



Badania skuteczności usuwania mykoestrogenów z roztworów wodnych w zintegrowanym procesie sorpcja-rozkład fotokatalityczny-nanofiltracja

Mariusz Dudziak
Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wstęp

W nowoczesnych układach oczyszczania wody coraz częściej znajdują zastosowanie reaktory wielofunkcyjne [1], a do usuwania substancji organicznych z wody wykorzystuje się ciśnieniowe procesy membranowe wchodzące w skład tzw. procesów zintegrowanych [2–4]. W badaniach wstępnych określono, że istnieje możliwość skutecznego usuwania mykoestrogenów z roztworów wodnych w jednostkowych procesach oczyszczania wody tj. sorpcja na węglu aktywnym [5], utlenianie fotokatalityczne [6, 7] i nanofiltracja [8].

Celem niniejszej pracy była ocena zintegrowanego procesu oczyszczania wody, łączącego sorpcję z fotokatalizą i nanofiltracją. Miało to za zadanie zmniejszenie ograniczeń tych procesów realizowanych oddzielnie. W przypadku sorpcji jest to konieczność stosowania dużych dawek węgla aktywnego i długiego czasu kontaktu [5], a w przypadku fotokatalizy dużych dawek katalizatora i długiego czasu naświetlania [6]. Fotokataliza stwarza również niebezpieczeństwo pojawienia się w wodzie związków organicznych o mniejszej masie cząsteczkowej niż występujące w wodzie surowej, co może zmniejszyć skuteczność procesu oczyszczania [7]. Z kolei, w nanofiltracji obserwowana jest mała wydajność membran spowodowana występowaniem zjawiska foulingu [8–12]. Skuteczność procesu zintegrowanego oceniona została na podstawie stopnia usunięcia wybranych związków z grupy mykoestrogenów z wody. Badano również wydajność hydrauliczną membran.

2. Materiały i metodyka badań

W badaniach zastosowano roztwór wody modelowej sporządzony na bazie wody wodociągowej z dodatkiem kwasów humusowych oraz wodę powierzchniową (tabela 1). Do obu badanych próbek wody dodano zearalenon (ZON) i α -zearalenol (α -Zol) w ilości 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wzorce kwasów humusowych, zearalenonu i α -zearalenolu pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Wysokocząsteczkowe substancje organiczne (kwas humusowy) oznaczano w wodzie poprzez pomiar absorbancji w nadfiolecie ($\lambda=254$ nm) z użyciem spektrometru UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG, a substancje nieorganiczne poprzez pomiar przewodności właściwej wody przy pomocy laboratoryjnego miernika wieloparametrowego inoLab[®] 740 firmy WTW. Z kolei mykoestrogeny oznaczano metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz analizy chromatografii cieczowej (HPLC). Szczegóły metody podano w pracy [7].

Tabela 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna roztworów wodnych

Table 1. Physicochemical characteristics of the model solutions

Parametr	Woda wodociągowa + kwasy humusowe	Woda powierzchniowa
Odczyn (pH)	7,0	7,0
Absorbancja w UV ₂₅₄ [1/cm]	0,170	0,117
Przewodność wł. [mS/cm]	1,112	1,299

Proces sorpcji na pylistym węglu aktywnym (CWZ-30 firmy Gryfskand, dawka od 5 do 20 mg/dm^3) prowadzono łącznie z fotokatalizą (dwutlenek tytanu P25 firmy Degussa, dawka 100 mg/dm^3) w temperaturze 20°C w reaktorze firmy Heraeus z średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W (czas naświetlania 5 min). W celu porównania, proces fotokatalizy prowadzono również bez dodatku węgla aktywnego. Warunki te zostały dobrane na podstawie wyników badań przedstawionych w pracach [5–7]. Przed nanofiltracją roztwory przesączono przez filtr 0,45 μm wykonany z octanu celulozy firmy Millipore, w celu odseparowania cząstek węgla aktywnego i katalizatora. W badaniach zastosowano komercyjną membranę nanofiltracyjną NF-270 firmy Dow Film-

tec (USA) o symbolu producenta NF-270 i granicznej masie molowej 200 Da (tabela 2). Filtrację prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa w stalowej celi membranowej (objętość 350 cm³, powierzchnia aktywna membrany 38,5 cm²) umożliwiającej prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej dead-end. Nanofiltrację badano również jako proces pojedynczy i zintegrowany fotokataliza-nanofiltracja, który był prowadzony bez dodatku węgla aktywnego (próba porównawcza).

