

Mariola RAJCA, Michał BODZEK

*Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska
Gliwice*

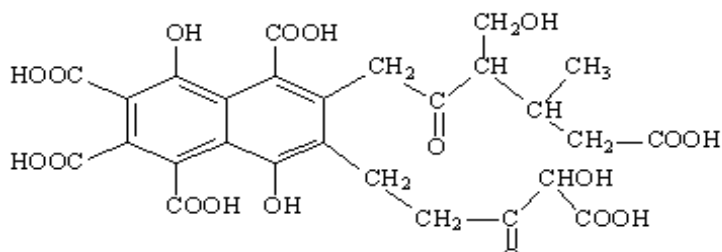
USUWANIE NATURALNYCH SUBSTANCJI ORGANICZNYCH Z WODY W UKŁADZIE FOTOUTLENIANIE – ULTRAFILTRACJA

REMOVAL OF NATURAL ORGANIC MATTER FROM WATER IN PHOTOCATALYSIS – ULTRAFILTRATION SYSTEM

The aim of the study was to determine the effectiveness of treatment of water which contain fulvic acids (FA) in advanced oxidation (photocatalysis) process integrated with low pressure membrane filtration (ultrafiltration). The influence of the fulvic acid concentration, the time of the exposure, the catalyst presence and the ultrafiltration application on the effectiveness of water treatment in the photocatalysis-ultrafiltration system was investigated. The level of organic impurities (FA) oxidation was determined by means of values of parameters such as TOC and UV_{254} in water after the exposure with and without catalyst presence and after ultrafiltration process. It was found that the photocatalysis allowed to efficiently remove FA from water while during the ultrafiltration process particles of applied catalyst were separated. However, the disadvantage of ultrafiltration was the decrease of capacity of the membrane.

1. Wprowadzenie

Naturalne substancje organiczne (NOM) są mieszaniną produktów rozkładu roślin i organizmów zwierzęcych. Występują w glebach, wodach naturalnych oraz osadach. Poszczególne frakcje próchniczne NOM różnią się między sobą masą cząsteczkową, liczbą grup funkcyjnych oraz stopniem polimeryzacji. Wraz ze wzrostem polimeryzacji i masy cząsteczkowej wzrasta zawartość węgla organicznego oraz intensywność zabarwienia. Głównymi komponentami NOM są kwasy humusowe (KH) i fulwowe (KF), a ich udział w mieszaninie NOM-u wynosi około 20% dla KF i 10% dla KH [1]. Kwasy humusowe dominują w glebach łąkowych, natomiast kwasy fulwowe w glebach leśnych. Kwasy fulwowe (KF) charakteryzują się żółtą barwą i są rozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH, nawet po jej zakwaszeniu i strąceniu kwasów huminowych, posiadają grupy funkcyjne hydroksylowe (-OH) oraz karboksylowe (-COOH) zdolne do dysocjacji w środowisku kwaśnym [2]. Strukturę cząsteczki kwasów fulwowych przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Wzór strukturalny kwasów fulwowych

Fig. 1. The structure formula of fulvic acids

Obecność w wodzie kwasów fulwowych, ze względu na ich stosunkowo małe rozmiary cząsteczek, stwarza wiele trudności podczas usuwania w konwencjonalnych procesach oczyszczania, np. w procesie koagulacji [3]. Badania wykazały, iż usunięcie ogólnego węgla organicznego (OWO) w procesie koagulacji waha się w przedziale 10 – 50% [4]. Ciągła kontrola występowania tych substancji jest ważnym celem procesu oczyszczania wody. Interesującym procesem w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków jest proces fotokatalizy, umożliwiający całkowitą degradację zanieczyszczeń organicznych, bez konieczności stosowania środków chemicznych, ograniczając problem powstawania odpadów oraz ich składowania [5]. Większość procesów fotokatalitycznych prowadzi się przy użyciu TiO₂ jako katalizatora. Katalizator ten charakteryzuje się dobrymi właściwościami, jednak trudnością jest oddzielenie TiO₂ od czystej wody. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie filtracji membranowej po procesie fotokatalizy, w którym katalizator jest stosowany w formie zawiesiny w roztworze. Membrana może pełnić rolę bariery dla cząstek katalizatora, umożliwiając jego odzysk i zawrót do reaktora.

