

Jolanta BOHDZIEWICZ¹, Gabriela KAMIŃSKA¹ i Klaudiusz GRÜBEL²

USUWANIE MIKROZANIECZYSZCZEŃ O ESTROGENICZNEJ AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ W PROCESIE NANOFILTRACJI

REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS BY MEANS OF NANOFILTRATION

Abstrakt: Celem niniejszej pracy było zastosowanie procesu nanofiltracji do usuwania mikrozanieczyszczeń z rzeczywistych ścieków komunalnych oczyszczonych metodą osadu czynnego. Zastosowane membrany różniły się graniczną masą molową i polimerem, z jakiego je wytworzono. Filtrację membranową realizowano w ciśnieniowym urządzeniu przystosowanym do prowadzenia procesu w układzie filtracji jednokierunkowej (dead-end), na membranie o powierzchni czynnej 144 cm². W zależności od parametrów operacyjnych procesu (ciśnienie transmembranowe) i rodzaju polimeru membranotwórczego współczynniki retencji badanych związków kształtowały się w zakresie wartości 10-90%. W badaniach analizowano również wpływ zjawiska foulingu membran na zmianę ich właściwości powierzchniowych i charakteru kwasowo-zasadowego.

Słowa kluczowe: EDCs, nanofiltracja, fouling

Do grupy niebezpiecznych substancji aktywnych biologicznie należą substancje wykorzystywane w przemyśle: bisfenol A (BPA), oktylofenol (OP), nonylofenol (NP). Związki te zaliczane są do grupy substancji zakłócających prawidłowe działanie układu hormonalnego (ang. Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs). Nonylofenol i oktylofenol są uznane przez Parlament Europejski w Ramowej Dyrektywie Wodnej za substancje szczególnie niebezpieczne i priorytetowe dla środowiska wodnego. Specyfika toksycznego działania EDCs polega na zaburzeniu funkcjonowania układu hormonalnego, który w warunkach naturalnych reguluje pracę całego organizmu z pomocą bardzo niskich stężeń wydzielanych hormonów. Dlatego też już niewielkie ilości EDCs są w stanie naśladować działanie naturalnych hormonów i wywoływać niekorzystne zmiany w organizmie człowieka [1].

Badania monitorujące prowadzone na całym świecie potwierdziły ich obecność w środowisku w bardzo zróżnicowanych zakresach stężeń. Przykładowo, stężenie bisfenolu A w wodach powierzchniowych w Stanach Zjednoczonych było w zakresie 0,147-12 µg/dm³ [2, 3]. Dane przedstawione w pracy [4] wskazują na obecność OP (100 ng/dm³) i BPA (40 ng/dm³) w wodach powierzchniowych stanowiących źródło wody pitnej na Tajwanie. Ponadto uzdatnianie tej wody w konwencjonalnym systemie nie pozwoliło na ich całkowite usunięcie. Trwałemu zanieczyszczeniu ulegają również gleby i osady dennie. Z ostatnio opublikowanych danych wynika, że gleba pochodząca z terenów, na których gromadzono ścieki, zawierała znaczne ilości bisfenolu A (10-6970 ng/g) i oktylofenolu (10-1260 ng/g) [5].

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: gabriala.kaminska@polsl.pl

² Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 57, fax 33 827 91 01, email: kgrubel@ath.bielsko.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

Toksyczne oddziaływanie związków aktywnych biologicznie na mikroorganizmy osadu czynnego uniemożliwia ich całkowitą biodegradację lub prowadzi do powstania innych niebezpiecznych metabolitów [1]. Dlatego też aktualnym tematem jest wykorzystywanie technik pozwalających na skuteczną eliminację EDCs z oczyszczonych biologicznie ścieków.