Tabela 2. Charakterystyka membrany NF-270

Table 2. Characteristics of the NF-270 membrane

Membrana	Graniczna masa molowa [Da]	J_w^* [m ³ /m ² ·s]	Usunięcie MgSO ₄ [%]
NF-270	200	$70,6 \cdot 10^{-6}$	96

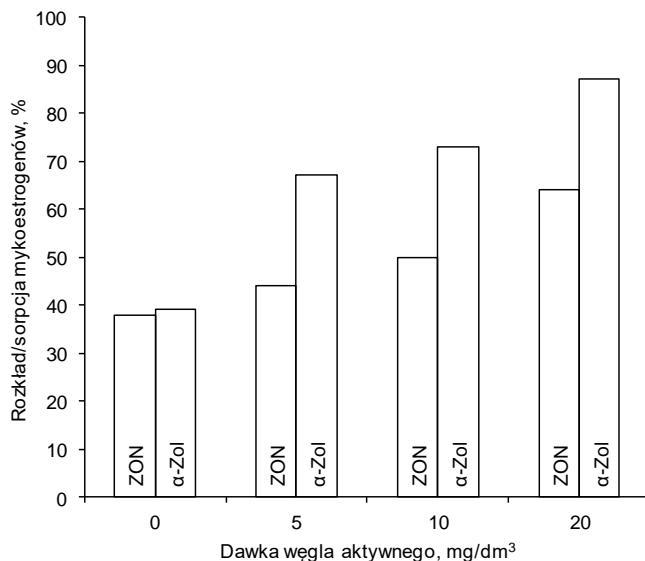
* *objętościowy strumień wody zdejonizowanej, wyznaczony podczas wpracowania membrany przy ciśnieniu transmembranowym 2,0 MPa z zależności $J_w = V/F \cdot t$ (V – objętość [m³]; F – powierzchnia membrany [m²]; t – czas filtracji [s])*

Badania określające skuteczność usuwania mykoestrogenów w zintegrowanym procesie sorpcja-fotokataliza-nanofiltracja polegały na oczyszczaniu wody w łącznym procesie sorpcji i fotokatalizy, a następnie separacji cząstek węgla aktywnego i katalizatora, po których wodę poddawano procesowi nanofiltracji.

3. Wyniki i dyskusja

Skuteczność usuwania mykoestrogenów w procesie fotokatalizy z zastosowaniem wybranych warunków procesowych (dawka katalizatora i czas naświetlania odpowiednio 100 mg/dm³ i 5 min) nie przekraczała 39% (rys. 1). Nie zaobserwowano również znacznych różnic pomiędzy usunięciem poszczególnych mikrozanieczyszczeń. Wzrost stopnia usunięcia mykoestrogenów uzyskano, gdy proces fotokatalizy połączono z sorpcją na węglu aktywny. Na obserwowaną zależność miała wyraźnie wpływ dawka węgla aktywnego (rys. 1). Dla największej z zastosowanych dawek PWA 20 mg/dm³ usunięcie mykoestrogenów przekraczało 64%, przy czym większy stopień eliminacji obserwowano dla α -zearalenonu niż dla zearalenonu. Po odseparowaniu cząstek węgla ak-

tywnego i katalizatora, próbki wody poddano dalszemu oczyszczaniu w procesie nanofiltracji.

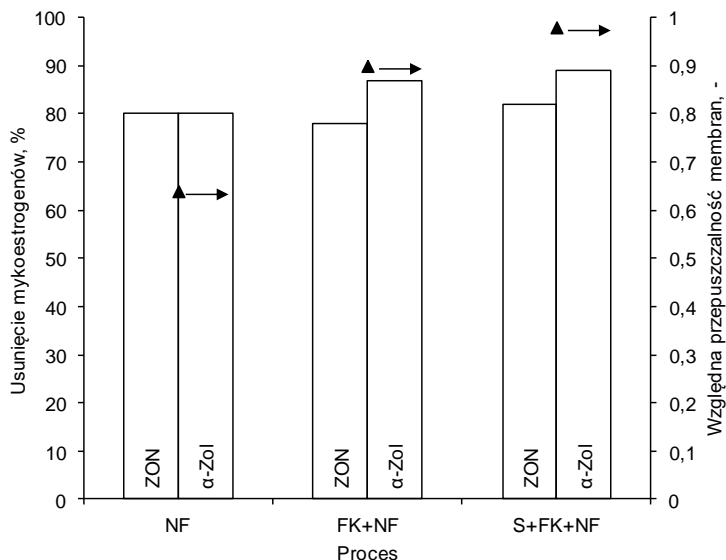


Rys. 1. Skuteczność usuwania mykoestrogenów w procesie fotokatalizy bez i z dodatkiem węgla aktywnego

