

TiO₂ Nanorészecskékkel Bevont Membránok Jellemzőinek és Fotokatalitikus Aktivitásának Vizsgálata

Kovács Ildikó, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor, Veréb Gábor, Hodúr Cecilia, László Zsuzsanna

Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Moszkvai krt.9, H-6725 Szeged, Hungary

e-mail: zsizsu@mk.u-szeged.hu

Abstract

Polyethersulfone (PES) membranes are used in a wide range for water and wastewater treatment due to their physical and chemical properties, but despite their improved properties membrane fouling remains a problem. In order to overcome this problem a great deal of interest has been focused on modifying membranes with TiO₂ as a photocatalyst to reduce fouling and to make the organic component removal more efficient.

In this study polyethersulfone membranes with different pore sizes (0.05 and 0.2 μm) were coated with commercial TiO₂ (Aeroxide P25) and synthesized TiO₂ nanoparticles (NP) by filtering the TiO₂ suspension through the membrane. In order to test the photocatalytic activity Acid Red 1 dye solutions were filtered with commercial PES membranes with and without TiO₂ coating. Coated membranes had significantly lower fluxes compared to the neat membranes. Contact angle measurements showed that TiO₂ P25 formed a very hydrophilic coat on the membranes on the contrary TiO₂ NP increased the hydrophobicity of the surface. UV irradiation had an effect on both the neat and coated membranes flux values. Relative dye fluxes were calculated against the equivalent water fluxes and were compared. UV irradiation increased the dye elimination efficiency of the coated membranes, which proves the TiO₂ coatings photocatalytic activity.

Bevezetés

A poliéter-szulfon membránokat széles körben alkalmazzák a vízkezelésben és szennyvíztisztításban jó fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően. Számos előnyük, mint például a nagy hő tűrő-, kémiai ellenálló képességük, pH tűrésük, valamint különböző pórusméretük ellenére a membráneltömődés nagy gondot jelent a felhasználásukban [1], ezért többek között a membrán anyagába adalékanyagok keverésével történtek próbálkozások a membránok élettartamának növelésére [2]. A membránkészítés során többek között nanorészecskéket is felhasználnak annak érdekében, hogy csökkentsék a membráneltömődést és jobb tulajdonságú membránokat hozzanak létre [3]. Az elmúlt időszakban nagy figyelem irányult a membránok TiO₂-dal, mint fotokatalizátorral való módosítására, többek között a membrán eltömődés csökkentésére és a szerves anyag eltávolítási hatékonyság növelésére. A TiO₂-ot előnyben részesítik más félvezetőkkel szemben, jó fizikai és kémiai tulajdonságai, fotokatalitikus aktivitása, hidrofil tulajdonsága és potenciális eltömődés csökkentő hatása miatt [3,4].

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOPs) széles körben kutatottak és alkalmazzák őket a víz, levegő és szennyvízkezelésben egyaránt. Segítségükkel lebonthatók a hagyományos eljárásoknak ellenálló szerves anyagok is [5].

Nanokompozit TiO₂ PES membránok előállításánál a membrán felületét nanorészecskékkel vonják be vagy a nanorészecskéket a membrán anyagába keverik [3, 4]. A javasolt membrán-előállítási módszerek többségében fázis inverziót alkalmaznak megfelelő

mennyiségű TiO_2 hozzáadásával. Alternatív módszer a membránok TiO_2 szuszpenzióba „mártása” [3]. Rahimpour és társai szerint előnyösebb a membrán felületére felvinni a részecskéket, mint a membrán anyagába keverni azokat. Az első módszer nagyobb permeátum fluxust és kisebb membránellenállást tesz lehetővé [2].

Az Acid Red 1 (AR1, Azophloxine) festéket használtuk modell szennyezőként, hogy meghatározzuk a TiO_2 -al borított membrán fotokatalitikus aktivitását. Az AR1 festék a textil iparban gyakran alkalmazott festék [6].

A munka során a TiO_2 P25-el és szintetizált TiO_2 -al bevont membránok tulajdonságait és a festék eltávolítási hatékonyságot vizsgáltuk a heterogén fotokatalízissel kombinált membránszűrés során, illetve elvégeztük a kísérleteket UV fény alkalmazása nélkül is. A membránfelület nedvesíthetőségét, illetve annak változását peremszög mérések segítségével követtük.

