

Edyta BURDZIK-NIEMIEC¹ i Mariusz DUDZIAK¹

ULTRAFILTRACJA Z MEMBRANAMI MODYFIKOWANYMI I KLASYCZNA NANOFILTRACJA W SEPARACJI MIKROZANIECZYSZCZEŃ

ULTRAFILTRATION USING MODIFIED MEMBRANES AND CLASSIC NANOFILTRATION FOR THE SEPARATION OF MICROPOLLUTANTS

Abstrakt: W pracy podjęto badania nad oceną nisko- i wysokociśnieniowej filtracji membranowej pod kątem separacji wybranych mikrozanieczyszczeń, tj. bisfenolu A (BPA) oraz 17 α -etynyloestradolu (EE2). Obydwa związki należą do substancji aktywnych endokrynnie (ang. *Endocrine Disrupters Compounds* (EDCs)), które niekorzystnie wpływają na organizmy żywe występujące w wodach naturalnych, stąd potrzeba ich skutecznego usuwania z odpływów z oczyszczalni ścieków. W pracy porównawczo badano klasyczną membranę do nanofiltracji o symbolu NF-90 firmy Dow Filmtec (USA) oraz wytworzoną membranę ultrafiltracyjną z polieterosulfonu (PES), zmodyfikowaną nanorurkami (SWCNT), oznaczoną jako UF-PES-SWCNT. Oczyszczaniu poddano odpływ modelowy zawierający wzorce badanych mikrozanieczyszczeń w stężeniu 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących separacji bisfenolu A oraz 17 α -etynyloestradolu w procesie ultra- i nanofiltracji wykazano, że współczynnik retencji zależał zarówno od rodzaju procesu, jak i usuwanego związku. W przypadku membrany nanofiltracyjnej efektywność usuwania BPA wynosiła 90%, a dla EE2 95%. Wartości tego parametru dla membrany ultrafiltracyjnej zmodyfikowanej nanorurkami była nieznacznie niższa, tj. 70% dla BPA i 92% dla EE2. Na podstawie tych wyników stwierdzono, że niezależnie od rodzaju membrany 17 α -etynyloestradol był usuwany w znacznie wyższym stopniu niż bisfenol A. Może to być spowodowane większym powinowactwem tego związku do polimerów membranotwórczych, wynikającym z dużej wartości współczynnika $\log K_{ow}$. W ramach badań wykazano również, że membrana ultrafiltracyjna zmodyfikowana nanomateriałami w porównaniu do klasycznej membrany nanofiltracyjnej była mniej podatna na niekorzystne zjawisko foulingu, ale posiadała kilkakrotnie mniejszą wydajność.

Słowa kluczowe: separacja mikrozanieczyszczeń, bisfenol A, 17 α -etynyloestradol, nanofiltracja, ultrafiltracja

Wprowadzenie

Wzrost ogólnoświatowego nacisku na zrównoważoną gospodarkę wodną zmienia priorytety badań w tym kierunku. Aktualnie największy nacisk kładzie się nie tylko na innowacyjność rozwiązań umożliwiających uzdatnianie wody i ponowne wykorzystanie wody odzyskanej ze strumienia ścieków, ale również ważny staje się aspekt ekonomiczny i ekologiczny [1]. Zwiększona liczba normowanych wskaźników jakości wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze zwraca również uwagę na problem obecności mikrozanieczyszczeń [2]. Wspomniane zanieczyszczenia, do których należą m.in. substancje endokrynnie aktywne (ang. *Endocrine Disrupters Compounds* (EDCs)) oraz pozostałości farmaceutyków, stanowią mieszaninę substancji rozpuszczonych, która niekorzystnie wpływa na organizmy żywe występujące w wodach naturalnych. Omawiane mikrozanieczyszczenia nie są całkowicie usuwane w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków czy też uzdatniania wody. W związku z powyższym coraz większym

