



PROCEEDINGS OF THE

23rd International Symposium
on Analytical and Environmental Problems

October 9-10, 2017

**University of Szeged, Department of Inorganic and
Analytical Chemistry**



Szeged
Hungary

Edited by:
Tünde Alapi
István Ilisz

Publisher:
University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical
Chemistry, H-6720 Szeged, Dóm tér 7, Hungary

ISBN 978-963-306-563-1

2017.
Szeged, Hungary

***The 23rd International Symposium
on Analytical and Environmental Problems***

Organized by:

SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága

Supporting Organizations

*University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry
Hungarian Academy of Sciences*

Symposium Chairman:

István Ilisz, PhD

Honorary Chairman:

Zoltán Galbács, PhD

Organizing Committee:

István Ilisz, PhD

associate professor

University of Szeged Department of Inorganic and Analytical Chemistry

ilisz@chem.u-szeged.hu

Tünde Alapi, PhD

assistant professor

University of Szeged Department of Inorganic and Analytical Chemistry

alapi@chem.u-szeged.hu

Lecture Proceedings

PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTORS: COMPARISON OF THE
APPLICABILITY OF UV-C AND UV-A EXCITATIONS

FOTOKATALITIKUS MEMBRÁNREAKTOROK: UV-C ÉS UV-A FÉNNYEL
TÖRTÉNŐ GERJESZTÉSEK ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

Tünde Dobó¹, Gábor Veréb^{1*}, Ildikó Kovács¹, Szabolcs Kertész¹, Mónika Vörös², László
Manczinger², Cecília Hodúr¹, Zsuzsanna László¹

¹ Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Szeged, H-6724
Szeged, Moszkvai krt. 9.

² Department of Microbiology, Faculty of Sciences and Informatics, University of Szeged, H-
6701, P.O. Box 533, Szeged, Hungary
e-mail: *verebg@mk.u-szeged.hu, dobotundi@gmail.com

Abstract

In the present study photocatalytic membranes were prepared and applied in water purification. Titanium dioxide was immobilized onto polyacrylonitrile ultrafilter membrane (by physical deposition method), and the photocatalytic purification efficiencies were compared in case of different contaminations, using two different types of UV light sources (to excite the catalyst) with different emission spectra (intensity maximums were at 254 nm and at 365 nm). As model contaminants dissolved organic compounds (dyes like Acid Red 1 and Rhodamine B), dispersed crude oil, and bacterial contamination (*E.coli*) were applied.

In case of oil contaminated water, the COD value and the extractable oil content were measured, in case of dye contaminated waters the concentrations were measured by a spectrophotometer, meanwhile in case of *E.coli* infected water, the colony forming unit was determined by counting the growing colonies (on agar gel) from a given volume of the samples.

On one hand, UV-C irradiation was preferable in the aspect of disinfection, and therefore UV-C irradiation can be more efficient in the suppression of biofilm formation on membrane surfaces. On the other hand, UV-A irradiation was more effective in the decomposition of either water soluble and dispersed organic contaminants.

Keywords: Photocatalytic membranes, Crude oil, Dyes, *E.coli*, UV-A, UV-C

1. Bevezetés

Napjaink egyik igen fontos feladata a növekvő népesség megfelelő mennyiségű- és minőségű ivóvízzel történő ellátása, melynek megoldásához nélkülözhetetlen a meglévő vízkezelési technológiák folyamatos fejlesztése. Az utóbbi évtizedek intenzíven vizsgált módszerei közé tartoznak a membránszeparációs és a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOPs – *advanced oxidation processes*) egyaránt. Az utóbb említett csoportba sorolható a heterogén fotokatalízis is, mely félvezető nanorészecskéket alkalmaz, amelyeket megfelelő hullámhosszúságú fényel gerjesztve (oxidációs/redukációs folyamatokon keresztül) a szerves szennyezők széles köre lebontható.