Celem badań było określenie skuteczności pracy układu łączącego proces pogłębionego utleniania (fotokataliza) z procesem membranowym (ultrafiltracja) w usuwaniu naturalnych zanieczyszczeń z wód, którymi są kwasy fulwowe (KF).

2. Przedmiot, stosowane procesy i zakres badań

2.1. Przedmiot badań

Przedmiotem badań były kwasy fulwowe wyekstrahowane z borowiny, pochodzącej z uzdrowiska w Ustroniu. Proces ekstrakcji opracowano w oparciu o dane zawarte w materiałach dotyczących wyodrębniania substancji próchnicznych gleby [6] i obszernie opisano w artykule [7]. Otrzymany stężony roztwór kwasów fulwowych (ok. 93 mgOWO/l) był używany, po rozcieńczeniu do wymaganego stężenia, jako woda modelowa poddana oczyszczaniu w procesie fotolizy, fotokatalizy i ultrafiltracji.

2.2. Stosowane procesy

Proces fotolizy i fotokatalizy: Naświetlanie prowadzone było w reaktorze HERAEUS wyposażonym w średniociśnieniową lampę UV o mocy 150 W. Reaktor składał się ze zbiornika o pojemności ok. 600 cm³ oraz zanurzonej w nim tuby z podwójnymi ściankami, w której osadzona była lampa. Podwójne ścianki umożliwiały prowadzenie ciągłego chłodzenia lampy za pomocą wody wodociągowej. Zbiornik zawierający naświetlaną wodę był napowietrzany za pomocą pompki akwariowej, z wydajnością 0,21 m³/h. Napowietrzanie miało za zadanie dostarczyć tlen do układu, utrzymać katalizator w zawieszeniu w całej objętości roztworu oraz zabezpieczyć przed zjawiskiem rekombinacji [8].

Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu (TiO₂) niemieckiej firmy Degussa, oznaczony symbolem P25. Jest on najszerzej stosowanym katalizatorem, na co wskazują liczne publikacje, dotyczące szeregu zagadnień z zakresu fotoutleniania substancji zawartych w wodzie [3, 5, 8]. W doświadczeniach porównywano skuteczność usuwania KF przy braku katalizatora oraz przy stężeniu równym 0,5 g TiO₂/l.

Ultrafiltracja: Filtracja membranowa prowadzona była w układzie jednokierunkowym (*dead-end*) w komorze ultrafiltracyjnej Amicon 8400 o pojemności 350 cm³, połączonej ze zbiornikiem uśredniającym o pojemności 850 cm³. Zastosowano membranę z polieterosulfonu firmy Millipore o granicznej masie cząsteczkowej (*cut-off*) równej 30 kDa. Powierzchnia filtracyjna membrany wynosiła 0,00385 m², a zastosowane ciśnienie transmembranowe 0,1 MPa. Membrana przed procesem filtracji właściwej została poddana kondycjonowaniu podczas testu z wodą dejonizowaną.

Układ zintegrowany: Badania określające efektywność zintegrowanego układu fotoutlenianie/ultrafiltracja polegały na utlenieniu związków organicznych (kwasów fulwowych) w procesie fotoutleniania bez udziału i z udziałem katalizatora (0,5 gTiO₂/l), po którym prowadzono proces ultrafiltracji.

2.3. Zakres badań

Badano wpływ stężenia kwasów fulwowych (ok. 9 mg/l, 13 mg/l, 20 mg/l, 27 mg/l i 53 mg/l), czasu naświetlania (0,5; 1 i 2 h) i odczynu (pH = 3,45 i pH = 7,07) na efektywność oczyszczania wody w procesie fotoutleniania i zintegrowanym układzie fotoutlenianie – ultrafiltracja. Oczyszczanie wody prowadzono również w jednostkowym procesie ultrafiltracji. Efektywność procesów określano mierząc stężenie całkowitego węgla organicznego (OWO) analizatorem HiPerTOC firmy Thermo Elektron Corporation oraz absorbancję UV₂₅₄ spektrofotometrem Cecil 1000 firmy Analytical, w wodzie surowej, wodzie po naświetlaniu z katalizatorem i bez katalizatora oraz wodzie po procesie ultrafiltracji. Oceniono również zmiany przepuszczalności względnej membrany w czasie podczas filtracji membranowej.