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl, edyta.burdzik-niemiec@polsl.pl
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

zainteresowaniem cieszą się ciśnieniowe procesy membranowe. Ich zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska jest związane z szeregiem korzyści, do których zalicza się przede wszystkim: niskie zużycie energii, wynikające z uniknięcia przejść międzyfazowych, brak konieczności dodawania chemikaliów, łatwe powiększanie skali technologicznej (system modułowy), prowadzenie separacji w sposób ciągły, możliwość łatwego łączenia procesów membranowych z innymi procesami jednostkowymi (procesy hybrydowe), możliwość poprawiania własności separacyjnych membran w trakcie eksploatacji systemu oraz, co jest szczególnie istotne, prowadzenie separacji w łagodnych warunkach środowiskowych [3-6]. Wymienione właściwości technik membranowych umożliwiają przeprowadzenie procesów oczyszczania ścieków i uzdatniania wody zgodnie z aktualnie przyjętym trendem ekologiczno-ekonomicznym.

Na podstawie powyższych informacji w niniejszej pracy podjęto badania nad oceną efektywności nisko- i wysokociśnieniowej filtracji membranowej w aspekcie usuwania bisfenolu A (BPA) oraz 17 α -etynyloestradolu (EE2) z modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych. Badane związki różniły się przede wszystkim pochodzeniem oraz właściwościami fizyczno-chemicznymi. Bisfenol A jest organicznym związkiem chemicznym z grupy fenoli wytwarzanym przez człowieka, który wykazuje aktywność estrogeniczną. Natomiast 17 α -etynyloestradol to syntetyczny hormon płciowy stosowany jako składnik większości współczesnych środków antykoncepcyjnych. W pracy porównawczo badano membranę ultrafiltracyjną z polieterosulfonu (PES) zmodyfikowaną nanorurkami (SWCNT), oznaczoną jako UF-PES-SWCNT, oraz komercyjną membranę nanofiltracyjną o symbolu NF-90 firmy Dow Filmtec (Edina, USA). Modyfikacji membrany ultrafiltracyjnej dokonano z uwagi na to, że we wcześniejszej pracy z tego zakresu [7] wykazano małą skuteczność procesu ultrafiltracji prowadzonego z wykorzystaniem membran komercyjnych w aspekcie usuwania mikrozanieczyszczeń z rzeczywistego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych.

Materiały i metodyka badań

Wzorce badanych związków (17 α -etynyloestradol i bisfenolu A) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Właściwości fizyczno-chemiczne BPA oraz EE2 zestawiono w tabeli 1. Ponadto w badaniach wykorzystano metanol o czystości ponad 99,8% i acetonitryl o czystości ponad 99,5% firmy Avantor (Gliwice, Polska). Do ekstrakcji do fazy stałej (SPE) stosowano kolumny Supelclean™ ENVI-18 o objętości 6 cm³ (1,0 g) firmy Supelco (Poznań, Polska) i komorę ciśnieniową SPE tej samej firmy.

Właściwości fizyczno-chemiczne badanych EDCs

Tabela 1

Table 1

The physical and chemical characteristics of the investigated EDCs

Właściwości fizyczno-chemiczne	Bisfenol A	17 α -etynyloestradol
Masa molowa [g/mol]	228,29	296,40
Rozpuszczalność w wodzie [mg/dm ³] (temperatura)	120 (25°C)	4,8 (20°C)
log K_{ow} [-]	3,32	4,15
pK _a [-]	9,6	10,34
Średnica Stokesa [nm]	0,658	0,800

Badana membrana nanofiltracyjna posiadała symbol producenta NF-90 i pochodziła z firmy Dow Filmtec (Edina, USA), a jej szczegółową charakterystykę przedstawiono w tabeli 2.

