słonecznego. Zastosowanie lamp UV, jako źródła światła, z uwagi na zużycie energii, stanowi poważne zwiększenie kosztów procesu, co jest istotnym czynnikiem limitującym szersze zastosowanie metod fotokatalitycznych w likwidacji zanieczyszczeń środowiska. Zatem otrzymanie półprzewodnika tytanowego nowej generacji, którego aktywność fotokatalityczna znajdowałaby się w zakresie promieniowania widzialnego ($\lambda > 400 \text{ nm}$), znacząco rozszerzyłoby możliwości aplikacyjne fotokatalizy heterogenicznej w ochronie środowiska, przez wykorzystanie głównej części spektrum światła słonecznego lub zastosowanie źródła światła o mniejszym strumieniu mocy.

Minimalna energia dla TiO_2 , która jest potrzebna do wzbudzenia elektronu i w konsekwencji do wygenerowania dziury w paśmie walencyjnym (energia pasma wzbronionego) ma wartość około 3,2 eV, co odpowiada kwantowi promieniowania o długości fali 388 nm. TiO_2 może więc być aktywowany w zakresie promieniowania UVA (300–388 nm) [3]. Minimalna energia dla TiO_2 , która jest potrzebna do wzbudzenia elektronu i w konsekwencji do wygenerowania dziury w paśmie walencyjnym (energia pasma wzbronionego) ma wartość około 3,2 eV, co odpowiada kwantowi promieniowania o długości fali 388 nm. TiO_2 może więc być aktywowany w zakresie promieniowania UVA (300–388 nm) [3].

Tlenek tytanu (IV) charakteryzuje się szeregiem zalet, takich jak: relatywnie niska cena, wysoka stabilność chemiczna oraz wysoki potencjał utleniający fotogenerowanych dziur. Potencjał redoks fotogenerowanych dziur wynosi +2,53 V w stosunku do standardowej elektrody wodorowej (SHE) w roztworze o pH=7. W reakcji fotogenerowanych dziur z cząsteczkami wody mogą powstawać rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$), których potencjał utleniający jest tylko nieznacznie niższy, jakkolwiek w obydwu przypadkach wyższy od potencjału utleniającego ozonu. Potencjał redoks elektronów pasma przewodzenia wynosi -0,52 V, co jest wystarczające do redukcji cząsteczki tlenu do O_2^- lub do H_2O_2 . W zależności od panujących warunków, dziury (h^+), rodniki OH , O_2^- , H_2O_2 lub O_2 odgrywają zasadniczą rolę w mechanizmie reakcji fotokatalitycznej [4].

Z dostępnej literatury wynika, że za pomocą procesu fotodegradacji w wodnej zawieszinie tlenku tytanu (IV) proponowano usuwać kwasy i pochodne kwasów karboksylowych (w tym chlorowcopochodne) [5], pochodne związków aromatycznych (m.in.: benzen, dimetoksybenzeny, chloro- i bromobenzen, nitrobenzen, chlorofenole, krezole, benzoamid, anilina, fenyloanilina, salicylan 4-aminobenzoesowy, kwasy 3-chloro-4-hydroksybenzoesowy, alkohol benzylovowy, estry kwasu ftalowego) [6], chlorowane zw. alifatyczne (halogenometany, halogenoetany) [7], rozpuszczalniki mieszalne z wodą (etanol, alkoksyetanol), pestycydy [8], związki powierzchniowo czynne [9], barwniki [10] oraz związki wysokocząsteczkowe (zarówno związki pochodzenia naturalnego jak zanieczyszczenia obecne w ściekach pochodzących np. z przemysłu papierniczego) [11].

Fotoreaktory wykorzystujące promieniowanie słoneczne są płaskie celem jak najlepszej ekspozycji cienkiej warstwy cieczy na promieniowanie słoneczne. Oczyszczane ścieki przepływają przez reaktor cienkowarstwowy lub w rurkach o niewielkim przekroju usytuowanych w ognisku paraboloidy. W stacji pilotowej wykorzystującej promieniowanie słoneczne Fallmann i in. zastosował 3 moduły parabolicznych kolektorów o łącznej powierzchni 1,66 m² [12]. Ścieki pestycydowe oczyszczano w układzie

UV/TiO₂, UV/TiO₂/Na₂S₂O₈ oraz Fe⁺²/H₂O₂/UV. Koszty energetyczne oraz ruchowe były jednakowe dla trzech badanych procesów. W przypadku procesu UV/TiO₂ relatywnie długi czas zatrzymania ścieków w reaktorze powodował konieczność zastosowania modułów o większej powierzchni i tym samym wzrost kosztów inwestycyjnych. Jednakże koszt substancji chemicznych w przypadku procesu UV/TiO₂ był najniższy.