3. Wyniki badań

3.1. Proces fotoutleniania i układ zintegrowany fotoutlenianie - ultrafiltracja

3.1.1. Wpływ czasu naświetlania, odczynu wody oraz udziału katalizatora na usunięcie kwasów fulwowych

Przeprowadzone badania wykazały, że jednostkowy proces fotoutleniania oraz układ zintegrowany fotoutlenianie – ultrafiltracja, pozwalają na bardzo skuteczne usuwanie z wody naturalnych substancji organicznych, do których zalicza się kwasy fulwowe. Istnieje jednak konieczność określenia wpływu stężenia kwasów fulwowych w wodzie, odczynu wody, udziału katalizatora w procesie fotoutleniania oraz długości czasu naświetlania. W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań, które pokazują, że skuteczność oczyszczania wody zwiększa się wraz z obniżeniem pH, wydłużeniem czasu naświetlania oraz w obecności katalizatora w procesie utleniania związków organicznych. Efektywność procentową usunięcia kwasów fulwowych przy udziale wyżej wymienionych czynników przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 1. Wartości mierzonych parametrów po procesie fotoutleniania (UV) i fotoutleniania-ultrafiltracji (UV/UF) prowadzonych dla wody modelowej o stężeniu KF: 9,47 mgOWO/l; 0,382 1/cm UV_{254} (bez katalizatora) i 7,96 mgOWO/l; 0,313 1/cm UV_{254} (z katalizatorem) przy pH 3,45 oraz 13,4 mgOWO/l; 0,300 1/cm UV_{254} (z/bez katalizatora) przy pH 7,07.

Tab. 1. Data of determined parameters after photooxidation (UV) and photooxidation – ultrafiltration processes (UV/UF) carried out for model water FA concentration: 9.47 mgTOC/l; 0.382 1/cm UV_{254} (without catalyst) i 7.96 mgTOC/l; 0.313 1/cm UV_{254} (with catalyst) at pH 3.45 and 13.4 mgTOC/l; 0.300 1/cm UV_{254} (with/without catalyst) at pH 7.07.

Woda modelowa	Mierzone parametry							
	$UV_{254\text{ nm}}$ 1/cm				OWO, mg/l			
	pH 3,45		pH 7,07		pH 3,45		pH 7,07	
czas naświetlania h	UV	UV/UF	UV	UV/UF	UV	UV/UF	UV	UV/UF
Bez katalizatora								
0,5	0,036	0,014	0,061	0,053	8,98	8,23	10,3	10,0
1	-	-	0,037	0,026	-	-	10,8	8,60
2	0	0	0,031	0,028	4,28	2,85	-	-
Z katalizatorem								
0,5	0	0	0	0	-	0,23	6,59	6,59
1	0	0	0	0	1,13	0,16	7,23	7,18
2	0	0	0	0	0,66	0,34	6,99	4,98

Tab. 2. Efektywność usunięcia kwasów fulwowych (%).

Tab. 2. The removal efficiency of fulvic acids.

Woda modelowa	Usunięcie, %							
	UV _{254 nm} , 1/cm				OWO, mg/l			
	pH 3,45		pH 7,07		pH 3,45		pH 7,07	
czas naświetlania h	UV	UV/UF	UV	UV/UF	UV	UV/UF	UV	UV/UF
Bez katalizatora								
0,5	90,6	96,3	79,7	82,3	54,8	69,9	23,5	25,5
1	-	-	87,7	91,3	-	-	19,7	36,0
2	100	100	89,7	90,7	5,2	13,1	-	-
Z katalizatorem								
0,5	100	100	100	100	-	95,7	50,9	50,9
1	100	100	100	100	85,8	98,0	46,2	46,5
2	100	100	100	100	91,7	97,1	48,0	62,9

