

MARIUSZ DUDZIAK*

USUWANIE MIKROZANIECZYSZCZEŃ ESTROGENICZNYCH W PROCESIE FOTOKATALIZY WSPOMAGANYM SORPCJĄ I NANOFILTRACJĄ

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań związanych z opracowaniem skutecznej metody oczyszczania wody zawierającej mikrozanieczyszczenia estrogeniczne. Prace prowadzono z wykorzystaniem procesu fotokatalizy wspomaganego sorpcją i nanofiltracją. Określono efektywność usuwania 17 β -estradiolu (naturalny związek estrogeniczny) i bisfenolu A (związek estrogeniczny o pochodzeniu antropogenicznym) w badanym procesie.

Słowa kluczowe: usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych, oczyszczanie wody

WPROWADZENIE

Wśród procesów zaawansowanego utleniania wymieniana jest fotokataliza heterogenna z wykorzystaniem przede wszystkim metody UV-TiO₂, w której katalizator stosowany jest w formie zawiesiny. W procesie tym wykorzystuje się zjawisko aktywacji promieniami UV katalizatora TiO₂ prowadzące do powstawania rodników hydroksylowych, które umożliwiają utlenianie związków organicznych [Kowal i Świdorska-Bróz 2009]. Fotokataliza jest obecnie interesującą alternatywą dla konwencjonalnych metod uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, w tym także w aspekcie eliminacji mikrozanieczyszczeń [Dudziak 2012, Herrman 2005, Mozia i Morawski 2012].

Z uwagi na fakt, że podczas prowadzenia fotokatalizy istnieje potrzeba odseparowania cząstek katalizatora proces ten łączy się z niskociśnieniowymi technikami membranowymi, takimi jak mikrofiltracja i ultrafiltracja [Ho i in. 2010 i Patsios i in. 2013]. Wadą tego rozwiązania jest możliwość przechodzenia przez membranę małych cząstek organicznych (produktów utleniania), które obniżają skuteczność procesu [Dudziak 2013]. Wymienione

* Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych

powyżej techniki membranowe nie gwarantują również usunięcia z wody mikrozanieczyszczeń, które nie zawsze są całkowicie usuwane podczas procesu fotokatalizy.

Celem przedstawionych badań była ocena zintegrowanego procesu oczyszczania wody zawierającej mikrozanieczyszczenia estrogeniczne, w którym fotokataliza była wspomagana sorpcją i nanofiltracją.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach zastosowano roztwór modelowy sporządzony na bazie wody zdejonizowanej oraz wody wodociągowej bez i z dodatkiem kwasów humusowych (KH). Kwasy humusowe stosowano w celu modelowania wielkocząsteczkowych substancji organicznych występujących w wodach powierzchniowych. Do badanych próbek dodano 17 β -estradiol (E2) będący naturalnym związkiem estrogenicznym i bisfenol A (BPA) – związek estrogeniczny o pochodzeniu antropogenicznym w ilości 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Charakterystykę fizyczno-chemiczną badanych wód przedstawiono w tabeli 1. Wzorce kwasów humusowych, 17 β -estradiolu i bisfenolu A pochodziły z firmy Sigma-Aldrich.

Tab. 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych wód

Tab. 1. Physicochemical characteristics of the waters

Rodzaj wody Type of water	pH	Przewodność właściwa, Specific conductivity, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Absorbancja, Absorbance (UV=254 nm), $1\cdot\text{cm}^{-1}$
Woda zdejonizowana Deionized water	7,0	5,180	0,000
Woda wodociągowa Tap water		1064	0,004
Woda wodociągowa + 15 mgKH/dm ³ Tap water + 15 mgHA/dm ³		1122	0,170

KH - kwasy humusowe, HA - humic acid

Wielkocząsteczkowe substancje organiczne 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 mikrozanieczyszczenia oznaczano metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz analizy chromatografii cieczowej (HPLC). Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki Supelclean[™] ENVI-18 (objętość 6 cm³, faza stała 1,0 g) firmy Supelco. Złoże kolumnienki przed ekstrakcją

kondycjonowano metanolem (5 cm³) i acetonitrylem (5 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielone związki odmywano 1 cm³ mieszaniny składającej się z acetonitrylu i metanolu w proporcjach 60:40 (v/v). Analizę jakościowo-ilościową mikrozanieczyszczeń w ekstrakcie przeprowadzono przy użyciu HPLC z detektorem UV ($\lambda=235$ nm). Zastosowano kolumnę Hypersil Gold C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μ m firmy Polygen. Jako fazę ruchomą zastosowano acetonitryl firmy POCH.