A fotokatalizátorok membránfelületeken történő rögzítése számos előnnyel járhat. UV fényel megvilágítva a felületet a szűrés során a szennyező anyagok oxidálhatók illetve a mikrobiológiai szennyezések inaktíválhatók, aminek következtében a fluxuscsökkenés és a

biofilmképződés visszaszorítható. Ezen felül a fotokatalitikus membránfelületek eltömődésük után (fotokatalitikus úton) UV fényel tisztíthatók és újra felhasználhatók. A fotokatalitikus membránreaktorok (PMRs – photocatalytic membrane reactors) egyes tanulmányokban [1] akár VUV fényforrással vannak szerelve ($\lambda \sim 185$ nm), de sokkal elterjedtebb mind az UV-C ($\lambda \sim 254$ nm) [1-4], mind az UV-A ($\lambda \sim 360$ nm) [2, 5] fényforrások alkalmazása a katalizátorok gerjesztésére. Ugyanakkor a szakirodalomban nincs részletes tanulmány arra vonatkozóan, hogy az UV-A és UV-C fényforrások alkalmazása milyen előnyökkel illetve hátrányokkal jellemezhető különböző szerves szennyezőanyagok esetén.

Jelen tanulmányban oldott- és diszpergált szerves szennyezőanyagok, illetve bakteriális szennyezés esetén vizsgáltuk a fotokatalitikus membránfelületek hatékonyságát UV-A és UV-C fényforrással történő gerjesztések esetében.

Alkalmazott anyagok és módszerek

A fotokatalitikusan aktív membránfelület előállításához „Aeroxide P25” (Evonik industries) titán-dioxidot (TiO_2), valamint poliakrilnitril anyagú, 50 kDa vágásértékű ultraszűrő membránt (VSEP, New Logic Research Inc.) használtunk. Az immobilizálás fizikai rögzítéssel történt: 50 mg TiO_2 -t szuszpendáltunk el 100 mL desztillált vízben, melyet 1 percig ultrahanggal (Hielscher UP200S) homogenizáltunk. Az előállított TiO_2 szuszpenzió 0,3 Mpa transzmembrán nyomás alkalmazásával lett rászűrve a membránra egy szakaszos szűrést biztosító, kevertetett cellás membránszűrővel (Millipore, XFUF04701). Ezt követően a membránt levegőn, szobahőmérsékleten szárítottuk (a membrán $1,5 \text{ mg/cm}^2$ TiO_2 -ot tartalmazott a felületen).

A kőolajjal szennyezett víz (olaj a vízben emulzió) előállítása három lépésben történt (az adalékmentes, természetes ásványi kőolajat a MOL Zrt. biztosította). Először egy 1 m/m%-os emulziót készítettünk nagyfordulatszámú diszpergálással (35000 rpm), majd a diszperziót hígítva ultrahangos homogenizálással (Hielscher UP200S; $t=10$ perc; $T=25^\circ\text{C}$) 100ppm-es olaj a vízben emulziót állítottunk elő, melynek ötszörös hígításával állítottuk be a végső 20ppm-es koncentrációt (átlagos cseppméret: $\sim 500\text{nm}$ [6]). A kísérletek során az olajszennyezés fotokatalitikus oxidációját kémiai oxigénigény (KOI) és extrahálható olajtartalom mérésével követtük. A KOI-t kálium-dikromátos módszerrel alapuló tesztcsővekkel határoztuk meg (Hanna Instruments), Lovibond ET 108 roncsoló (150°C , 120 perc), és Lovibond COD Vario spektrofotométer használatával. Az extrahálható olajtartalmat egy WILKS gyártmányú, InfraCal TOG/TPH típusú mérőműszerrel mértük, hexánnal végzett extrakció után.

Oldott szervesanyagként két különböző festéket alkalmaztunk: „Rhodamine B”-t és „Acid Red 1”-et. A Rhodamine B kiindulási koncentrációja 0,01 mmol volt, fotokatalitikus bomlását egy spektrofotométer (WPA Biowave II+) segítségével követtük nyomon a fényelnyelést $\lambda=554$ nm-en mérve. Az Acid Red 1 kiindulási koncentrációja 0,032 mmol volt, melynek bomlását ugyancsak spektrofotométer használatával követtük $\lambda=532$ nm-en.