Efektywność oczyszczania ścieków zawierających 1 mM 4-chlorofenolu porównano w różnych typach fotoreaktorów zasilanych promieniowaniem słonecznym, patrz Tab. 1 [13].

Tab. 1. Porównanie efektywności oczyszczania ścieków zawierających 1 mM 4-chlorofenolu ($\text{TOC}_0 \cong 72 \text{ ppm}$) w różnych typach fotoreaktorów zasilanych promieniowaniem słonecznym z fotoreaktorem laboratoryjnym wyposażonym w sztuczne źródło promieniowania na podstawie [13]

Tab. 1. Comparison of wastewater treatment containing 1 mM of 4-chlorophenol ($\text{TOC}_0 \cong 72 \text{ ppm}$) in various types of solar-driven photoreactors with laboratory photoreactor equipped with artificial irradiation source according to [13]

Nazwa fotoreaktora	Opis fotoreaktora	Stała szybkości k [ppm/min]	Zdolność degradacji [g TOC·m ⁻² ·min ⁻¹]
Helioman	System średniego wzmacniania, 4 paraboliczne kolektory rynnowe z rurkami ze szkła borokrzemowego (średnica wew. 56 mm), obj. roztworu naświetlanego 40,1 dm ³ ; powierzchnia naświetlana 32 m ² ; moduł umieszczony na wieży wyposażonej w dwuosiowy system nadążania za słońcem	37,4	0,29
Helioman bez systemu nadążania za słońcem	System średniego wzmacniania, 4 paraboliczne kolektory rynnowe z rurkami ze szkła borokrzemowego (średnica wew. 56 mm), obj. roztworu naświetlanego 40,1 dm ³ ; powierzchnia naświetlana 32 m ² ;	10,1	0,08
CPC	System niskiego wzmacniania; 3 statyczne moduły zorientowane na południe ustawione pod kątem 37°(celem uzyskania max. efektywności rocznej) Każdy moduł wyposażony w 3m ² powierzchni naświetlanej, obj. naświetlanego roztworu 36 dm ³ w każdym module, rurki absorbujące wykonane z fluoropolimerów o średnicy wew. 48 mm	18,8	1,51
Płaski	Bez systemu wzmacniania promieniowania, ścieki ze zbiornika magazynowego o obj. 250 dm ³ podawane pompą do płaskiego fotoreaktora, całkowita pow. naświetlana 1,23 m ²	2,8	0,19
Laboratoryjny	Fotoreaktor cylindryczny, oczyszczane ścieki przepływają szczeliną pomiędzy dwoma cylindrami (szkło Duran, średnica wew. 215 oraz 270 mm, powierzchnia naświetlana 2700 cm ²), obj. naświetlanego roztworu 5,75 dm ³ , źródła promieniowania: średniociśnieniowa lampa rtęciowa (400 W, Osram Ultra Tech)	6,9	0,26

Najwyższą stałą szybkości reakcji obserwowano w fotoreaktorze Helioman, aczkol-

wiek wydajność jednostkowa reakcji fotodegradacji na m^2 była lepsza w fotoreaktorze CPC. Z analizy danych przedstawionych w Tab. 1 wynika, że w przypadku fotoreakcji najkorzystniejsze będzie zastosowanie kolektorów słonecznych słabego wzmacniania, które efektywnie wykorzystują zarówno promieniowanie padające bezpośrednio jak również rozproszone. Dodatkową zaletą fotoreaktorów CPC są niższe koszty budowy w porównaniu do reaktorów Helioman.

Badania własne dotyczyły zastosowania procesu UV/TiO₂ do fotoutleniania silnie toksycznych jonów cyjankowych [14] oraz do fotodegradacji nowej grupy substancji chemicznych, mogących stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska, takich jak imidazoliowe ciecze jonowe [15]. Natomiast, w oparciu o fotokatalizatory aktywne w świetle widzialnym zaproponowano fotokatalityczne oczyszczanie ścieków sanitarno-bytowych na jednostkach pływających.

2. Fotoutlenianie jonów cyjankowych

Obecność cyjanków w postaci jonów CN⁻ lub kompleksów cyjankowych w wodach procesowych i ściekach przemysłowych stanowi poważne zagrożenie ze względu na wysoką toksyczność cyjanków nawet przy relatywnie niskich stężeniach. Odzysk cyjanków jest ekonomicznie uzasadniony przy zawartości CN⁻ powyżej 50 mg/dm³. Poniżej tej wartości cyjanki usuwa się metodami fizycznymi (adsorpcja, wymiana jonowa), chemicznymi (utlenianie chlorem, nadmanganianem, H₂O₂, powietrzem i/lub ozonem) lub biologicznymi. Możliwe jest również utlenianie fotokatalityczne w obecności TiO₂. Prace własne obejmowały wyznaczenie parametrów procesowych reakcji fotodegradacji CN⁻. Zbadany został wpływ pH, stężenia początkowego CN⁻, rodzaju fazy gazowej, temperatury oraz postaci TiO₂ (anataz, rutyl oraz anataz osadzony na mikrosferach) na efektywność fotoutleniania jonów cyjankowych [14]. Zależność stałej szybkości reakcji k od badanych parametrów przedstawiono w Tab. 2 oraz na Rys. 1.