Właściwości badanej membrany nanofiltracyjnej

Tabela 2

Properties of the tested nanofiltration membrane

Table 2

Symbol	Producent	Materiał*	Graniczna masa cząsteczkowa* [Da]	Kąt zwilżania** [°]	Objęściowy strumień wody zdejonizowanej*** $J_v \cdot 10^6$ [m ³ ·m ⁻² ·s ⁻¹]
NF-90	Dow Filmtec	membrana kompozytowa (warstwa naskórkowa - poliamid)	150	63	37,03

* dane producenta, ** pomiary własne wykonane za pomocą goniometru PG-1 firmy Fibro System AB (Poznań, Polska); *** wyznaczony eksperymentalnie przy ciśnieniu transmembranowym $\Delta P = 2,0$ MPa

Do preparowania membrany polietersulfonowej (PES) modyfikowanej nanorurkami węglowymi (SWCNT) zastosowano technikę inwersji fazowej, polegającą na formowaniu filmu polimerowego o grubości około 100-150 μm , a następnie jego żelowaniu w roztworze nierozpuszczalnika (woda zdejonizowana/izopropanol 90/10, v/v o temperaturze $15 \pm 1^\circ\text{C}$). Przed preparowaniem membrany sporządzono świeży roztwór polimeru i nanorurek w dimetyloformamidzie (DMF), zawierający 16% wag. PES-SWCNT i 84% wag. DMF. Sporządzenie roztworu membranotwórczego obejmowało w pierwszym etapie 30-minutowe nadźwiękowanie (częstotliwość ultradźwięków 21 kHz) nanorurek w DMF w celu zwiększenia ich dyspersji, a następnie dodanie do zawiesiny odważki polimeru i wytrząsanie mieszaniny do momentu rozpuszczenia wszystkich składników (czas od 12 do 24 h). Zawartość samych nanorurek węglowych w preparowanych membranach stanowiła 0,1% wag. w układzie polimer - SWCNT. Powyższa metodyka preparowania membran została przyjęta na podstawie pracy [8].

Oczyszczaniu ciśnieniowymi technikami membranowymi poddano odpływ modelowy z oczyszczalni ścieków komunalnych z dodatkiem badanych wzorców mikrozanieczyszczeń w stałym stężeniu $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanego roztworu została przedstawiona w tabeli 3.

Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanego roztworu zawierającego EDCs

Tabela 3

The physical and chemical characteristics of the investigated solution including EDCs

Table 3

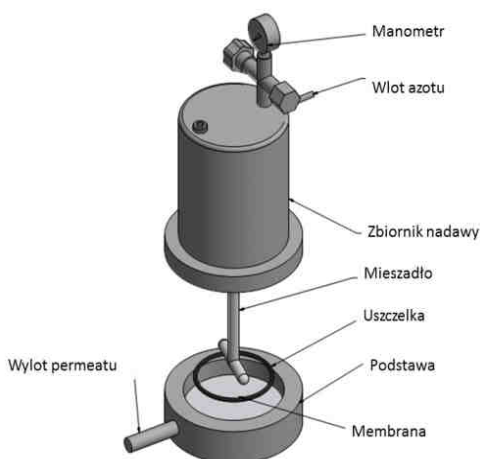
Oczyszczany roztwór	pH [-]*	Przewodność właściwa [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Absorbancja (UV_{254}) [1/cm]
Odpływ modelowy	7,0	793	0,253

*korygowano roztworem kwasu solnego HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ lub roztworem wodorotlenku sodowego NaOH $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$

Odpływ modelowy sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH_4Cl , NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 oraz KH_2PO_4 .

Do pomiarów pH oraz przewodności właściwej stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab[®] 740 wyprodukowany przez WTW, Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny (Wrocław, Polska). Absorbancję mierzono przy długości fali 254 nm z użyciem UV VIS Cecil 1000 firmy Analytik Jena AG (Poznań, Polska).

Proces filtracji membranowej realizowano w stalowej celi (objętość 400 cm³) zaopatrzonej w mieszadło, w której umieszczano membrany o powierzchni aktywnej 0,00385 m² (rys. 1). Siłą napędową procesów było ciśnienie transmembrańowe wytwarzane w układzie poprzez inertny gaz dostarczany z butli. Ciśnienie podczas prowadzenia procesu nanofiltracji wynosiło 2,0 MPa, a w przypadku ultrafiltracji 0,1 MPa. Temperatura procesu wynosiła 20°C.