Kísérleti rész

Anyagok

Aeroxide P25 titanium dioxide (80% anatáz, 20% rutil) (EVONIK Industries, Németország). A membránszűrés során felhasznált Acid Red 1 (Synthesia, Spanyolország) desztillált vizes oldatának koncentrációja 15 mg/l volt.

Membrán módosítás

A 0,2 μm és 0,05 μm pórus méretű poliéter-szulfon membránokat (PES-MF és MP005 (NEW LOGIC Research INC, USA) TiO_2 P25 és szintetizált TiO_2 nanorészecskékkel (NP) vontunk be. A membránokon 50 ml, 0,4 g/l TiO_2 szuszpenziót szűrtünk át egy statikus cellában. A 0,1 MPa transzmembrán nyomást inert nitrogén gáz segítségével biztosítottuk. A membránokat használat előtt egy napig desztillált vízben előnedvesítettük.

Membránszűrés

A membránszűrés kísérleteket egy statikus kevertető cellában (Millipore, N°96) végeztük, amelyet egy kisnyomású higanygőz UV lámpával (Lightech, Hungary) építettünk egybe, biztosítva, hogy az UV fény megvilágítsa a fotokatalizátorral bevont membrán felületét. A membrán felülete 0.00342 m^2 , a szűrést szobahőmérsékleten. Előkezelésként a statikus cellában 60 percig UV fényrel világítottuk meg a membránokat.

Analitikai módszerek

A festék koncentrációját spektrofotometriás módszerrel határoztuk meg (Nanocolor® UV/Vis, Macherey-Nagel GmbH, Germany) a festék direkt fényelnyelése alapján $\lambda=532$ nm-en.

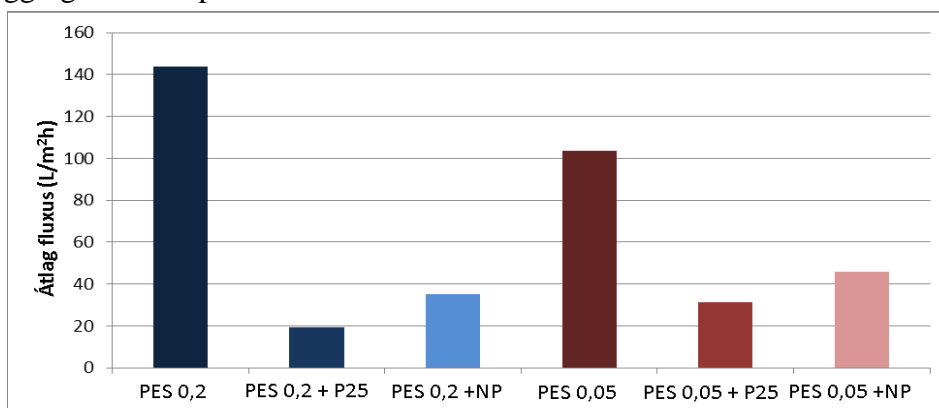
A tiszta és a bevont membránok felületének nedvesíthetőségét desztillált víz peremszög mérésével határoztuk meg (Dataphysics Contact Angle System OCA15Pro, Germany), 10 μl víz óvatos cseppentésével a membrán felületre.

Eredmények és értékelés

A membrán tulajdonságainak változása TiO_2 P25 és TiO_2 NP bevonat hatására

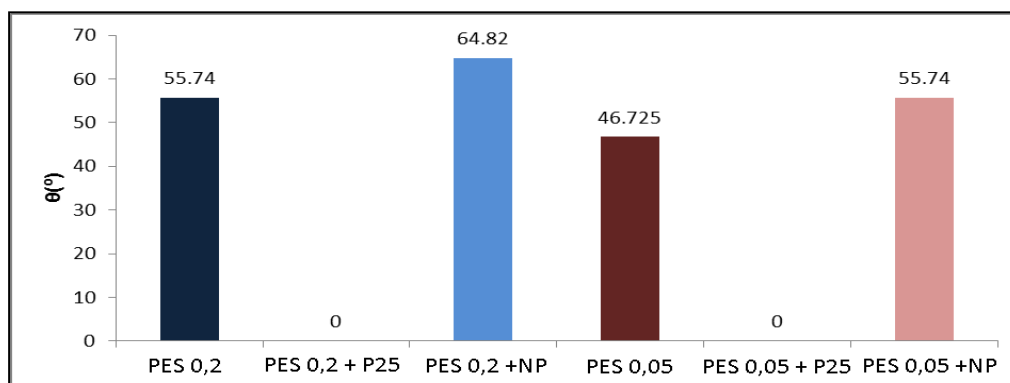
A kísérletek első sorozatában a tiszta 0,2 μm és 0,05 μm pórus méretű poliéter-szulfon membránok valamint a TiO_2 P25 és TiO_2 NP-vel borított membránok fluxus értékeit határoztuk meg. A bevont membránok fluxus értékei jelentősen alacsonyabbak voltak a tiszta membránok fluxus értékeihez képest (1. ábra), mivel a membrán felületén a fotokatalizátor réteget képez. A kereskedelemben kapható TiO_2 P25 elsődleges részecskemérete ~25 nm,