Odpowiednim procesem do usuwania mikrozanieczyszczeń o charakterze organicznym jest nanofiltracja [6]. Dzięki zastosowaniu membran o zwartej strukturze możliwe jest zatrzymanie substancji o masie molowej w granicach 150-500 g/mol. Mechanizm separacji w procesie nanofiltracji jest często kombinacją efektu sitowego, mechanizmu rozpuszczania i dyfuzji czy też oddziaływań elektrostatycznych, dlatego też o skuteczności usuwania poszczególnych zanieczyszczeń decyduje szereg czynników związanych z warunkami prowadzenia procesu, właściwościami fizykochemicznymi separowanego związku i charakterystyką transportowo-separacyjną membrany [7]. Nie bez znaczenia jest również zjawisko foulingu, występujące w trakcie realizacji ciśnieniowych technik membranowych. Wpływa ono nie tylko na wydajność procesu, ale również na właściwości powierzchniowe membrany, przez co zmianie ulega jej charakterystyka transportowo-separacyjna [8].

Materiały i metodyka badań

Oczyszczaniu zostały poddane rzeczywiste ścieki komunalne po oczyszczeniu biologicznym, do których dodano wzorce bisfenolu A i nonylofenolu tak, by ich stężenie w ściekach kształtowało się na poziomie $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ścieki komunalne pochodziły z Gliwickiej Centralnej Oczyszczalni Ścieków. Pobrano je bezpośrednio ze zbiornika, w którym gromadzi się oczyszczone ścieki odprowadzane do środowiska wodnego.

Tabela 1

Charakterystyka membran nanofiltracyjnych

Table 1

Characteristic of nanofiltration membranes

Producent	GE OSMONICS	TriSep	GE OSMONICS	Nadir
Symbol	DK	TS40	CA	NP010
Materiał ¹⁾	Poliamidowa warstwa naskórkowa	Amidek polipiperazyny	Octan celulozy	PES (polieterosulfon)
Graniczna masa cząsteczkowa (MWCO) [Da] ¹⁾	150-300	200	150-300	1000
Stopień retencji NaCl [%] ²⁾	40	40-60	74	35
Stopień retencji MgSO ₄ [%] ²⁾	98	99	96	64
Kąt zwilżania [°] ³⁾	37	40	54	68

¹⁾ według danych producenta; ²⁾ badania własne: stężenie NaCl i MgSO₄ $1 \text{ g}/\text{dm}^3$, $\Delta P = 2 \text{ MPa}$; ³⁾ badania własne: pomiar kąta zwilżalności za pomocą goniometru

Proces ciśnieniowej filtracji membranowej realizowano w układzie aparaturowym wyposażonym w płytowo-ramowy moduł membranowy amerykańskiej firmy Osmonics typu SEPA CH-NP, zbiornik nadawy z układem chłodzącym, rotometr, pompę

wysokociśnieniową, manometry i zawory. Instalacja pracowała w układzie zamkniętym i umożliwiała prowadzenie procesu w systemie cross-flow, w którym retentat zwracano do zbiornika nadawy. W ciśnieniowej filtracji stosowano cztery komercyjne membrany nanofiltracyjne o powierzchni 144 cm². Szczegółową ich charakterystykę przedstawiono w tabeli 1. Przed każdą filtracją ścieków oraz po niej przez membranę była filtrowana woda dejonizowana w celu określenia względnego strumienia permeatu (α_v) i wody dejonizowanej (α_w). Skuteczność (R) usuwania BPA i NP określono na podstawie zmiany ich stężenia w strumieniach procesowych. Badane anality wydzielono ze ścieków metodą ekstrakcji do fazy stałej i oznaczono na chromatografie cieczowym. Obliczenia wykonano na podstawie zależności matematycznych przedstawionych w tabeli 2.