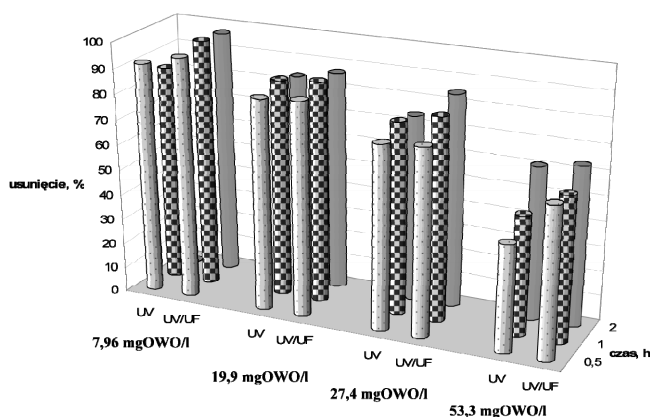
Porównując wyniki badań otrzymane podczas oczyszczania wody przy pH 3,45 i 7,07 można zauważyć różnicę w efektywności badanych procesów. Zaobserwowano, iż przy niższym odczynie wody (pH=3,45) związki organiczne absorbujące promieniowanie UV o długości fali 254 nm są bardzo dobrze usuwane już po półgodzinnym naświetlaniu (90,6%) bez udziału katalizatora, natomiast po dwóch godzinach fotolizy (bez katalizatora) uzyskano 100% ich usunięcie. W przypadku parametru OWO, nieznaczne obniżenie uzyskano po półgodzinnym naświetlaniu (5,2%), natomiast po dwugodzinnym prowadzeniu procesu naświetlania nastąpił znaczący wzrost usunięcia OWO (54,8%). Podobne wyniki badań uzyskali autorzy opracowania [9], w którym oczyszczali wodę w procesie fotolizy o stężeniu związków organicznych 3 mgOWO/l, przy pH = 3 i uzyskali usunięcie związków organicznych na poziomie 63%, natomiast w własnych badaniach zastosowanie 3-krotnie wyższego stężenia początkowego związków organicznych (9,47 mgOWO/l) pozwoliło uzyskać niewiele gorsze rezultaty (54,8%). Otrzymane wyniki obniżenia absorbancji UV₂₅₄ i OWO świadczą o tym, że dla niskich stężeń związków organicznych fotoliza jest bardzo skuteczna w rozbijaniu pierścieni aromatycznych w strukturach związków organicznych i mniej skuteczna w ich mineralizacji. Inne obserwacje zanotowano w przypadku obojętnego odczynu wody (pH=7,07). Usunięcie związków organicznych nie jest tak wysokie jak w przypadku odczynu kwaśnego, ale również rośnie wraz z wydłużeniem czasu naświetlania. Po godzinie fotolizy osiągnięto 87,7% obniżenia absorbancji, natomiast związki organiczne określone parametrem OWO usunięto zaledwie w około 20%. Zastosowanie ultrafiltracji po procesie fotolizy dla wszystkich czasów naświetlania, przyczyniło się do obniżenia mierzonych parametrów wody, jednak zależało ono od pH wody i było wyższe dla odczynu kwaśnego.

Dodatek katalizatora, a więc proces fotokatalizy polegający na powstawaniu rodników hydroksylowych, prowadzi do całkowitego rozkładu pierścieni aromatycznych w związkach organicznych określonych parametrem absorbancja UV₂₅₄, już po półgodzinnym naświetlaniu (tab. 1, 2), zarówno dla odczynu kwaśnego jak i obojętnego. Wskazuje to na bardzo dużą reaktywność i skuteczność rodników hydroksylowych w rozkładzie wiązań aromatycznych, która prowadzi do 100% usunięcia związków organicznych o tych strukturach.

Analogicznie jak w przypadku absorpcji otrzymano bardzo wysokie obniżenie wartości ogólnego węgla organicznego, które zależało jednak od odczynu wody. Promieniowanie UV w obecności katalizatora przyczyniło się do mineralizacji kwasów fulwowych. Po godzinnym naświetlaniu przy pH równym 3,45 uzyskano 86% usunięcia OWO, a po dwugodzinnym 92% redukcji związków organicznych, podczas gdy przy pH 7,07 odpowiednio 46% po 1 godzinie i 48% po 2 godzinach naświetlania. Niższy stopień usunięcia kwasów fulwowych dla odczynu obojętnego może zależeć między innymi od dwóch czynników. Po pierwsze, za powstawanie rodników hydroksylowych $\text{OH}^\bullet$, zwiększających szybkość rozkładu związków organicznych, odpowiedzialne są aniony hydroksylowe OH^- . Duże stężenie tych jonów występuje w odczynie alkalicznym, zaś w kwaśnym tworzenie rodników hydroksylowych zachodzi w reakcjach aktywnych rodników nadtlennokowych z jonami H^+ . Po drugie, lepsza efektywność oczyszczania w niskim pH może być związana z wzajemnymi oddziaływaniami pomiędzy cząstkami katalizatora a cząsteczkami kwasów fulwowych. W środowisku kwaśnym cząstki katalizatora naładowane są dodatnio, a niezdisocjowane cząsteczki KF (brak dysocjacji grup $-\text{COOH}$) są obojętne. Wobec braku odpychającego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami katalizatora i KF, te ostatnie łatwiej adsorbowane są na powierzchni katalizatora, uzyskując dzięki temu lepsze rezultaty oczyszczania wody [10].