Proces sorpcji na pylistym węglu aktywnym (CWZ-30 firmy Gryfskand, dawka 1 mg/dm³) prowadzono łącznie z fotokatalizą (dwutlenek tytanu P25 firmy Degussa, dawka 100 mgTiO₂/dm³) w temperaturze 20°C w reaktorze Heraeus z średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W (czas naświetlania 5 min). W celu porównania uzyskanych wyników badań proces fotokatalizy prowadzono również bez dodatku węgla aktywnego. W celu odseparowania cząstek węgla aktywnego i katalizatora przed nanofiltracją roztwory przesączono przez filtr 0,45 μ m wykonany z octanu celulozy firmy Millipore. W badaniach zastosowano komercyjną membranę nanofiltracyjną NF-270 firmy Dow Filmtec (USA) o granicznej masie molowej 200 Da (tabela 2). Filtrację prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa w stalowej celi membranowej (objętość zbiornika 350 cm³, powierzchnia aktywna membrany 38,5 cm²) umożliwiającej prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej (z ang. dead-end).

Tab. 2. Charakterystyka membrany NF-270

Tab. 2. Characteristics of the NF-270 membrane

Membrana Membrane	Graniczna masa molowa, Molecular weight cut-off, Da	J_v^* , m ³ /m ² s	Usunięcie, Removal MgSO ₄ , %
NF-270	200	$70,6 \cdot 10^{-6}$	96

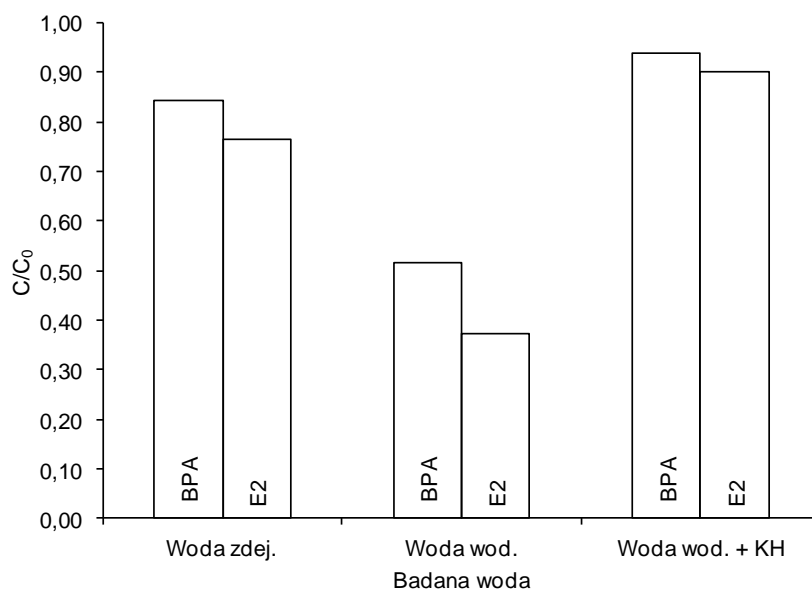
*objętościowy strumień permeatu dla wody zdejonizowanej wyznaczony przy ciśnieniu transmembranowym 2,0 MPa z zależności $J_v = V/F \cdot t$ (V - objętość [m³]; F - powierzchnia membrany [m²]; t - czas filtracji [s])

*volumetric permeate flux for deionized water obtained at a transmembrane pressure 2.0 MPa: $J_v = V/F \cdot t$ (V - volume [m³]; F - membrane surface [m²]; t - filtration time [s])

Badania określające skuteczność usuwania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych 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 czym wodę poddawano nanofiltracji. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych podczas procesu fotokatalizy dla badanych wód określona została poprzez iloraz stężenia związku po utlenianiu (C) i jego stężenia początkowego (C₀).

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Utlenianie fotokatalityczne związków prowadzone w roztworze wody zdejonizowanej potraktowano jako próbę porównawczą. Największe usunięcie mikrozanieczyszczeń obserwowano w przypadku fotokatalizy wody wodociągowej charakteryzującej się zanieczyszczeniem głównie przez substancje nieorganiczne (określone poprzez pomiar przewodności wł.). Z kolei dodanie do wody wodociągowej kwasów humusowych spowodowało obniżenie efektywności procesu fotokatalizy. Na podstawie tych wyników można sądzić, że obecność w wodzie substancji nieorganicznych wspomaga proces utleniania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych. Natomiast kwasy humusowe wywołują efekt odwrotny. Może to być powodowane wzrostem mętności oczyszczanej wody ograniczającej dostęp promieniowania UV. Zaobserwowano również, że usunięcie 17 β -estradiolu było większe niż obserwowane dla bisfenolu A.