Fig. 1. Efficiency of mycoestrogens removal in photocatalysis without and with activated carbon

Proces nanofiltracji umożliwia skuteczne doczyszczanie wody z badanych mikrozanieczyszczeń (rys. 2). Skuteczność usunięcia mykoestrogenów w zintegrowanym procesie sorpcja-utleniania fotokatalitycznej-nanofiltracji przekraczało 82% i było znacznie większe niż w pojedynczym procesie fotokatalizy prowadzonym bez jak i z dodatkiem węgla aktywnego (rys. 1). Porównując nanofiltrację realizowaną jako proces pojedynczy i w zintegrowanym procesie utlenianie fotokatalitycznej-nanofiltracji (bez dodatku węgla aktywnego) określono, że skuteczność usuwania mykoestrogenów w obu przypadkach jest zbliżona. Wyraźne różnice obserwuje się jednak we właściwościach transportowych membran (rys. 2). Względna przepuszczalność membran (iloraz strumienia permeatu wyznaczonego podczas filtracji wody modelowej i zdejonizowanej J_v/J_w) wyraźnie zależy od rodzaju zastosowanego procesu. Najmniejszą wartość tego parametru obserwowano podczas pojedynczego

procesu nanofiltracji, a największą w procesie zintegrowanym sorpcja-utleniania fotokatalityczne-nanofiltracja.



Rys. 2. Skuteczność nanofiltracji realizowanej jako proces pojedynczy oraz w ramach procesu zintegrowanego

Fig. 2. Efficiency of nanofiltration performed as a unit process or a part of integrated process

W końcowym etapie pracy oczyszczaniu w zintegrowanym procesie sorpcja-utlenianie fotokatalityczne-nanofiltracja poddano wodę powierzchniową (tabela 3). Uzyskane wyniki porównano do skuteczności procesu zintegrowanego realizowanego bez dodatku węgla aktywnego.

Usunięcie mykoestrogenów w procesie zintegrowanym sorpcja-utlenianie fotokatalityczne-nanofiltracja przekraczało 97% i było większe niż obserwowane podczas realizacji tego procesu bez dodatku węgla aktywnego. Podobną zależność uzyskano w przypadku wysokocząsteczkowych związków organicznych, których zawartość określono poprzez pomiar absorbancji w nadfiolecie. Włączenie nanofiltracji do procesu oczyszczania umożliwia również obniżenie stężenia substancji nieorganicznych w wodzie (określono poprzez pomiar przewodności wł.). Zaproponowany w ramach pracy proces zintegrowany był również korzystniejszy pod względem wydajności hydraulicznej membrany.

Tabela 3. Skuteczność oczyszczania wody powierzchniowej
Table 3. Efficiency of surface water treatment

Zmniejszenie wartości wskaźnika/parametr	Proces zintegrowany	
	fotokataliza -nanofiltracja (100 mg TiO ₂ /dm ³ , 5 min)	sorpcja-fotokataliza -nanofiltracja (20 mg PWA/dm ³ , 100 mg TiO ₂ /dm ³ , 5 min)
ZON [%]	89,6	97,1
α-Zol [%]	89,0	99,3
Absorbancja w UV [%]	94,9	100
Przewodność wł. [%]	45,5	46,0
Względna przepuszczalność membran [-]	0,94	1,00

Połączenie procesu sorpcji i fotokatalicznego utleniania stanowi nowe spojrzenie na możliwość usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych, co jest współcześnie przedmiotem intensywnych badań [13, 14]. Powyższe rozwiązanie może zarówno zwiększyć skuteczność usuwania małych cząsteczkowych związków organicznych, jak również obniżyć intensywność niekorzystnych zjawisk obserwowanych podczas realizacji tych procesów w pojedynczych układach oczyszczania wody m.in. powstawanie ubocznych produktów utleniania [13].

4. Wnioski

W pracy wykazano wysoką skuteczność zintegrowanego procesu oczyszczania wody sorpcja-rozkład fotokatalityczny-nanofiltracja pod kątem usuwania mykoestrogenów. Usunięcie mykoestrogenów w procesie zintegrowanym (woda modelowa) przekraczało 82% i było znacznie większe niż w pojedynczym procesie fotokatalizy prowadzonym bez jak i z dodatkiem węgla aktywnego. Określono również, że dodatek węgla aktywnego do procesu oczyszczania ma wyraźny wpływ na poprawę wydajności hydraulicznej membrany. Względna przepuszczalność membran była wyższa, gdy przed nanofiltracją zastosowano łącznie sorpcję i fotokatalizę. Z kolei włączenie nanofiltracji do procesu oczyszczania umożliwia kompletne usunięcie z wody powierzchniowej wysokocząsteczkowych związków organicznych jak i obniżenie stężenia związków nieorganicznych.