3.1.2. Wpływ stężenia kwasów fulwowych w wodzie na usunięcie w procesie fotokatalizy i układzie fotokataliza - ultrafiltracja

Na efektywność usuwania kwasów fulwowych w procesie fotokatalizy i zintegrowanym układzie fotokataliza – ultrafiltracja duże znaczenie ma ich stężenie w wodzie. Rysunek 2 przedstawia wyniki procentowego usunięcia z wód związków organicznych określonych parametrem OWO o różnym stężeniu.



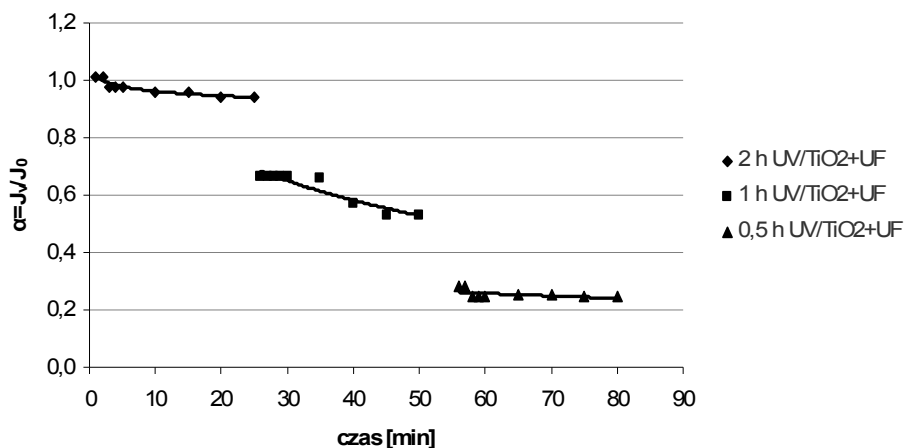
Rys.2. Wpływ stężenia OWO i czasu naświetlania na usunięcie kwasów fulwowych z wody w procesie fotokatalizy (UV) i zintegrowanym układzie fotokataliza – ultrafiltracja (UV/UF), (stężenie katalizatora 0,5 g/l, przy pH 3,45)

Fig. 2. Influence of TOC concentration and exposure time on removal of fulvic acids from water in photocatalysis (UV) and integrated photocatalysis – ultrafiltration processes (catalyst concentration 0.5 g/l at pH 3.45)

Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem stężenia KF w wodzie skuteczność procesu fotokatalizy i zintegrowanego układu fotokataliza – ultrafiltracja malało. Najwyższe stopnie usunięcia KF, prawie 97% uzyskano dla niskiego stężenia (7,96 mgOWO/l) związków organicznych w wodzie, a najniższe usunięcie KF osiągnięto dla stężenia 53,3 mgOWO/l. Istotny wpływ ma tutaj czas naświetlania, zwłaszcza dla wyższych stężeń zanieczyszczeń, dla których dopiero po dwóch godzinach naświetlania uzyskano zadowalające rezultaty usunięcia związków organicznych. Świadczy to o tym, że na efektywność usuwania KF wpływa nie tylko stężenie początkowe zanieczyszczeń w wodzie, ale i czas prowadzenia procesu fotokatalizy. W przypadku wyższych stężeń konieczne jest zastosowanie dłuższego czasu naświetlania lub podwyższenie dawki katalizatora, umożliwiając w ten sposób zwiększenie liczby miejsc aktywnych, potrzebnych do utleniania zanieczyszczeń. W tym ostatnim przypadku istnieje jednak ryzyko niedokładnego przeprowadzenia procesu naświetlania, co może prowadzić do obniżenia efektywności i spowodować odwrotny skutek od zamierzonego. Odpowiednim rozwiązaniem byłoby, zatem zastosowanie dłuższego czasu naświetlania, w celu degradacji związków organicznych. Zastosowanie ultrafiltracji w każdym przypadku poprawiło usunięcie kwasów fulwowych z wody, przy czym największą zależność zanotowano dla stężenia 53,3 mgOWO/l, dla którego po 30 minutach membrana zwiększyła usunięcie KF o 19%, podczas gdy po 2 godzinach zaledwie o 0,2%. Związane jest to z tym, iż po 30 minutach naświetlania w wodzie pozostawało więcej nie zdegradowanych zanieczyszczeń, które ulegały separacji dopiero w procesie ultrafiltracji.