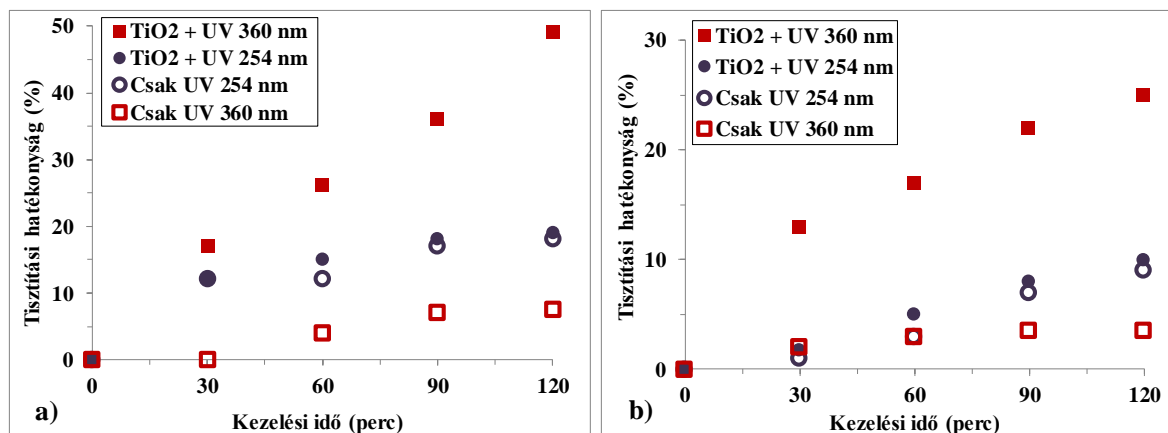
Az *Escherichia colit* tartalmazó szuszpenzió elkészítéséhez a baktériumokat 0,9 m/m%-os NaCl oldatban, tápanyagok jelenlétében (1 m/m% Tripton és 0,5 m/m% élesztőkivonat) 24 óra alatt szaporítottuk fel (37°C -on), majd a szuszpenzióból centrifugálásos mosással távolítottuk el a tápanyagokat. Ezt követően a szuszpenzió megfelelő hígításával 10^5 CFU/mL kezdeti élő sejtszámot (CFU – colony forming unit) állítottunk be. A fotokatalitikus kísérletek során, meghatározott időközönként 50 μl mintát szélesztettünk agar táptalajra. A minták élő sejtszámát a 24 óra alatt 37°C -on kifejlődő telepek számlálásával határoztuk meg.

A membránszűrésre is alkalmas fotoreaktor alsó részében helyezkedett el a fotokatalizátorral bevont membrán, míg a reaktor tetején került bevezetésre a katalizátor gerjesztését szolgáló UV fénycsövek valamelyike ($\lambda_{\max}=254$ ill. 360 nm; *Lighttech*; 10W). A fénycső mellett egy üvegcsövön keresztül levegőt is vezettünk a kezelendő vízbe ($q_v=0,5$ L/perc), illetve egy a reaktor közepén felfüggesztett mágneses keverővel a rendszer folyamatosan kevertetve volt.