Rys. 1. Zestaw do prowadzenia filtracji w układzie jednokierunkowym [8]

Fig. 1. Dead-end nanofiltration unit [8]

Przed przystąpieniem do badań właściwych każdą z badanych membran kondycjonowano, filtrując wodę zdejonizowaną do ustabilizowania wartości objętościowego strumienia permeatu i w celu określenia jej właściwości transportowych (tab. 4). W pracy właściwości transportowe membran określano poprzez średni objętościowy strumień permeatu, stanowiący średnią arytmetyczną strumieni permeatu z całego czasu trwania filtrycyklu prowadzonego do odbioru 50% objętości nadawy. Po wpracowaniu membrany przeprowadzono filtrację właściwą badanych roztworów, podczas której również wyznaczano objętościowy strumień permeatu. Z kolei po każdej filtracji właściwej podjęto próbę odmycia membrany wodą zdejonizowaną, tzw. odzysk strumienia permeatu. Właściwości separacyjne membran w odniesieniu do usuwanego mikrozanieczyszczenia określano poprzez wyznaczenie współczynnika retencji poszczególnych związków (tab. 4).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego HPLC (z detekcją UV) badanych EDCs z roztworów o objętości 100 cm³ (pH = 7) wydzielano badane związki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm³) i metanolem (5 cm³), a następnie przepłukano

wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielone związki eluowano mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm³.

Tabela 4

Równania zastosowane do oceny właściwości transportowo-separacyjnych membran

Table 4

Equations applied to evaluate the transport and separation membrane properties

Właściwości	Parametr, jednostka	Równanie	Nr
transportowe	Objętościowy strumień permeatu J_v [m ³ /m ² ·s]	$J_v = \frac{V}{F \cdot t}$	(1)
separacyjne	Współczynnik retencji R [%]	$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n}\right) \cdot 100$	(2)

V - objętość [dm³]; F - powierzchnia membrany [m²]; t - czas filtracji [s]; c - stężenie [μg/dm³]; indeksy: p - permeat, n - nadawa

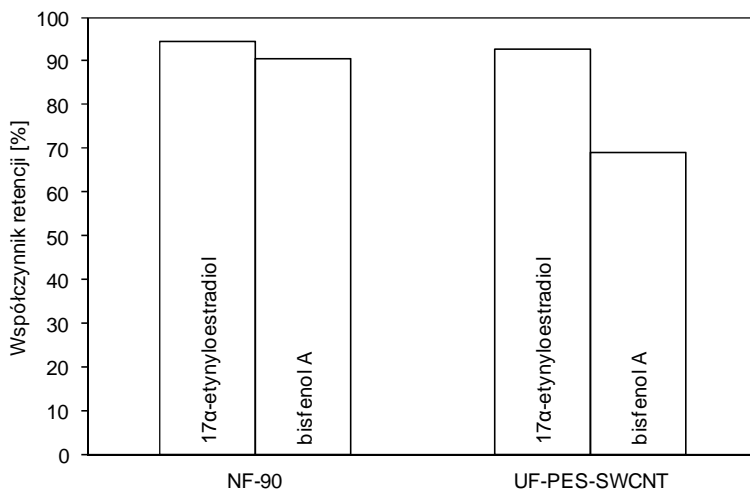
Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali 235 nm). Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μm. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl firmy Avantor (Gliwice, Polska).

Zastosowana procedura analityczna charakteryzuje się odzyskiem badanych EDCs w zakresie od 66 (bisfenol A) do 78% (17α-etynyloestradiol), co zostało określone dla wody zdejonizowanej z wprowadzonymi wzorcami związków o stężeniu 500 μg/dm³ (objętość próbki 100 cm³).