Tabela 2

Zależności matematyczne pozwalające na wyznaczenie właściwości transportowych i separacyjnych membran nanofiltracyjnych

Table 2

Equations to evaluate transport and separation properties of membranes

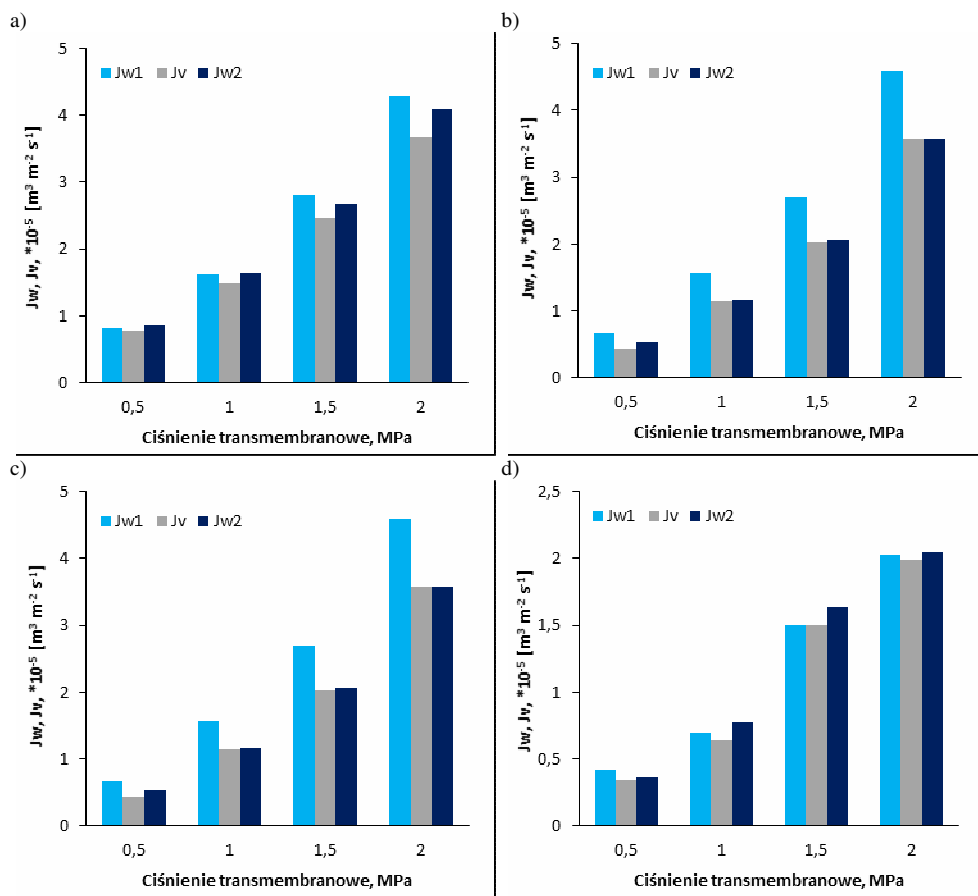
Właściwości	Parametr	Jednostka	Równanie
Transportowe	Objętościowy strumień permeatu	[m ³ /m ² ·s]	$J_v(J_w) = \frac{V}{F \cdot t}$
	Względny strumień permeatu α_v	[-]	$\alpha_v = \frac{J_v}{J_w1}$
	Względny strumień wody dejonizowanej α_w	[-]	$\alpha_w = \frac{J_w2}{J_w1}$
Separacyjne	Współczynnik retencji R	[%]	$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_n}\right) \cdot 100$

V - objętość [m³]; *F* - powierzchnia filtracyjna membrany [m²]; *t* - czas [s]; *C* - stężenie [μg/dm³] indeksy: *p* - permeat, *n* - nadawa;
J_v - objętościowy strumień permeatu [m³/m²·s]; *J_{w1}* - objętościowy strumień wody dejonizowanej [m³/m²·s];
J_{w2} - objętościowy strumień wody dejonizowanej po filtracji ścieków [m³/m²·s]