Najwyższą efektywność fotoutleniania CN⁻ obserwowano w obecności rozproszonego anatazu oraz anatazu osadzonego na powierzchni szklanych mikrosfer. Po 60 min. naświetlania 800 cm³ roztworu cyjanków ($C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$) promieniowaniem UV (średniociśnieniowa lampa rtęciowa o mocy 150 W) fotoutlenianiu uległo 97, 75 oraz 55% odpowiednio w obecności anatazu w postaci zawiesiny, anatazu na szklanych mikrosferach oraz rutylu.

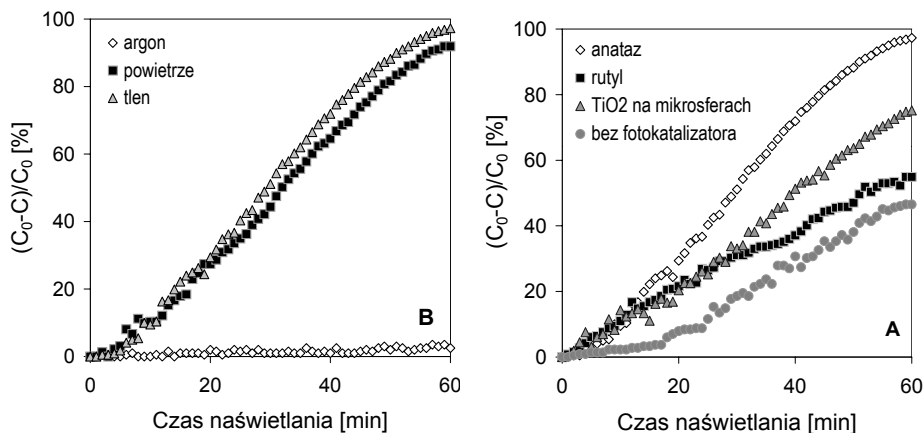
W początkowej fazie reakcji obserwowano podobną szybkość utleniania w obecności anatazu i rutylu (patrz Rys. 1A), ale po 30 min. naświetlania aktywność rutylu spadała, najprawdopodobniej w wyniku nieodwracalnej dehydroksylacji powierzchni. Ten sam czas naświetlania roztworu zawierającego 100 mg/dm³ CN⁻ powodował spadek efektywności fotoutleniania do 80%.

Zmiana pH roztworu w granicach 10-12 nie powodowała zmiany efektywności degradacji. Uzyskane dane wykazały, że dla takiej samej ilości anatazu, wartości stężenia początkowego CN⁻, temperatury oraz pH, zastosowanie tlenu zamiast powietrza powoduje wzrost stałej szybkości reakcji od 0,023 do 0,030 min.⁻¹. Zastosowanie środowiska beztlenowego (reakcja prowadzona w atmosferze argonu) prowadziło do całkowitego zahamowania utleniania jonów cyjankowych, patrz Rys. 1B.

Tab. 2. Wpływ formy fotokatalizatora, rodzaju fazy gazowej, stężenia początkowego CN⁻, temperatury oraz pH na szybkość fotoutleniania CN⁻

Tab. 2. Effects of catalyst form, sparging gas, initial CN⁻ concentration, temperature and pH on photo-oxidation rate of CN⁻

Rodzaj fotokatalizatora	Ilość TiO ₂ [g/dm ³]	Stężenie CN ⁻ [mg/dm ³]	Faza gazowa	Natężenie przepływu fazy gazowej [dm ³ /h]	Temperatura [°C]	pH	k [min ⁻¹]
-	-	20	tlen	20	20	12	0.006
Anataz	1	4	tlen	20	20	12	0.112
Anataz	1	20	powietrze	20	20	10	0.021
Anataz	1	20	powietrze	20	20	12	0.023
Anataz	1	20	tlen	10	20	12	0.027
Anataz	1	20	tlen	20	20	10	0.030
Anataz	1	20	tlen	20	20	12	0.028
Anataz	1	100	tlen	20	20	12	0.020
Anataz	1	20	tlen	20	35	12	0.028
Rutyl	1	20	tlen	20	20	12	0.012
TiO ₂ na mikrosferach	0.005	4	tlen	20	20	12	0.015
TiO ₂ na szkmikrosferach	0.005	20	tlen	20	20	12	0.016