Wyniki badań i ich dyskusja

Na rysunku 2 przedstawiono zależność pomiędzy współczynnikiem retencji usuwanych EDCs z odpływu modelowego dla badanych membran, tj. NF-90 oraz UF-PES-SWCNT. Zaobserwowano, że dla obu badanych związków uzyskano wyższe stopnie usunięcia na membranie nanofiltracyjnej NF-90 niż w przypadku zmodyfikowanej membrany ultrafiltracyjnej UF-PES-SWCNT. Dla porównania, wartości współczynników retencji bisfenolu A kształtowały się w zakresie od ok. 70% dla membrany zmodyfikowanej UF-PES-SWCNT do ok. 90% dla membrany NF-90. Natomiast w przypadku 17α-etynyloestradiolu różnica w efektywności separacji dla badanych membran wynosiła zaledwie kilka procent (92% dla membrany UF-PES-SWCNT i ok. 95% dla membrany NF-90). Różnice w skuteczności usuwania EDCs na membranach wynikały z ich odmiennych właściwości fizyczno-chemicznych. Badane membrany klasyfikowane są do dwóch różnych grup ciśnieniowych procesów membranowych tj. ultra- i nanofiltracji. Rozważając wpływ rodzaju membrany i jej właściwości na efektywność usuwania badanych związków, należy wziąć pod uwagę jej graniczną masę molową oraz właściwości hydrofobowo-hydrofilowe powierzchni membrany [9, 10]. Membrany ultrafiltracyjne, w tym modyfikowana UF-PES-SWCNT, posiadają około 10-krotnie wyższą graniczną masę molową w porównaniu do klasycznej membrany nanofiltracyjnej NF-90 (cut-off 150 Da, tab. 2) [8]. Dodatkowo membrana NF-90 charakteryzuje się wysoką wartością kąta zwilżenia (tab. 2). Parametr ten opisuje hydrofilowo-hydrofobowe właściwości powierzchni membrany. Wraz ze wzrostem wartości kąta zwilżania rośnie hydrofobowy charakter powierzchni membrany i, co się

z tym wiąże, wzrasta również intensywność zjawiska adsorpcji związków na membranie [9]. Biorąc pod uwagę to, że adsorpcja ma również wpływ na separację małowcząsteczkowych związków organicznych, to wzrost intensywności tego zjawisko powoduje równocześnie wzrost retencji mikrozanieczyszczeń [9].



Rys. 2. Wpływ rodzaju membrany na efektywność usuwania badanych EDCs z odpływu modelowego

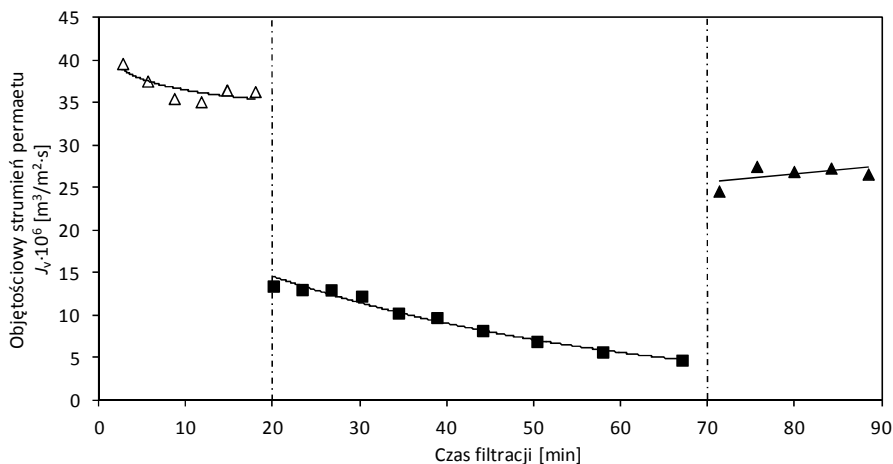
Fig. 2. The influence of membrane type on the efficacy of investigated EDCs removal from simulated effluent