Literatura

1. **Adamski W., Majewska-Nowak K.:** *Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody.* Ochrona Środowiska. Nr 1 Tom 32, 3–8 (2010).
2. **Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A.:** *Water treatment in integrated process using ceramic membrane.* Polish Journal of Environmental Studies. Nr 4 Tom 19, 731–737 (2010).
3. **Lee K.-W., Choo K.-H., Choi S.-J., Yamamoto K.:** *Development of an integrated iron oxide adsorption/membrane separation system for water treatment.* Water Science and Technology: Water Supply. Nr 5–6 Tom 2, 293–300 (2002).
4. **Glucina K., Alvarez A., Laine J.M.:** *Assessment of an integrated membrane system for surface water treatment.* Desalination. Nr 1–3 Tom 132, 73–82 (2010).
5. **Dudziak M.:** *Usuwanie mykoestrogenów w procesie koagulacji, sorpcji i nanofiltracji – procesy pojedyncze i układy zintegrowane.* Nauka Przyroda Technologie. Nr 4 Tom 5, 1–7 (2011).
6. **Dudziak M.:** *Fotokatalityczne utlenianie zearalenonu oraz wysokocząsteczkowych substancji organicznych w roztworach wodnych.* Instal. Nr 5, 24–26 (2011).
7. **Dudziak M.:** *Usuwanie mykoestrogenów z roztworów wodnych w zintegrowanym procesie fotokataliza-mikrofiltracja-nanofiltracja.* Ochrona Środowiska. Nr 1 Tom 34, 29–32 (2012).
8. **Dudziak M.:** *Rejection of mycoestrogens in nanofiltration – the impact of solute, membrane properties and operating system.* Environmental Protection Engineering. Nr 2 Tom 38, 5–17 (2012).
9. **Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A., Majewska-Nowak K., Kawiecka-Skowron J.:** *Usuwanie substancji organicznych z roztworów wodnych z wykorzystaniem ceramicznych membran ultrafiltracyjnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 12, 467–478 (2011).
10. **Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A.:** *MIEX[®]DOC process as a useful water pretreatment method prior to filtration on ceramic membranes.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 595–605 (2009).
11. **Kabsch-Korbutowicz M.:** *Ultrafiltration as a method of natural organic matter separation from water* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 17–27 (2008).

12. **Dudziak M., Bodzek M.:** *A study of selected phytoestrogens retention by reverse osmosis and nanofiltration membranes - the role of fouling and scaling.* Chemical Papers Nr 2 Tom 64, 139–146 (2010).
13. **Lim T.-T., Yap P.-S., Srinivasan M., Anthony G.:** *TiO₂/AC composites for synergistic adsorption - photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Nr 13 Tom 41, 1173–1230 (2011).
14. **Li W., Liu S.:** *Bifunctional activated carbon with dual photocatalysis and adsorption capabilities for efficient phenol removal.* Adsorption. Nr 2 Tom 18, 67–74 (2012).

The Study on the Effectiveness of the Mycoestrogens Removal from Water via Integrated Sorption-Photocatalysis-Nanofiltration System

Abstract

The efficiency of mycoestrogens removal by means of integrated sorption-photocatalysis-nanofiltration system was evaluated. The hydraulic capacity of membranes was also investigated. The simulated solution based on tap water with the addition of humic acids as well as surface water were treated. Zearalenone and α -zearalenol were added to both treated waters in the amount of 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. The sorption process with the use of powdered activated carbon was carried out simultaneously with photocatalysis in the medium-pressure reactor equipped with immersed lamp (the time of the treatment was established at 5 min). Next, after separation of carbon and photocatalyst particles the water was treated via nanofiltration. The obtained results were compared with ones derived for single stage treatments (i.e. photocatalysis, nanofiltration) and integrated systems of photocatalysis-nanofiltration and sorption-photocatalysis. The removal rate of mycoestrogens exceeded 82% (simulated water) for 3-stage integrated system and was much higher than for photocatalysis performed as a single stage and integrated with sorption. It was also found that the addition of activated carbon improved the hydraulic capacity of membranes. The relative permeability of nanofiltration membranes was higher for the system with photocatalysis enhanced with sorption. Additionally, the polishing of water via nanofiltration enabled the total removal of high-molecular weight organic compounds (UV absorbance values) as well as the decrease of inorganic compounds concentration (conductivity measurements).