Wyniki badań

Wydajność procesu nanofiltracji

Na rysunku 1 przedstawiono objętościowy strumień wody dejonizowanej (J_w1), ścieków (J_v) oraz wody dejonizowanej po procesie oczyszczania ścieków (J_w2) w funkcji ciśnienia transmembranowego. Największą wydajnością charakteryzowały się membrany TS40 i NP010, najmniejszą membrana CA. Różnice w wydajności komercyjnych membran nanofiltracyjnych wynikały z rozbieżności w ich budowie strukturalnej i właściwościach powierzchniowych. Istotnymi czynnikami w tym przypadku są: struktura membrany, jej charakter hydrofobowo-hydrofilowy oraz grubość. Wysoka wydajność membrany NP010 wynikała z jej najbardziej otwartej struktury, o czym świadczy wartość granicznej masy molowej na poziomie 1000 Da. Oznacza to także, że membrana będzie zatrzymywać substancje o masie molowej nieprzekraczającej 1000 g/mol. Z kolei powodem wysokiego strumienia wody dejonizowanej membrany TS40 była jej grubość, najmniejsza spośród wszystkich badanych membran, oraz hydrofilowy charakter powierzchni.



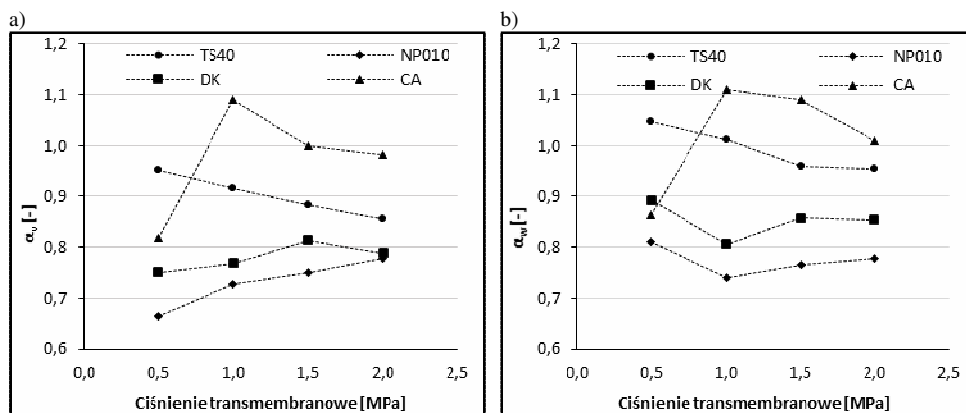
Rys. 1. Wydajność membran nanofiltracyjnych: a) TS40, b) NP010, c) DK, d) CA w trakcie filtracji wody dejonizowanej (J_{w1}), ścieków (J_v) i wody dejonizowanej po procesie (J_{w2}) w zależności od ciśnienia transmembranowego

Fig. 1. Deionized water, wastewater and deionized water after treatment fluxes versus transmembrane pressure for nanofiltration membranes: a) TS40, b) NP010, c) DK, d) CA

Jak wykazano na rysunku 1, strumień J_v i J_{w2} były mniejsze niż strumień wody dejonizowanej - J_{w1} w przypadku wszystkich membran. Największe różnice w analizowanych strumieniach zaobserwowano dla membrany NP010, a najmniejsze dla CA i TS40. Oznacza to, że powierzchnia membrany NP010 uległa największemu foulingowi. Świadczą o tym również wartości względnych strumieni wody dejonizowanej (α_w) i ścieków (α_v), które były najmniejsze dla membrany NP010. Niższe ich wartości wskazują na intensywniejsze pokrywanie powierzchni membrany warstwą zanieczyszczeń zawartych w nadacie i związaną z tym mniejszą jej wydajnością hydrauliczną na wodę dejonizowaną w stosunku do wartości początkowej. Można więc stwierdzić, że mimo iż membrana NP010 charakteryzowała się wysoką początkową wydajnością hydrauliczną na

wodę dejonizowaną, to posiadała najgorszą odporność na zjawisko foulingu. Mogło to wynikać z najbardziej hydrofobowego charakteru powierzchni tej membrany, sprzyjającego adsorpcji zanieczyszczeń na jej powierzchni. Drugi powód największego foulingu membrany NP010 mógł być związany ze względnie wysoką porowatością tej membrany, pozwalającą na przechodzenie niektórych składników do struktury membrany. W efekcie zanieczyszczenia te osadzały się w porach membrany, powodując ich nieodwracalne blokowanie. Jednocześnie stwierdzono, że zjawisko foulingu tej membrany nasilało się wraz ze wzrostem ΔP .