Wykazano również, że niezależnie od rodzaju membrany 17α-etynyloestradiol był usuwany w znacznie wyższym stopniu w porównaniu z bisfenolem A. Większe powinowactwo EE2 do polimerów membranotwórczych było podyktowane jego wyższą wartością współczynnika podziału pomiędzy fazą n-oktanol a wodą ($\log K_{ow}$). Wzrost wartości tego parametru dokumentuje większą hydrofobowość związku organicznego, a w przypadku separacji membranowej prognozuje większą jego tendencję do adsorpcji na powierzchni membrany [11-13]. Wartość omawianego parametru dla bisfenolu A wynosi odpowiednio 3,32, a dla 17α-etynyloestradiolu 4,15. Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika również, że masa molowa 17α-etynyloestradiolu jest ok. 1,3-razy większa od masy molowej bisfenolu A. Z tego powodu obserwowana w badaniach wyższa retencja 17α-etynyloestradiolu w porównaniu do bisfenolu A nie jest zaskoczeniem.

W przypadku membrany nanofiltracyjnej NF-90 otrzymano również znaczne obniżenie wskaźników ogólnych zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych, tj. przewodności właściwej i absorbancji, które wyniosło odpowiednio 70 i 95%. Z kolei w przypadku modyfikowanej membrany ultrafiltracyjnej UF-PES-SWCNT obniżenie przewodności wł. wyniosło zaledwie 30%, a absorbancji 65%.

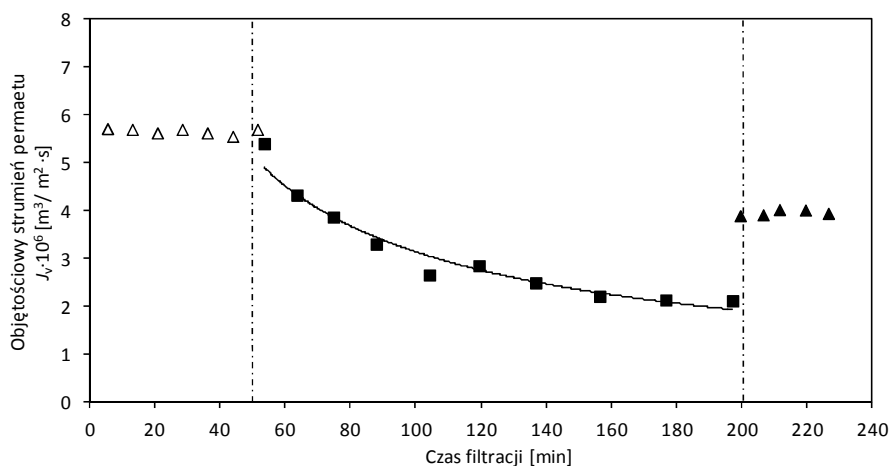
Na rysunku 3 przedstawiono zmiany strumienia permeatu dla membrany NF-90 w różnym czasie, tj. od 0 do 20 min dla wody zdejonizowanej (etap kondycjonowania membrany), 20-70 min - odpływ modelowy i 70-90 min - woda zdejonizowana po filtracji odpływu modelowego (próba odmycia membrany). Na rysunku 4 natomiast w podobny sposób przedstawiono zmiany strumienia permeatu dla membrany UF-PES-SWCNT,

tj. 0-50 min - woda zdejonizowana (kondycjonowanie membrany), 50-200 min - odpływ modelowy, 200-250 min - woda zdejonizowana po filtracji odpływu modelowego.



Rys. 3. Zmiany objętościowego strumienia permeatu dla membrany NF-90 w różnym czasie (△ - 0-20 min dla wody zdejonizowanej, ■ - 20-70 min - odpływ modelowy i ▲ - 70-90 min - woda zdejonizowana po filtracji odpływu modelowego)

Fig. 3. Changes in volume flow of the permeate for a membrane NF-90 at different times (△ - 0-20 min of deionized water, ■ - 20-70 min - simulated effluent and ▲ - 70-90 min - deionized water after filtration of simulated effluent)



Rys. 4. Zmiany objętościowego strumienia permeatu dla membrany UF-PES-SWCNT w różnym czasie (△ - 0-50 min dla wody zdejonizowanej, ■ - 50-200 min - odpływ modelowy i ▲ - 200-250 min - woda zdejonizowana po filtracji odpływu modelowego)