szuszpenzió formában azonban közel egy mikrométeres agglomerátumok alakulnak ki [7]. Hasonló aggregálódást tapasztaltunk a szintetizált TiO₂ NP esetén is.



1. ábra. A különböző bevonatok hatása az átlagolt vízfluxus értékekre

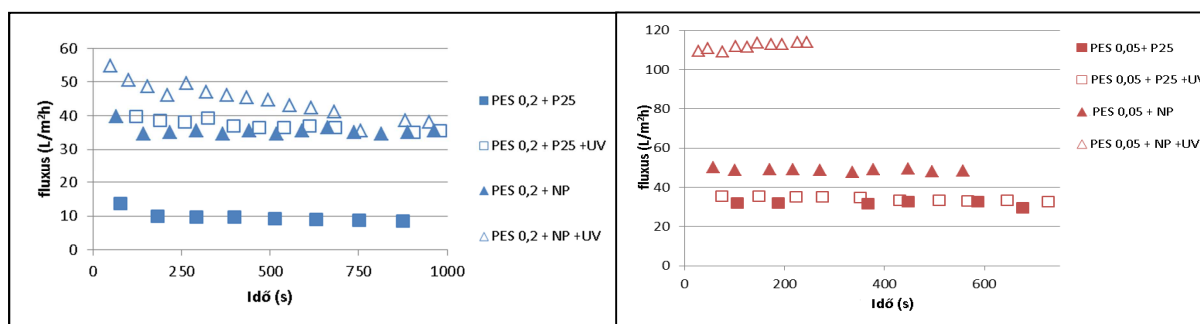
A peremszög mérések alapján elmondható, hogy a TiO₂ P25 egy rendkívül hidrophil réteget képezett a membrán felületén (a peremszög értéke 0), míg a TiO₂ NP-vel bevont membránok peremszögértékei magasabbak voltak a tiszta membránokhoz képest, azaz a felület így kevésbé hidrophil. (2. ábra). Érdekes, hogy a felület nedvesíthetősége nem mutatott összefüggést a mért fluxus értékekkel.



2. ábra. Tiszta, TiO₂ P25 és NP-vel bevont PES membrán felületek nedvesíthetőségei

AR 1 oldat mikroszűrése

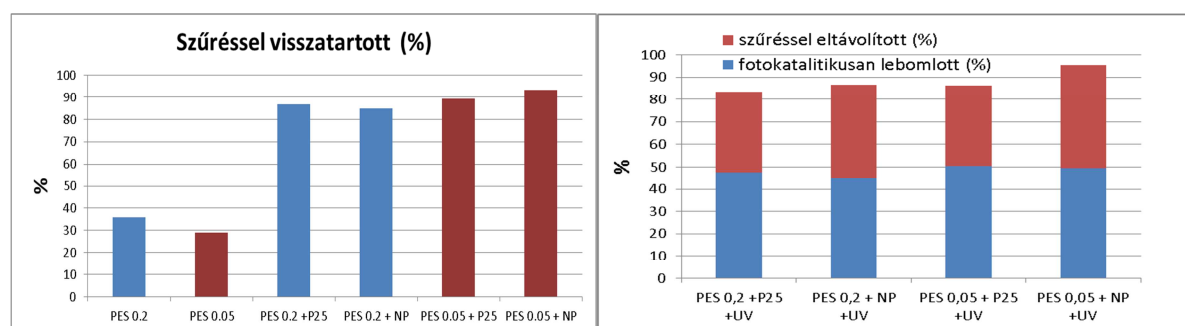
Az AR 1 festék oldatot szűrtük a két különböző fotokatalizátorral bevont két különböző membránnal, UV fény hiányában és jelenlétében is. A megvilágítás hatására a fluxus értékek minden esetben megnövekedtek. (3. ábra).