Rys. 1. Efektywność fotoutleniania jonów cyankowych: (A) Wpływ rodzaju zastosowanego fotokatalizatora: anataz firmy Sigma (pow. BET 8,6 m²/g); rutyl firmy Alfa Aesar (pow. BET 6,9 m²/g) oraz TiO₂ (0,1-0,5% wag.) osadzony na powierzchni szklanych mikrosfer o gęstości nasypowej 0,4 g/cm³; faza gazowa: powietrze (B) Wpływ rodzaju fazy gazowej, fotokatalizator: anataz firmy Sigma. Warunki prowadzenia eksperymentu: stężenie początkowe CN⁻: 20 mg/dm³; pH=12, natężenie przepływu gazu 20 dm³/h; masa fotokatalizatora: 1 g/dm³

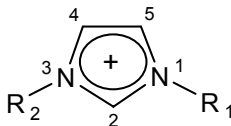
Fig. 1. Cyanide anion photooxidation efficiency: (A) Impact of catalyst type: Sigma anatase (BET surface area 8.6 m²/g); Alfa Aesar rutile (BET surface area 6.9 m²/g) and TiO₂ (0.1-0.5 wt.%) immobilized on glass hollow microspheres (density 0.4 g/cm³); (B) Impact of gas phase in the presence of Sigma anatase. Experimental condition: CN⁻ initial concentration: 20 mg/dm³; pH= 12; gas flow rate: 20 dm³/h

3. Fotodegradacja imidazoliowych cieczy jonowych

Nową grupą związków, które w niedalekiej przyszłości mogą stanowić zanieczyszczenie wód i ścieków są niskotemperaturowe cieczy jonowe. Ze względu na swoją znikomą lotność są uważane za bezpieczne dla środowiska i dlatego coraz częściej zastępują tradycyjne rozpuszczalniki organiczne. Pewne ilości cieczy jonowych wkrótce będą obecne w ściekach przemysłowych, gdzie, ze względu na swoją trwałość, mogą stanowić zanieczyszczenia nie usuwane podczas klasycznego oczyszczania ścieków i przenikające do wód powierzchniowych lub podziemnych.

Celem zweryfikowania możliwości usuwania takiej grupy zanieczyszczeń ze ścieków, zbadano podatność 5 imidazoliowych cieczy jonowych (HMIM, BMIM, OMIM, DMIM, EEIM) oraz metylo-imidazolu (jako substancji odniesienia) na fotodegradację w obecności TiO_2 i porównano z efektywnością fotolizy oraz fotodegradacji w obecności H_2O_2 [15]. Ogólną strukturę kationu imidazoliowych cieczy jonowych przedstawiono na Rys. 2.

Stwierdzono słabą podatność HMIM, OMIM i EEIM na rozkład w obecności promieniowania oraz TiO_2 . Najbardziej odporny na fotodegradację (15% ubytku po 360 min. naświetlania) okazał się 1-etylo-3-etylo-imidazol (EEIM). W przypadku HMIM oraz OMIM po 360 min. naświetlania fotodegradacji ulegało tylko około 23%.



Rys. 2. Ogólna struktura kationu imidazoliowej cieczy jonowej (1-alkilo-metylimidazol); R_1 : metyl-decyl; R_2 : metyl – etyl

Fig. 2. Generic structure and atom numbering of imidazolium ionic liquid (1-alkyl-3-methylimidazolium); R_1 : methyl – decyl; R_2 : methyl – ethyl

Naświetlanie w obecności P-25 okazało się efektywne w przypadku 1-butylo-3-metylo-imidazolu (BMIM). Po 360 min. naświetlania prawie cała ilość wprowadzonego BMIM uległa degradacji. Efektywność fotodegradacji wybranych cieczy jonowych w reakcji fotolizy bezpośredniej, fotokatalizy heterogenicznej (w obecności P-25) oraz fotokatalizy homogenicznej (w obecności 0,05 % wag. H_2O_2) przedstawiono w Tab. 2.

W przypadku BMIM oraz OMIM fotodegradacja w wodnej zawieszinie półprzewodnika była tak samo lub bardziej skuteczna niż fotoutlenianie w obecności H_2O_2 . Stwierdzono, że 1-etylo-3-etylo-imidazol (EEIM) wykazał odporność na rozkład we wszystkich trzech badanych układach. Tak więc przedłużenie podstawnika 3-metylowego o jedną grupę $-\text{CH}_2-$, spowodowało znaczący spadek podatności na fotodegradację.