Współczynniki względnego strumienia permeatu α_v dla membran TS40 i CA kształtowały się na poziomie 0,85-0,95 - TS40 i 0,81-1,1 - CA. W ich przypadku zjawisko foulingu nie było tak intensywne. Na podstawie wartości α_w można stwierdzić, że po procesie oczyszczania ścieków wydajność hydrauliczna tych membran na wodę zdejonizowaną wzrosła względem wartości początkowej. Zjawisko to mogło wynikać ze wzrostu hydrofilowości powierzchni membrany wskutek adsorpcji mineralnych składników zawartych w ściekach.



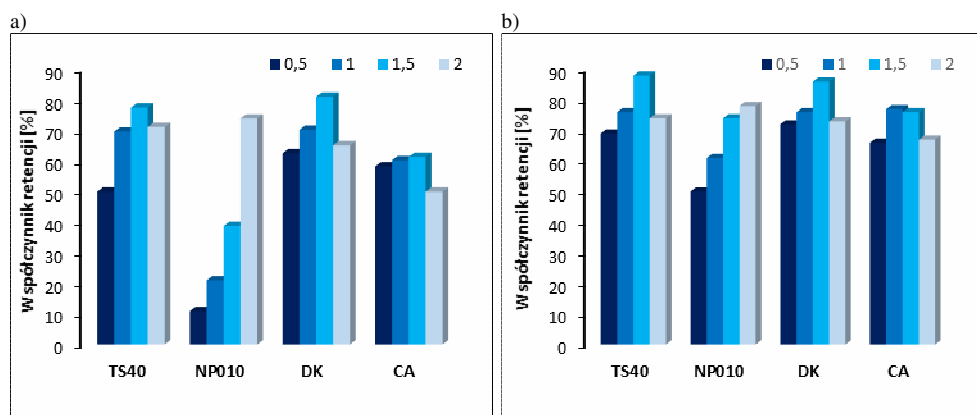
Rys. 2. Wpływ ciśnienia transmembranowego na względny strumień permeatu (a) i względny strumień wody dejonizowanej (b)

Fig. 2. Impact of transmembrane pressure on relative permeate flux (a) and relative deionized water flux (b)

Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie nanofiltracji

Stopień retencji bisfenolu A i nonylofenolu analizowano dla wszystkich badanych membran w zależności od ciśnienia transmembranowego (rys. 3). Zaobserwowano, że dla membran TS40, DK, CA efektywność usuwania BPA i NP rosła wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego w granicach 0,5-1,5 MPa. Wyjątkiem była membrana NP010, w przypadku której stopień retencji rósł równomiernie wraz ze wzrostem ΔP w całym badanym zakresie ciśnień transmembranowych (0,5-2 MPa). Przy $\Delta P = 0,5$ MPa dla membrany NP010 współczynniki retencji badanych mikrozanieczyszczeń kształtowały się na poziomie 11% dla BPA i 50% dla NP. Natomiast przy $\Delta P = 2$ MPa współczynniki retencji BPA i NP były wysokie, a mianowicie 74% dla BPA i 78% dla NP. Niższa efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń przy niskich wartościach ΔP była związana

z otwartą strukturą tej membrany i małym rozmiarem cząsteczek BPA i NP. Z kolei wzrastający stopień retencji mikrozanieczyszczeń wraz ze wzrostem ΔP można tłumaczyć coraz to większym foulingiem membrany NP010 (rys. 2). Częściowo zablokowana struktura membrany, a także placek filtracyjny stanowiły dodatkową barierę dla mikrozanieczyszczeń. Z przedstawionych danych wynika również, że efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń była wyższa dla związku o bardziej hydrofobowym charakterze (nonylofenolu). Prawdopodobnie było to związane z intensywniejszym zjawiskiem adsorpcji związków o bardziej hydrofobowym charakterze.