3. ábra. TiO₂ P25 és NP-vel bevont PES membránok festék oldat fluxusai

AR 1 mikroszűrése során a TiO₂ P25 és TiO₂ NP-el bevont membránok fotokatalitikus és eltávolítási hatékonyságai

A következő kísérletsorozatban a TiO₂ P25 és TiO₂ NP-vel borított membránokon AR1 festékkoldatot szűrtünk, és a membrán festék-eltávolítási és fotokatalitikus hatékonyságát vizsgáltuk (4. ábra). Annak érdekében, hogy megállapítsuk, hogy a festék mekkora hányada távolítható el szűréssel és mekkora a heterogén fotokatalízissal, a szűrést elvégeztük UV fényel megvilágított, illetve meg nem világított membránon is. Azt tapasztaltuk, hogy a pórusmérettől és a fotokatalizátortól függetlenül a bevont membránok nagyobb eltávolítási hatékonyságot mutattak a tiszta membránokhoz képest. A bevont membránok fotokatalitikus aktivitása hasonló volt: a festék koncentrációja kb. a felére csökkent; a membrán a szűrés során további 30-45%-ot tartott vissza. Minden esetben 80%-osnál nagyobb eltávolítás volt mérhető, a legjobb, >95% eltávolítási hatékonyságot a 0,05 µm-es, NP nanorészecskékkel bevont membránnal érték el.



4. ábra. Eltávolítási- és fotokatalitikus hatékonyság

Összefoglalás

Az AR1 festék mikroszűrését végeztük TiO₂ P25-el és TiO₂ NP-el bevont 0,05 µm és 0,2 µm pórus méretű PES membránok segítségével, annak érdekében, hogy meghatározzuk, hogy a bevonattal javítottuk-e a membrán tulajdonságait. A bevont membránok fluxus értékei jelentősen kisebbek voltak a tiszta membránokéhoz képest, ugyanis a fotokatalizátor részecskék egy réteget képeztek a membrán felületén. Peremszög mérések alapján a TiO₂ P25 rendkívül hidrophil réteget képezett a membrán felületén, míg a TiO₂ NP-vel bevont membrán felülete kevésbé volt hidrophil, mint a sima membrán felülete. Eredményeink bizonyítják, hogy a fotokatalizátorral bevont membránok számottevő fotokatalitikus aktivitással rendelkeznek, ami lehetővé teszi a további hasznosíthatóságuk vizsgálatát.

Köszönetnyilvánítás

A munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők szintén hálásak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által biztosított anyagi támogatásért (NKFI témaszám K112096 és K105021). A TiO₂ NP fotokatalizátor előállításáért köszönetet mondunk Kukovecz Ákosnak és Pap Ibolya Zitának.

Irodalomjegyzék

- [1] J. F. Li, Z. L. Xu, H. Yang, L. Y. Yu, M. Liu, Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane, *Applied Surface Science*, 255 (9), 4725-4732 (2009).
- [2] R. Bergamasco, F. V. Silva, F. S. Arakawa, N. U. Yamaguchi, M. H. M. Reis, C. J. Tavares, M. T. P. S. Amorim, C. R. G. Tavares, Drinking water treatment in a gravimetric flow system with TiO₂coated membranes, 174 (1), 102–109 (2011).

- [3] V. Vatanpour, S. S. Maadaeni, R. A. Khataee, E. Salehi, S. Zinadini, A. H. Monfared, TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance, *Desalination*, 292, 19-29 (2012).
- [4] A. Razmjoua, J. Mansouri, V. Chen, The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 378 (1-2), 73-84 (2011).
- [5] Cs. Földvary, L. Wojnarovits, The effect of high-energy radiation on aqueous solution of Acid Red 1 textile dye, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1485–1488 (2007).
- [6] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95, 69-96 (1995).
- [7] K. Mogyorosi, N. Balazs, D.F. Sranko, E. Tombacz, I. Dekany, A. Oszko, P. Sipos, A. Dombi, The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. Part 3: The importance of surface quality, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 577–585 (2010).