Fig. 4. Changes in volume flow of the permeate for a membrane UF-PES-SWCNT at different times (△ - 0-50 min of deionized water, ■ - 50-200 min - simulated effluent and ▲ - 200-250 min - deionized water after filtration of simulated effluent)

Z przedstawionych danych (rys. 3 i 4) wynika, że membrana nanofiltracyjna NF-90 w porównaniu do membrany ultrafiltracyjnej zmodyfikowanej nanomateriałami UF-PSF-SWCNT charakteryzuje się większą wydajnością hydrauliczną dla wody zdejonizowanej (etap kondycjonowania membrany). Średni objętościowy strumień permeatu dla wody zdejonizowanej wynosił w przypadku membrany NF-90 ok $37 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$, a dla membrany UF-PES-SWCNT $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$. Jednak dla membrany NF-90 zaobserwowano największą różnicę pomiędzy strumieniem wody zdejonizowanej wyznaczonym podczas kondycjonowania, a strumieniem permeatu określonym podczas filtracji odpływu modelowego. Wartość tego parametru obniżyła się o ok. 73% i wynosiła w końcowym czasie filtracji ok. $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$, podczas gdy dla zmodyfikowanej, membrany ultrafiltracyjnej UF-PES-SWCNT obniżenie strumienia permeatu, w tych samych warunkach filtracji wynosiło 45%, a wartość końcowego strumienia ok. $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$. Analizując uzyskane dane, można wysunąć wniosek, że membrana ultrafiltracyjna modyfikowana nanomateriałami wykazała większą odporność na niekorzystne zjawisko blokowania powierzchni membrany, tzw. *fouling*, wywołany zanieczyszczeniami organicznymi obecnymi w ściekach modelowych. Chociaż, z uwagi na obecność w odpływie modelowym również substancji nieorganicznych zjawisko *foulingu* współwystępowało ze zjawiskiem skalingu membrany. Najprawdopodobniej najistotniejszą właściwością w tym przypadku był silny ujemny potencjał zeta, który jest charakterystyczny dla tego typu membran ultrafiltracyjnych [9]. Wysoka wartość tego parametru zapobiegała adsorpcji wysokocząsteczkowych substancji organicznych zawartych w ściekach wywołujących *fouling*, które najczęściej obdarzone są ujemnym ładunkiem. Otrzymane wyniki (rys. 3 i 4) wskazują również na wysoki dla obu badanych membran odzysk strumienia wody zdejonizowanej. Jego wartości kształtowały się na zbliżonym poziomie ok. 70%. Na tej podstawie można przyjąć, że dominującą frakcją *foulingu* stanowił tzw. *fouling* odwracalny. Strumień permeatu po filtracji odpływu modelowego można było w prosty sposób i w dużym stopniu przywrócić, płucząc membranę wyłącznie wodą zdejonizowaną.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących separacji bisfenolu A oraz 17α -etynyloestradolu w procesie ultrafiltracji z membranami modyfikowanymi nanomateriałami i w klasycznej nanofiltracji wykazano, że współczynnik retencji mikrozanieczyszczeń zależał zarówno od rodzaju membrany, jak i usuwanego związku. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń dla membrany nanofiltracyjnej przekraczała 90%, a dla zmodyfikowanej membrany ultrafiltracyjnej UF-PES-SWCNT 70%. Również obniżenie ogólnych wskaźników zanieczyszczeń, tj. przewodności wł. i absorbancji, było większe na membranie NF-90 niż UF-PES-SWCNT.

Stwierdzono, że niezależnie od rodzaju membrany w znacznie wyższym stopniu był usuwany 17α -etynyloestradol niż bisfenol A. Może to być spowodowane większym powinowactwem tego związku do polimerów membranotwórczych, wynikającym z dużej wartości współczynnika $\log K_{ow}$.