3.2. Proces ultrafiltracji

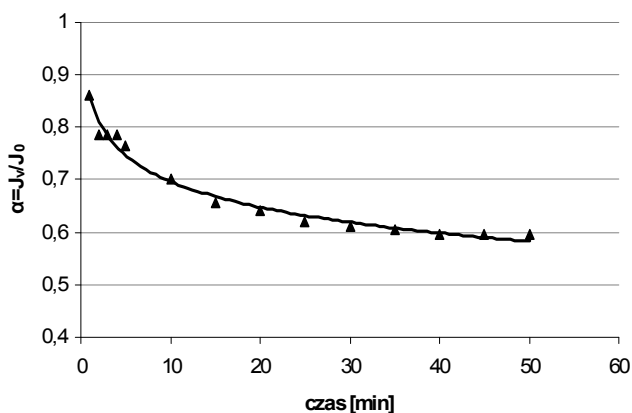
Zastosowanie procesu ultrafiltracji po procesie fotokatalizy w 100% zapewnia zatrzymanie cząstek katalizatora. Ponadto, użyta w doświadczeniu membrana z polieterosulfonu o *cut-off* 30 kDa dodatkowo powodowała zwiększenie usunięcia kwasów fulwowych z wody, zarówno w procesie fotolizy jak i fotokatalizy (tab. 1, rys. 2). Zaobserwowano jednak spadek przepuszczalności względnej membrany $\alpha = J_v/J_o$ (J_v - strumień permeatu podczas filtracji kwasów fulwowych; J_o - stały strumień wody dejonizowanej) po kolejnych seriach naświetlania, spowodowany zjawiskiem *foulingu* (rys. 3). Główną przyczyną zjawiska *foulingu* było prawdopodobnie powstawanie placka filtracyjnego na powierzchni membrany, który był formowany z cząstek katalizatora. W innych badaniach stwierdzono, że to właśnie dwutlenek tytanu powoduje *fouling* membran w układach z katalizatorem zawieszonym [11, 12].



Rys. 3. Zmiany przepuszczalności względnej membrany w czasie ($\alpha = J/J_0$) podczas ultrafiltracji wody po 2, 1 i 0,5 h naświetlania z katalizatorem (0,5 g/l) przy pH 3,45.

Fig. 3. Relative permeability changes of the membrane on time ($\alpha = J/J_0$) during water ultrafiltration after UV exposure with catalyst (0.5 g/l) amounted to 2, 1 and 0.5 h at pH 3.45.

Przeprowadzono porównawcze badania efektywności jednostkowego procesu ultrafiltracji roztworu kwasów fulwowych. Na rysunku 4 przedstawiono zmiany przepuszczalności względnej membrany α , będącej wyznacznikiem blokowania porów membrany.



Rys. 4. Zmiany przepuszczalności względnej membrany w czasie ($\alpha = J/J_0$) podczas ultrafiltracji wody.

Fig. 4. Relative permeability changes of the membrane on time ($\alpha = J/J_0$) during water ultrafiltration.