Również w przypadku pozostałych imidazoliowych cieczy jonowych, ich podatność na fotodegradację koreluje z długością n -alkilowego podstawnika na atomie azotu N1. Najbardziej stabilny okazał się 1-oktylo-3-metylo-imidazol a najmniej 1-butylo-3-metylo-imidazol. Badania te były pierwszą próbą określenia podatności nowej grupy

związków, jaką stanowią ciecze jonowe, na fotochemiczne procesy stosowane do oczyszczania wód i ścieków.

Tab. 3. Efektywność degradacji imidazoliowych cieczy jonowych podczas bezpośredniej fotolizy, fotodegradacji w obecności H₂O₂ (0,05 % wag.) oraz TiO₂ P-25 (0,5 g/dm³). Warunki prowadzenia procesu: objętość naświetlanego roztworu: 25 cm³; źródło promieniowania: lampa Xe Oriel 1000 w, stężenie początkowe cieczy jonowych: 1 mM, faza gazowa: powietrze, Q = 5 cm³/min.; T = 16°C

Tab. 3. Photodegradation efficiency of imidazolium ionic liquids in VU; UV/H₂O₂ (0.05 wt. %) and UV/P-25 TiO₂ system. Experimental conditions: volume of irradiation solution: 25 cm³; irradiation source: 1000 W Xe Oriel lamp; initial concentration of ionic liquids: 1 mM; gas phase flow rate: 5 cm³/min; T = 16°C

Nazwa skrócona	Nazwa systematyczna	Efektywność degradacji po 360 min. naświetlania		
		UV	UV/P-25	UV/H ₂ O ₂
BMIM	tetrafluoroboran 1-butylo-3-metylo-imidazolu	57,3	97,2	85,4
EEIM	tetrafluoroboran 1-etylo-3-etylo-imidazolu	15	16,1	39,5
HMIM	tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metylo-imidazolu	11,1	23,3	69,1
OMIM	tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metylo-imidazolu	7,5	24,2	50,3

4. Fotokatalizatory aktywne w świetle widzialnym

Ważnym zadaniem badawczym, umożliwiającym kontynuację prac nad technologią oczyszczania wód w świetle widzialnym było otrzymanie fotokatalizatorów domieszkowanych azotem, siarką borem oraz węglem. Preparatyka fotokatalizatorów polegała na:

I. hydrolizie związków tytanu (IV) w obecności tioacetamidu, tiomocznika oraz bez domieszki,

II. ucieraniu TiO₂ z estrem trietylowym kwasu borowego.

W metodzie I jako prekursor TiO₂ stosowano izopropylan tytanu (IV) (cz.d.a., 97%), firmy Aldrich Chem. Co [16-17] W metodzie II stosowano proszek ST-01 (Ishihara Sangyo, Japonia), który ma postać krystaliczną anatazu o powierzchni właściwej około 300 m²/g i wielkości cząstek 7 nm [18]. W metodzie I do 10 ml (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) wprowadzano odpowiednią ilość domieszki oraz wody destylowanej, otrzymany osad filtrowano, przemywano, suszono oraz kalcynowano w temperaturze w warunkach natleniających w piecu rurowym. Jako próbki odniesienia, stosowano fotokatalizatory, przygotowane według tej samej procedury, ale bez domieszki organicznej oraz TiO₂ Degussa P25.

W metodzie II sproszkowany TiO₂ ST-01 ucierano z odpowiednią ilością domieszki organicznej w moździerzu agatowym i kalcynowano w temperaturze 400 lub 450°C w warunkach natleniających w piecu rurowym. Kalcynacja została przeprowadzona w celu

wbudowania do struktury TiO_2 atomów azotu lub siarki z prekursorów organicznych oraz mineralizacji związków organicznych stosowanych jako domieszki.

Mając na uwadze możliwość porównania aktywności fotokatalitycznej, zawsze stosowano takie same parametry procesu fotodegradacji oraz jeden związek modelowy, który jednocześnie nie jest sensybilizatorem. Aktywność domieszkowanego TiO_2 badano w reakcji fotoutleniania fenolu w obecności światła UV lub Vis. Jako źródło promieniowania stosowano lampę ksenonową Xe-1000W firmy Oriel.

Podstawowe właściwości najbardziej aktywnych fotokatalizatorów domieszkowanych niemetalami oraz TiO_2 przygotowanego bez domieszki zestawiono w Tab. 4. Szybkość reakcji obliczono jako ubytek ilości moli fenolu podczas 60 min. naświetlania światłem z zakresu widzialnego ($\lambda > 400 \text{ nm}$) [16-18].