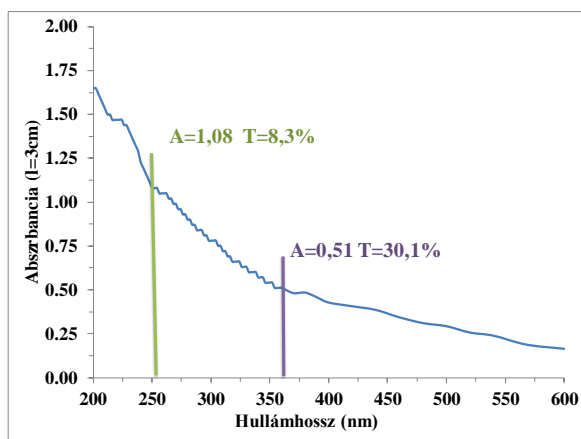
Eredmények és értékelésük

Az olajos szennyezés fotokatalitikus kezelése esetén extrahálható olajtartalmat és kémiai oxigénigényt is mértünk a 254 nm-es és a 360 nm-es UV fényforrásokkal végzett kísérletek során. Az extrahálható olajtartalomra vonatkoztatott tisztítási hatékonyságok az **1/a ábrán** láthatók. A 254 nm-es UV fény önmagában történő alkalmazása (UV fotolízis) 18%-kal csökkentette az extrahálható olajtartalmat. A fotokatalitikus membránt megvilágítva a tisztítási hatékonyság nagyon hasonló (19%-os csökkenés). A 360 nm-es fénycső önmagában történő alkalmazásakor csekély 7%-kal csökkent az extrahálható olajtartalom, ugyanakkor a TiO₂-dal bevont membrán esetében 49%-os csökkenést mértünk. Nagyon hasonló arányokat mutattak a KOI mérések eredményei is (**1/b ábra**). A 254 nm-es fény önmagában és TiO₂ jelenlétében is csekély (8, 9%-os) tisztítási hatékonyságot eredményezett, míg a 360 nm-es UV fényel történő gerjesztés sokkal hatékonyabbnak bizonyult (25%-os KOI csökkenés).

Az extrahálható olajtartalom vonatkozásában 49%-os, míg a kémiai oxigénigény vonatkozásában csupán 25%-os volt a tisztítási hatékonyság, ami azzal magyarázható, hogy az olajszennyezés oxidációja olyan vízzeloldható szervesanyagok képződését eredményezheti, melyek nem extrahálhatók hexánnal, de a kémiai oxigénigény mérésekor ezen anyagok is hozzájárulnak a minták KOI értékeihez. Az eredmények értelmezhetők az olajemulzió fényelnyelési spektruma (**2. ábra**) alapján.



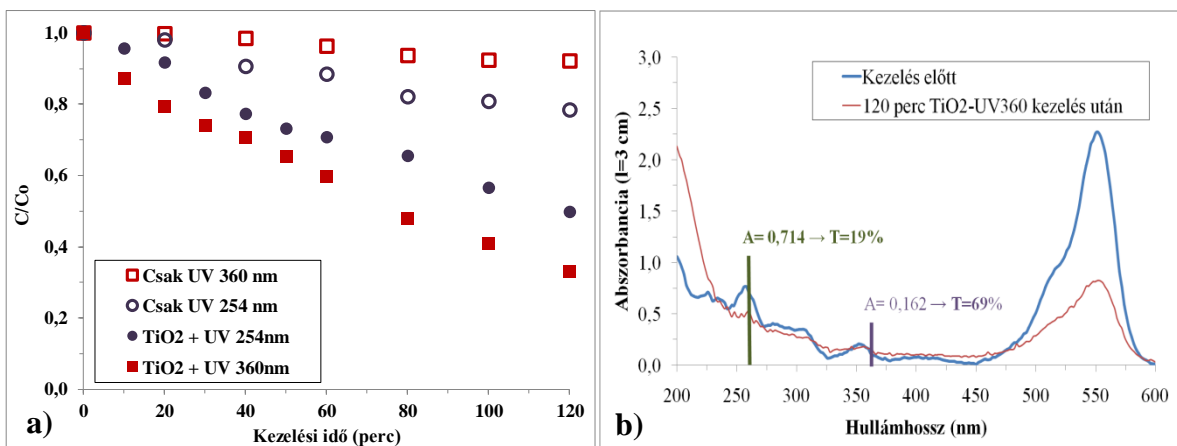
1. ábra: (a) Extrahálható olajtartalomtól- és (b) kémiai oxigénigényből számított tisztítási hatékonyságok a kezelési idő függvényében



2. ábra: Az olajszenyvezett modellszennyvíz abszorpciós spektruma

A fényforrások és a membránfelület közötti 3 cm-es fenyúthosszra számított transzmittancia értékek alapján ugyanis a 254 nm-es fotonoknak mindösszesen 8%-a, míg a 360 nm-es fotonok 30%-a jut el a fotokatalizátorig. Az alacsony fényáteresztő képesség magyarázatot ad arra, hogy miért nem látható számottevő különbség az UV-C fény önmagában történő alkalmazása, illetve a TiO_2 /UV-C alkalmazása között. A 360 nm-en mért jelentősen nagyobb transzmittancia értékkel az UV-A fényel elérhető nagyobb tisztítási hatékonyság is magyarázható.