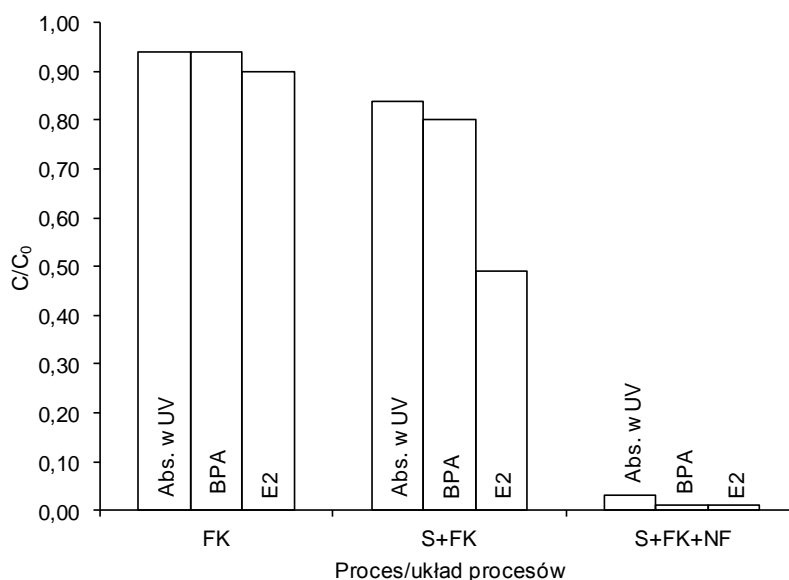
Rys. 1. Wpływ składu wody na efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych podczas fotokatalizy

Fig. 1. The influence of water composition on the effectiveness of estrogenic micropollutants removal during photocatalysis

Wzrost stopnia usuwania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych uzyskano dzięki kombinacji procesu fotokatalizy i sorpcji na węglu aktywnym (rys. 2).

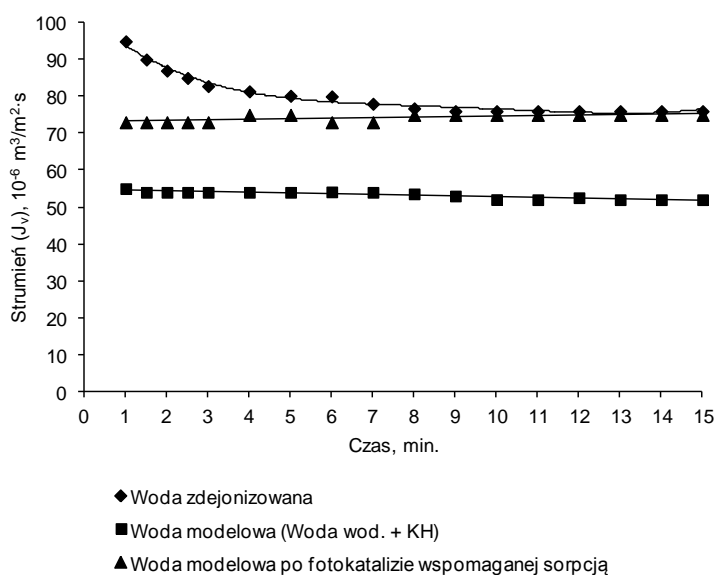
Obserwowany efekt w prosty sposób można wytłumaczyć zjawiskiem adsorpcji małych cząstek organicznych na cząstkach węgla aktywnego dodanego do układu oczyszczania. Jednakże w pracy [Li i Liu 2012] wykazano, że obecność węgla aktywnego ma również wpływ na przebieg samego procesu fotokatalizy. Zgodnie z mechanizmem proponowanym przez autorów pracy cząstki katalizatora TiO_2 adsorbują się na rozwiniętej powierzchni właściwej węgla aktywnego (co potwierdzono wykonując zdjęcia z użyciem mikroskopu sił elektronowych) i podobnie zachowują się cząsteczki związku organicznego. Następnie dochodzi do reakcji utleniania, która przebiega szybciej na powierzchni węgla aktywnego, niż na powierzchni katalizatora (układ bez dodatku węgla aktywnego). Również autorzy pracy [Xue in. 2011] potwierdzili to zjawisko w przypadku fotokatalizy wielkocząsteczkowych związków organicznych (kwasy humusowe).