Tab. 4. Porównanie aktywności w świetle widzialnym ($\lambda > 400 \text{ nm}$) katalizatorów modyfikowanych siarką, azotem, borem oraz węglem otrzymanych poprzez hydrolizę TIP i kalcynację lub poprzez ucieranie czystego TiO_2 z prekursorem i kalcynację

Tab. 4. Comparison of visible light photoactivity of selected photocatalysts doped with sulfur, nitrogen, boron and carbon and obtained by hydrolysis followed by calcination or grinding of TiO_2 with dopant precursor followed by calcination

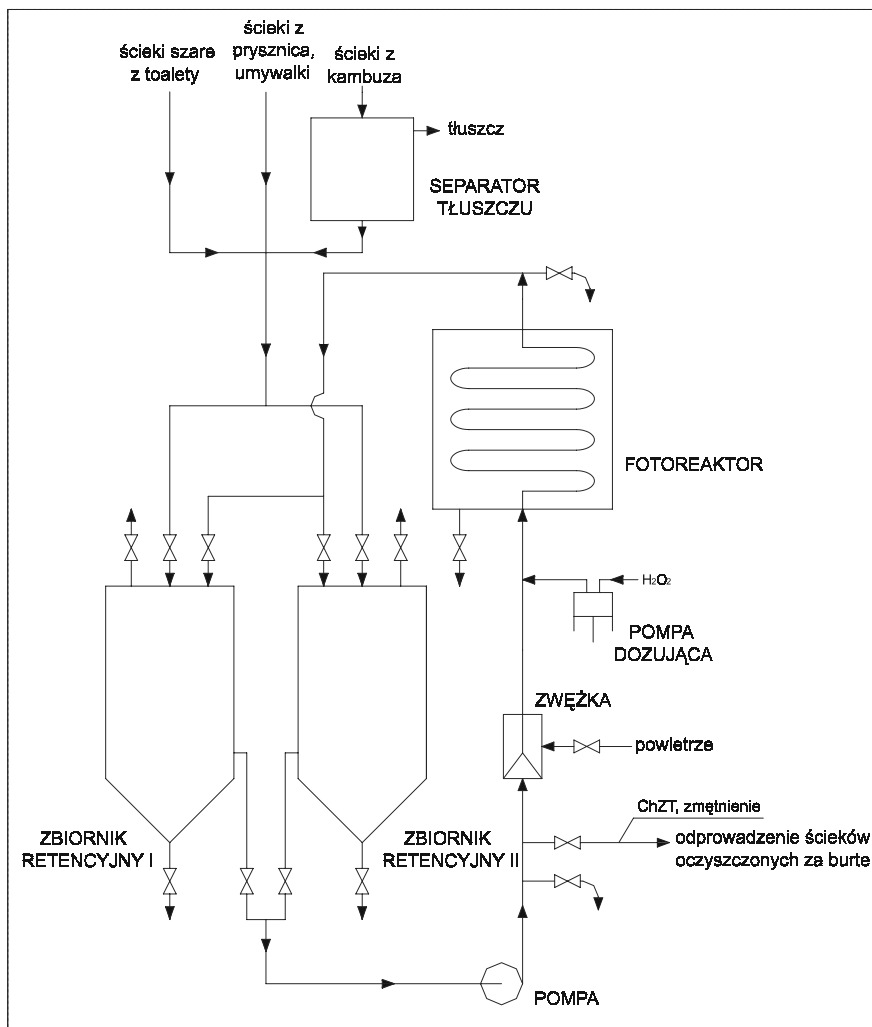
Lp.	Domieszka	Metoda otrzymywania	Temperatura kalcynacji [°C]	Energia pasma wzbronionego [eV]	Szybkość reakcji degradacji fenolu [$\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$]
1	N, C	hydroliza	450	3,36	2,3
2	S, N, C	hydroliza	450	3,36	2,4
3	S, N, C	hydroliza	450	3,37	2,5
4	S, N, C	hydroliza	450	3,37	2,9
5	B, C	ucieranie	450	3,36	2,1
6	B, C	ucieranie	450	3,37	1,4
7	C	hydroliza	350	3,41	2,8
8	C	hydroliza	450	3,33	0,6

Aktywność otrzymanych fotokatalizatorów zależała od rodzaju oraz ilości zastosowanego prekursora, metody preparatyki oraz temperatury kalcynacji.

Przeprowadzone badania dowiodły, że fotokatalizatory aktywne w świetle widzialnym można otrzymać wprowadzając do struktury TiO_2 węgiel, siarkę, azot, bor czy też kombinację tych niemetalów. W przypadku zastosowania do modyfikacji tiomocznika, tioacetamidu czy estru trietylowego kwasu borowego, szybkość degradacji fenolu przekraczała $2 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$. Katalizatory o najwyższej aktywności miały strukturę anatazu lub były bezpostaciowe rentgenograficznie. Zauważono, że w przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych niemetalami, które wykazywały aktywność w świetle widzialnym, energia pasma wzbronionego miała wartość zbliżoną lub wyższą do E_g czystego TiO_2 .