A *Rhodamine B* festék esetében a 360 nm-es fénynek ugyancsak jelentősen nagyobb hányada (69%-a) jut el a katalizátorig (3/b ábra), mint a 254 nm-es fénynek (19%-a), amivel megmagyarázható a kiemelkedő tisztítási hatékonyság (73%), amelyet a membránnak az ezen fényforrással történő gerjesztése eredményezett (3/a ábra). A 254 nm-es fény ugyanakkor ezt a festéket fotolitikus úton is képes bontani, ahogyan azt jól szemlélteti a 22%-os koncentráció csökkenés (3/a ábra). A TiO_2 254 nm-es fényel történő besugárzásakor mért 51%-os tisztítási hatékonyság tehát részben fotokatalitikus, részben pedig fotolitikus folyamatok eredménye.

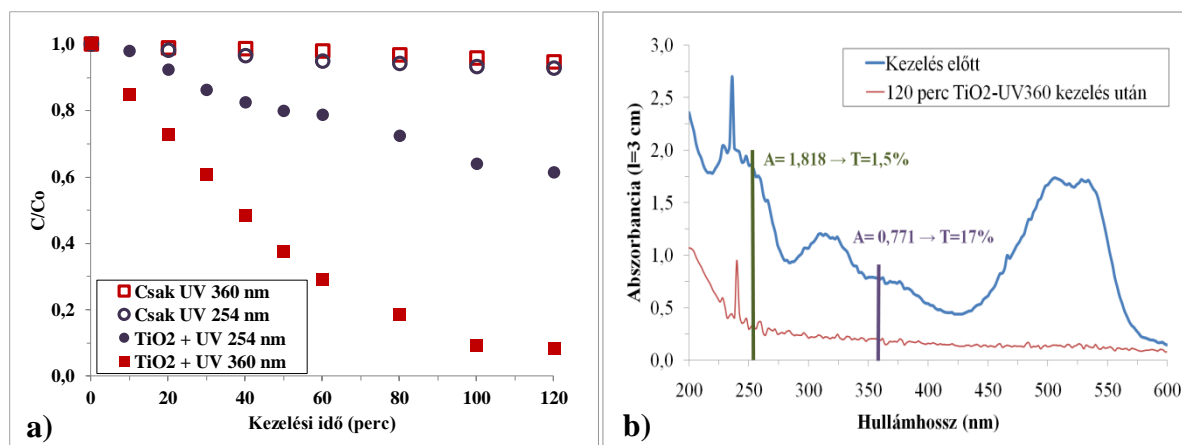


3/a ábra: A *Rhodamine B* festék koncentrációjának csökkenése a kezelési idő függvényében;

3/b ábra: A *Rhodamine B* festék fényelnyelési spektruma

Az *Acid Red 1* festék nem bontható hatékonyan fotolitikus úton (ahogyan az a 4/a ábrán is látható). A fotokatalitikus membránfelület megvilágításakor a 254 nm-es UV fény

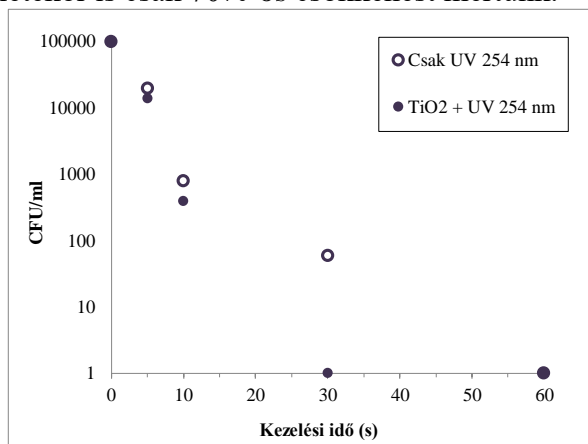
alkalmazásakor 39%-os, míg a 360 nm-es UV fény esetén 92%-os tisztítási hatékonyságot mértünk. Az eredmény jól magyarázható a 254 nm-es megvilágítás esetén számított, egy nagyságrenddel kisebb fényáteresztéssel (4/b ábra) és a festék 254 nm-es UV fényvel szembeni ellenálló képességével.