Rys. 3. Wpływ ciśnienia transmembranowego i rodzaju membrany na współczynniki retencji: a) bisfenolu A i b) nonylofenolu

Fig. 3. Impact of transmembrane pressure and membrane on retention coefficient of: a) bisphenol A and b) nonylphenol

Podsumowanie

1. Największą początkową wydajnością hydrauliczną na wodę dejonizowaną charakteryzowała się membrana NP010, najmniejszą CA.
2. Zjawisko foulingu było najintensywniejsze na membranie NP010 i zwiększało się wraz ze wzrostem ΔP .
3. Największą odporność na zjawisko foulingu wykazywały membrany TS40 i CA z uwagi na bardziej hydrofilowy charakter ich powierzchni.
4. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń była zależna od rodzaju membrany i ciśnienia transmembranowego. Najwyższe współczynniki retencji odnotowano dla membran TS40 i DK. W zakresie ΔP od 0,5 do 1,5 MPa zaobserwowano tendencję do wzrostu współczynników retencji badanych związków.
5. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń była wyższa dla związku o bardziej hydrofobowym charakterze - nonylofenolu.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/n/st8/02413.

Współautorka Gabriela Kamińska jest stypendystką w projekcie DoktoRIS - program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska, współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, oraz w projekcie Etiuda, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu UMO-2014/12/T/ST8/00668.

Badania wykonano w czasie trwania stażu naukowego na Wydziale Nauk o Materiałach i Środowisku Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej realizowanego w ramach projektu „Budownictwo - mostem między tradycją regionu a nowoczesnością” (Projekt EU POKL.04.01.02-00-196/09-00).

Literatura

- [1] Zhong W, Wang D, Xu X. *J Hazard Mater.* 2012;217-218:286-292. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.026.
- [2] Zhang S, Zhang Q, Darisaw S, Ehie O, Wang G. *Chemosphere.* 2007;66:1057-1069. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.06.067.
- [3] Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, et al. *Environ Sci Technol.* 2002;36:1202-1211. DOI: 10.1021/es011055.
- [4] Chen H, Liang C, Wu Z, Chang E, Lin T, Chiang P, et al. *Sci Total Environ.* 2013;449:20-28. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.038.
- [5] Mortazavi S, Bakhtiari A, Sari A, Bahramifar N, Rahbarizade F. *Mar Pollut Bull.* 2013;64:1067-1073. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.02.010.
- [6] Bodzek M, Dudziak M. *Desalination.* 2006;198:24-32. DOI: 10.1016/j.desal.2006.09.005.
- [7] Schäfer A, Akanyeti I, Semião A. *Adv Colloid Interfac.* 2011;164:100-117. DOI: 10.1016/j.cis.2010.09.006
- [8] Mänttari M, Pihlajamäki A, Nyström M. *J Membrane Sci.* 2006;280:311-320. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.01.034.

REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS BY MEANS OF NANOFILTRATION

¹Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

²Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala

Abstract: The aim of this study was to remove micropollutants with biological estrogenic activity from real effluent. Four types of nanofiltration membranes were used, differ in molecular weight cut-off and polymer material. The nanofiltration process was carried out in pressure installation enabling conduction of the process in the dead-end mode on membrane area of 144 cm². In dependence of operational parameters of the process (the transmembrane pressure), and type of membrane, retention coefficients of the tested compounds were in the range 10-90%. The study also determined the impact of the fouling phenomenon of membranes on change their surface characteristics.

Keywords: EDCs, nanofiltration, wastewater treatment