Zwiększenie skuteczności usuwania badanych zanieczyszczeń umożliwił proces nanofiltracji (rys. 2). W tym przypadku uzyskano bardzo duże obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń jak i wielkocząsteczkowych substancji organicznych (określone poprzez pomiar absorpcji w UV).



Rys. 2. Usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w zintegrowanym procesie
Fig. 2. The removal of estrogenic micropollutants in the integrated process

Na rysunku 3 porównano wydajność membrany podczas oczyszczania wody modelowej (woda wodociągowa z dodatkiem kwasów humusowych) bez i z wstępnym procesem fotokatalizy wspomaganym sorpcją na węglu aktywnym. Jako próbę odniesienia potraktowano filtrację wody zdejonizowanej. Strumień permeatu był wyższy w przypadku procesu zintegrowanego, niż w bezpośredniej nanofiltracji wody modelowej. Wynika to z faktu, że wstępne oczyszczanie wody przed procesem membranowym ma zasadniczy wpływ na intensywność zjawisk niekorzystnych towarzyszących filtracji. Jest to m.in. akumulacja kwasów humusowych na powierzchni membrany wywołująca zjawisko foulingu zachodzące przy współdziałaniu polaryzacji stężeniowej [Dudziak 2013].



Rys. 3. Wpływ rodzaju metody oczyszczania wody na wydajność membrany
 Fig. 3. The impact of water treatment method on the membrane capacity

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy wykazano wysoką skuteczność zintegrowanego procesu oczyszczania wody sorpcja-fotokataliza-nanofiltracja pod kątem usuwania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych. Skuteczność usuwania małowcząsteczkowych związków organicznych w tym procesie była znacznie większa niż podczas samej fotokatalizy. Stwierdzono również, że włączenie procesu sorpcji na węglu ak-

tywnym do układu technologicznego ma wyraźny wpływ zarówno na poprawę usunięcia mikrozanieczyszczeń jak i wydajność hydrauliczną membrany. Z kolei włączenie nanofiltracji do procesu oczyszczania wody umożliwia obniżenie stężenia wielkocząsteczkowych substancji organicznych oraz mikrozanieczyszczeń, które nie zostały całkowicie usunięte podczas fotokatalizy prowadzonej bez i z dodatkiem węgla aktywnego.

LITERATURA

1. DUDZIAK, M.; 2012. Usuwanie mykoestrogenów z roztworów wodnych w zintegrowanym procesie fotokataliza-mikrofiltracja-nanofiltracja. *Ochrona Środowiska*, 34, 29-32.
2. DUDZIAK, M.; 2013. Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi. *Wyd. Politechniki Śląskiej*; ss. 143.
3. HERRMAN, J.-M.; 2005. Heterogenous photocatalysis: state of art and present applications. *Topics in Catalysis*, 34, 49-65.
4. HO, D.P., VIGNESWARAN, S., NGO, H.H.; 2010. Integration of photocatalysis and microfiltration in removing effluent organic matter from treated sewage effluent. *Separation Science and Technology*, 45, 155-162.
5. KOWAL, A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ, M.; 2009. *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. *Wyd. Naukowe PWN*; ss. 802.
6. LI, W., LIU, S.; 2012. Bifunctional activated carbon with dual photocatalysis and adsorption capabilities for efficient phenol removal. *Adsorption*, 18, 67-74.
7. MOZIA, S., MORAWSKI, A.W.; 2012. The performance of a hybrid photocatalysis-MD system for the treatment of tap water contaminated with ibuprofen. *Catalysis Today*, 193, 213-220.
8. PATSIOS, S.I., SARASIDIS, V.C., KARABELAS, A.J.; 2013. A hybrid photocatalysis-ultrafiltration continuous process for humic acids degradation. *Separation and Purification Technology*, 104, 333-341.
9. XUE, G., LIU, H., CHEN, Q., HILLS, C., TYRER, M., INNOCENT, F.; 2011. Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO₂/activated carbon composites. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 765-772.

**THE REMOVAL OF ESTROGENIC MICROPOLLUTANTS
BY MEANS OF PHOTOCATALYSIS PROCESS ENHANCED
WITH SORPTION AND NANOFILTRATION**

S u m m a r y

The paper discusses results of studies on the development of the effective method of treatment of water contaminates with estrogenic micropollutants. Photocatalysis enhanced with sorption and nanofiltration was used. The effectiveness of 17 β -estradiol (natural estrogenic compound) and bisphenol A (anthropogenic estrogenic compound) removal was evaluated.

Key words: removal of estrogenic micropollutants, water treatment