4/a ábra: Az Acid Red 1 festék bomlása a kezelési idő függvényében;

4/b ábra: Az Acid Red 1 festék fényelnyelési spektruma

Az *E.coli* baktériummal fertőzött víz esetén a 254 nm-es ultraibolya fény 60 másodperc alatt teljesen fertőtlenítette a vizet, ugyanakkor a fotokatalizátorral bevont membrán jelenlétében már fél perc után sem volt kimutatható mennyiségű élő baktérium a kezelt vízben (5. ábra). A 360 nm-es UV fény önmagában 10 perc után sem csökkentette az élő sejtek számát, sőt a TiO₂ jelenlétekor is csak 70%-os csökkenést mértünk.



5. ábra: Az élő sejtek számának változása a kezelési idő függvényében

Következtetések

A kőolajjal szennyezett vizek UV-fotolízissel ($\lambda=254$ nm) csak igen kis hatékonysággal tisztíthatók. Heterogén fotokatalízis alkalmazásával nagyobb hatékonyság érhető el, és célszerű 360 nm-es fényforrást alkalmazni a katalizátor gerjesztéséhez.

A festékekkel végzett kísérletek eredményei alapján, vízdoldható szerves szennyeződések esetén a kezelés hatékonyságát jelentősen befolyásolja az adott szennyező fotolitikus bonthatósága, illetve az adott szennyező fényelnyelési spektruma. A jelen tanulmányban vizsgált festékek esetén a 360 nm-es UV fény eredményezett nagyobb tisztítási hatékonyságot.

A 254 nm-es UV fény önmagában is alkalmas az *E.coli* sejtek eredményes inaktiválására, de a fotokatalitikusan aktív membránfelülettel a fertőtlenítő hatás tovább fokozható, míg 360 nm-es fényforrás alkalmazásakor jelentősen kisebb mértékű a fertőtlenítő hatás.

Az eredmények alapján a fotokatalitikus membránreaktorokban 254 nm-en illetve 360 nm-en sugárzó fényforrások egyidejű alkalmazása javasolt, mivel előbbi a fertőtlenítésben (ebből adódóan a biofilmképződés gátlásában) jelentősen hatékonyabb, ugyanakkor a szervesanyagok fotokatalitikus úton nagyobb hatékonysággal bonthatók 360 nm-es fényforrás alkalmazásakor.

Köszönetnyilvánítás

A munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők hálásak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által biztosított anyagi támogatásért (NKFI témaszám: K112096). A kutatást az Emberi Erőforrások Minisztériuma az „Új Nemzeti Kiválóság Program”-ban a „Nemzeti Felsőoktatási Kiválóság Ösztöndíj – Felsőoktatási Mesterképzés Hallgatói Kutatói Ösztöndíj” (UNKP-17-2) keretében támogatta.

Irodalomjegyzék

- [1] K. Azrague, S. W. Osterhus, Desalination and Water Treatment, 54 (2014) 2648.
- [2] R. Molinari, C. Lavorato, P. Argurio, Catal. Today, 281 (2017) 144.
- [3] G. Rao, K. S. Brastad, Q. Zhang, R. Robinson, Z. He, Y. Li, Frontiers of Environmental Science & Engineering, 10 (2016) 1.
- [4] S. Kertész, J. Cakl, H. Jiráňková, Desalination, 343 (2014) 106.
- [5] C. P. Athanasekou, N. G. Moustakas, S. Morales-Torres, L. M. Pastrana-Martínez, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, A. M. T. Silva, J. M. Dona-Rodríguez, G. E. Romanos, P. Falaras, Appl. Catal., B, 178 (2015) 12.
- [6] G. Veréb, M. Zakar, I. Kovács, K. P. Sziládi, Sz. Kertész, C. Hodúr, Zs. László (2017) Effects of pre-ozonation in case of microfiltration of oil contaminated waters using polyethersulfone membrane at various filtration conditions, Desalination and Water Treatment, 73, 409-414.