5. Fotokatalityczne oczyszczanie ścieków generowanych na jednostkach pływających

W ostatnich latach znacząco wzrosła liczba małych i średnich jednostek pływających (łódzie motorowe oraz żaglowe liczące od 4 do 8 osób załogi) na wodach morskich osłoniętych oraz wodach śródlądowych. Wytwarzane ścieki sanitarne oraz z mycia i kuchni stwarzają duże zagrożenie dla jakości wód. Najczęściej stosowanym rozwiązaniem są zbiorniki na ścieki opróżniane w portach. Dotychczas jednak niewiele portów morskich a tym bardziej śródlądowych dysponuje urządzeniami do odbioru ścieków. Oczyszczalnie biologiczne ścieków w warunkach tlenowych konstruuje się na większych jednostkach pływających. Najmniejsza instalacja biologiczna przewidziana jest dla jednostek pływających liczących od 14 do 25 osób załogi. Wymagana jest przynajmniej 3 m² powierzchni instalacyjnej. Instalacje oparte na koagulacji, sedymentacji i filtracji instalowane są również na jednostkach większych, ale nie są w stanie usunąć węgla organicznego, pochodzącego ze związków rozpuszczonych. Proponowany przez nas schemat instalacji do fotokatalitycznego oczyszczania ścieków generowanych na małych i średnich jednostkach pływających przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 3. Schemat instalacji do fotokatalitycznego oczyszczania ścieków sanitarno bytowych generowanych na małych i średnich jednostkach pływających

Fig. 3. Solar-driven system for treatment of grey wastewater generated on small and medium vessels

W proponowanej instalacji ścieki szare (mocz z toalety, ścieki z prysznicu i umywalki) oraz ścieki z kambuza (kuchnia) kierowane są do jednego z dwóch zbiorników magazynowych. Tłuszcz ze ścieków z kambuza jest usuwany w separatorze tłuszczu. Jeden ze zbiorników służy do zbierania ścieków, podczas gdy zawartość drugiego zbiornika poddawana jest oczyszczaniu fotokatalitycznemu.

Ścieki są podawane do reaktora fotokatalitycznego i recykulowane za pomocą pompy aż do osiągnięcia odpowiedniego stopnia degradacji zanieczyszczeń. Instalacja jest

wyposażona w króćce do poboru prób umożliwiające ocenę stopnia oczyszczenia ścieków oraz w układ dozujący roztwór nadtlenu wodoru.

Roztwór nadtlenu wodoru jest dodawany w razie niedostatecznego oczyszczenia ścieków w układzie UV/TiO₂ związanego z okresowym spadkiem intensywności promieniowania słonecznego (dni pochmurne). Oczyszczane ścieki przepływają przez fotoreaktor, który stanowią rurki zbudowane z materiału przepuszczającego promieniowanie UV (transmitancja 0,73-0,86) i odpornego na działanie chemikaliów oraz światła i usytuowane w ognisku paraboloidy.

Celem podniesienia efektywności fotodegradacji, do układu dostarczane jest powietrze, zapewniając odpowiednią ilość tlenu w układzie reakcyjnym. Jakość ścieków oczyszczonych jest oceniana na podstawie ChZT, TOC i stopnia higienizacji.

Dodatkową zaletą proponowanej metody w stosunku do metody biologicznej jest brak powstawania osadu nadmiernego, ścieki oczyszczone nie wymagają dezynfekcji, a instalacja oczyszczająca zajmuje niewielką powierzchnię i przestrzeń.

W opisaney instalacji proponuje się wykorzystanie zmodyfikowanych wcześniej fotokatalizatorów, o uprzednio wykazanej aktywności w świetle widzialnym. Tym samym, jest to nowatorskie rozwiązanie oczyszczania ścieków rzeczywistych przy pomocy zmodyfikowanego fotokatalizatora aktywowanego światłem słonecznym. Brak w literaturze danych na temat instalacji pilotowych do fotodegradacji na jednostkach pływających pomimo, że na lądzie wykorzystywano instalacje pilotowe w tym mobilne.

6. Uwagi końcowe

Zaproponowane rozwiązania stanowią nowe przyjazne środowisku technologie oczyszczania wody w odniesieniu do substancji, które stanowią poważne zagrożenie bądź staną się zanieczyszczeniem w niedalekiej przyszłości. Podsumowując Wykorzystanie fotodegradacji w oczyszczaniu wody i ścieków w obecności TiO₂ uważa się, że wykorzystanie fotodegradacji w obecności TiO₂ uzasadnione jest przede wszystkim do usuwania substancji toksycznych i/lub trwałych i jednocześnie występujących w małych stężeniach oraz jeżeli w procesie fotodegradacji można wykorzystać promieniowanie słoneczne.