Wykazano, że modyfikowana membrana ultrafiltracyjna UF-PES-SWCNT była mniej podatna na zjawisko *foulingu* w porównaniu do membrany NF-90. Jednak membrana ta

posiadała kilkakrotnie mniejszą początkową wydajność hydrauliczną. W przypadku obu badanych membran strumień permeatu po filtracji odpływu modelowego można było w prosty sposób i w dużym stopniu przywrócić, płuczac membrany wyłącznie wodą zdejonizowaną.

Literatura

- [1] Aquastat, Water Uses, Food Agric Organ. United Nations; 2013. <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/index.stm>.
- [2] UN-Water, International Decade for Action Water for Life 2005-2015. United Nations Dep Econ Soc Aff.; 2013. <http://www.un.org/waterforlifedecade/>.
- [3] Harisha RS, Hosamani KM, Keri RS, Nataraj SK, Aminabhavi TM. Desal. 2010;252:75-80. DOI: 10.1016/j.desal.2009.10.022.
- [4] Saitúa H, Giannini F, Padilla AP. J Hazard Mater. 2012;8:204-210. DOI: 0.1016/j.jhazmat.2012.05.035.
- [5] Radjenović J, Petrović M, Ventura F, Barceló D. Water Res. 2008;42:3601-3610. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.020.
- [6] Ormad MP, Miguel N, Claver A, Matesanz JM, Ovelleiro JL. Chemosphere. 2008;71:97-106. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.10.006.
- [7] Dudziak M, Burdzik-Niemiec E. Archit Civ Eng Environ. 2016;2:117-123.
- [8] Kamińska G, Bohdziewicz J, Calvo JI, Prádanos P, Palacio L, Hernández A. J Membrane Sci. 2015;493:66-79. DOI: 10.1038/nmat3709.
- [9] Mänttari M, Pihlajamäki A, Nyström M. J Membrane Sci. 2006;280:311-320. DOI: 10.2166/wst.2010.940.
- [10] Schäfer AI, Akanyeti I, Semião AJ. Adv Colloid Interfac. 2011;11:100-117. DOI: 10.1016/j.cis.2010.09.006.
- [11] Yang K, Xing B., Environ Pollut. 2007;145:529-537. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.04.020.
- [12] Bellona C, Drewes JE, Xu P, Amy G. Water Res. 2004;38:2795-2809. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.034.
- [13] Wang X, Liu Y, Tao S, Xing B. Carbon. 2010;48:3721-3728. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.06.034.

ULTRAFILTRATION USING MODIFIED MEMBRANES AND CLASSIC NANOFILTRATION FOR THE SEPARATION OF MICROPOLLUTANTS

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology

Abstract: During the study, the efficiency of high and low pressure membrane filtration in terms of removal of bisphenol A (BPA) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) from model effluent containing mentioned micropollutants in the concentration of 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ were tested. Both compounds are endocrine active substances (Endocrine disruptors Compounds - EDCs), which adversely affects both - living organisms present in the water and the subsequent water treatment processes for the water supply purposes and its final quality. During this study, the high-pressure commercial NF-90 nanofiltration membrane (Dow Filmtec, USA) and self-prepared polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with nanotubes (PES-SWCNT) were tested. Membrane designated as UF-PES-SWCNT. Based on studies concerning the separation of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol by means of ultra and nanofiltration processes, it has been shown, that the retention degree of tested compounds was dependent on both, the type of the process and the physicochemical properties of the compound to be removed. The efficiency of micropollutants removal in case of nanofiltration membrane reached 90 and 95% for BPA and EE2, respectively. The value of retention degree for modified PES membrane was lower, namely about 70% for BPA and 92% for EE2. Based on obtained results it was found, that regardless of the type of the membrane, 17 α -ethinyl estradiol was removed to a greater extent compared with bisphenol A. EE2 has higher affinity for membranogenic polymers because of its higher $\log K_{ow}$ coefficient. Research has also shown, that modified PES membrane was more resistant to fouling phenomena in comparison with NF-90 membrane.

Keywords: separation of micropollutants, bisphenol A, 17 α -ethinylestradiol, nanofiltration, ultrafiltration