Wyniki badań wskazują, że jednostkowy proces ultrafiltracji jest mało skuteczny w usuwaniu kwasów fulwowych z wody. Świadczy o tym niska retencja tych zanieczyszczeń z wody (36% usunięcia OWO i 26% usunięcia UV_{254}). Zaobserwowano również, że intensywność występowania zjawiska *foulingu* jest podobna do blokowania membrany podczas filtracji wody po procesie fotokatalizy (rys. 3), tj. α po 50 min. filtracji wyniosła w obu przypadkach ok. 0,6, jednak w tym ostatnim przypadku skuteczność oczyszczenia wody jest dużo wyższa niż w procesie samodzielnej ultrafiltracji. W badaniach własnych [13] dowiedziono, że za zjawisko *foulingu* w największym stopniu odpowiedzialne są substancje organiczne określane jako NOM, a zwłaszcza frakcja hydrofobowa o małych masach cząsteczkowych, do których zaliczyć można kwasy fulwowe. Stopień blokowania (zanieczyszczania) membran i ich skuteczność warunkują otrzymanie dobrych rezultatów w oczyszczaniu wody, dlatego aby zapewnić takie warunki ważne jest poprzedzenie filtracji membranowej innym procesem (procesy zintegrowane/hybrydowe). W przypadku zaś, prowadzenia ultrafiltracji po procesie fotokatalizy, należy dobrać membranę odporną na zjawisko *foulingu* (np. moduł kapilarny zanurzeniowy) i skutecznie zatrzymującą cząstki katalizatora.

4. Wnioski

Połączenie fotoutleniania z procesami membranowymi daje obiecujące rezultaty oczyszczania wody. Membrana jest skuteczną barierą dla cząstek katalizatora, ale też zwiększa usunięcie związków organicznych, zwłaszcza po procesie fotolizy i krótkim czasie naświetlania (0,5 h). Pojedynczy proces fotolizy może być skuteczny tylko dla małych stężeń zanieczyszczeń w wodzie i dłuższym czasie naświetlania. Fotokataliza natomiast bardzo dobrze degraduje związki organiczne (kwasy fulwowe), powodując obniżenie ogólnego węgla organicznego i absorbancji. Dla niskich stężeń OWO skuteczność fotokatalicznego rozkładu związków organicznych wyniosła 100% dla absorbancji i ok. 97% dla OWO, co świadczy o bardzo wysokiej skuteczności usuwania zanieczyszczeń w ilościach naturalnie występujących w wodach powierzchniowych. Wraz ze wzrostem stężenia zanieczyszczeń w wodzie skuteczność procesu malała, co wiąże się z koniecznością zastosowania dłuższego czasu naświetlania. Najlepszym odczynem wody w usuwaniu kwasów fulwowych okazał się odczyn kwaśny (pH ok. 3,45), przy którym uzyskano najlepsze rezultaty oczyszczania wody.

Rozwiązaniem niekorzystnego zjawiska *foulingu* podczas filtracji membranowej może być zastosowanie reaktora z zanurzoną, napowietrzaną membraną kapilarną i lampą UV, co może zapobiegać osadzaniu się cząstek katalizatora na powierzchni membrany, a przez to umożliwiać wydłużenie żywotności membrany.

Bibliografia

- [1] Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – a review, *Desalination*, 2006, 194, 211 – 231
- [2] <http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy1.htm> - strona internetowa Akademii Rolniczej we Wrocławiu, styczeń 2010
- [3] Fu J., Ji M., Zhao Y., Wang L., Kinetics of aqueous photocatalytic oxidation of fulvic acids in a photocatalysis – ultrafiltration reactor (PUR), *Separation and Purification Technology*, 2006, 50, 107 – 113
- [4] Rajca M., Bodzek M., Konieczny K., Oczyszczanie wody w procesie hybrydowym koagulacja – filtracja membranowa, *Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, 2008, t. 1, 625 - 639
- [5] 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, 85/8-9, 1011 – 1014
- [6] <http://www.ar.wroc.pl/~weber/ekstrak1.htm> - strona internetowa Akademii Rolniczej we Wrocławiu, styczeń 2010
- [7] Rajca M., Bodzek M., Zintegrowany układ fotokataliza – ultrafiltracja w usuwaniu kwasów fulwowych z wody, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, 2010, w druku
- [8] 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 of Hazardous Materials*, 2006, B131, 238 – 242
- [9] Le-Clech P., Lee E-K., Chen V., Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters, *Water Research*, 2006, 40, 323 – 330
- [10] Konstantinou I. K., Triantafyllos A. A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49, 1–14
- [11] 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
- [12] Mozia S., Procesy hybrydowe łączące fotokatalizę i techniki membranowe w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, XI Szkoła membranowa w Świnoujściu, 4-7 maja 2009
- [13] Rajca M., Bodzek M., Wpływ naturalnych substancji organicznych w wodzie powierzchniowej na fouling w procesie ultrafiltracji, *Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej. (red.: Ozonek J., Pawłowska M.), Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, 2009, 58, 251 – 258