Najlepszą efektywność usuwania jonów cyjankowych w układzie UV/TiO₂ uzyskano w obecności anatazu w postaci zawiesiny oraz O₂. Zastosowanie powietrza zamiast tlenu oraz anatazu osadzonego na nośniku jakkolwiek wiąże się z niewielkim spadkiem efektywności fotoutleniania jonów cyjankowych to jest korzystniejsze z technologicznego punktu widzenia. Zastosowanie TiO₂ osadzonego na nośniku ułatwia separację fotokatalizatora po zakończeniu procesu.

Przeprowadzone badania były pierwszą próbą określenia podatności nowej grupy związków, jaką stanowią ciecze jonowe, na fotochemiczne procesy stosowane do oczyszczania wód i ścieków. Zauważono, że odporność na fotoutlenianie cieczy jonowych wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha podstawnika.

Podsumowując, za fotokatalizę jako metodą oczyszczania ścieków na statkach przemawia budowa reaktorów, które są elementami płaskimi, więc łatwymi do zainstalowania w nadbudówce a nawet na pokładzie.

7. Podziękowania

Autorzy pragną wyrazić podziękowanie Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego i Politechnice Gdańskiej za finansowanie badań w tematyce fotodegradacji w ramach wniosków grantowych N205 077 31/3729 i N N523 483334 oraz badań statutowych.

Bibliografia

- [1] Foujishima A., Honda K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 1972, 238, 37-38.
- [2] Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M., Photodegradation of PCB's in the Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspension, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1976, 16, 697-701.
- [3] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 1995, 95, 69-94.
- [4] Fijushima A., Rao T.N., Tryk D.A., Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2000, 1, 1-21.
- [5] Ranjit K.T., Willner I., Bossmann S., Braun A., Iron (III) phthalocyanide-modified titanium dioxide: A novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of organic pollutants, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 9397-9403.
- [6] Wittenberg R., Pradera M.A. Navio J.A., Cumene photooxidation over powder TiO₂ catalyst, *Langmuir* 1997, 13, 2373-2379.
- [7] Calza P., Minero C., Pelizzetti E. Photocatalytically assisted hydrolysis of chlorinated methanes under anaerobic conditions, *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2198-2203.
- [8] Chiarenzelli J.R., Scrudato R.J., Rafferty D.E., Wunderlich M.L., Roberts R.N., Pagano J.J., Yates M., Photocatalytic degradation of simulated pesticides rinsates in water and water+soil matrices, *Chemosphere* 1995, 30, 173-185.
- [9] Suzuki Y., Warsito, Arakawa H., Maezawa A., Uchida S., Ultrasonic enhancement of photo-catalytic oxidation of surfactant, *Int. J. Photoenergy* 1999, 1, 61-64
- [10] Khali M.M.H., Abdel-Shafi A.A., Abdel-Mottaleb M.S.A., Photocatalytic degradation of some toxic analytical reagents with TiO₂, *Int. Photoenergy* 1999, 1, 85-88.
- [11] Helz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G. (Ed) (1994), Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publisher, pp. 282-284
- [12] Blanco-Galvez J., Fernandez-Ibanez P., Malato-Rodriguez S., Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview, *Trans. ASME* 2007, 129, 4-16.
- [13] Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catal. Today* 1999, 54, 309-319.

- [14] Fallmann H., Krutzler T., Bauer R. Detoxification of pesticides containing Effluents by solar driven Fenton process. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd.* 1999, 213, 67-743
- [15] Dąbrowski B., Zaleska A., Janczarek M., Hupka J., Miller J.D., Photo-oxidation of Dissolved Cyanide Using TiO_2 Catalyst, *J. Photochem. Photobiolog. A*: 2002, 151, 201-205
- [16] Stepnowski P., Zaleska A., Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids, *J. Photochem. Photobiolog., A*: 2005, 170, 45-50.
- [17] Zaleska A., Górską P., Sobczak J.W., Hupka J., Thioacetamide and thiourea impact on visible light activity of TiO_2 , *Appl. Catal. B* 2007, 76, 1-8.
- [18] Górską P., Zaleska A., Kowalska E., Klimczuk T., Sobczak J.W., Skwarek E., Janusz W., Hupka J., TiO_2 photoactivity in Vis and UV light: the influence of calcination temperature and surface properties, *Appl. Catal. B* 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.04.028.
- [19] Zaleska A., Sobczak J.W., Grabowska E., Hupka J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO_2 under UV and visible light, *Appl. Catal. B* 2007, 78, 92-100.

