

Mariusz Dudziak<sup>1</sup>, Klaudiusz Grübel<sup>2</sup>, Mariusz Kuglarz<sup>2</sup>

## SEKWENCYJNE OCZYSZCZANIE WODY ZAWIERAJĄCEJ MYKOESTROGENY W PROCESACH FOTOKATALIZA I NANOFILTRACJA

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono badania dotyczące wpływu membrany na efektywność układu sekwencyjnego fotokataliza-nanofiltracja podczas usuwania wybranych związków z grupy mykoestrogenów z wody. Wyniki badań porównano do uzyskanych podczas fotokatalizy i nanofiltracji, które realizowano jako procesy pojedyncze. Oczyszczaniu poddano wody modelowe o różnym stężeniu kwasów humusowych do których dozowano wybrane mykoestrogeny w stężeniu 500 µg/dm<sup>3</sup>. Wykazano, że zastosowanie układu sekwencyjnego w odniesieniu do pojedynczego procesu fotokatalizy poprawia efektywność usuwania mykoestrogenów. Z kolei skuteczność usunięcia mykoestrogenów podczas nanofiltracji realizowanej jako proces pojedynczy i w układzie sekwencyjnym była na zbliżonym poziomie bez względu na rodzaj stosowanej membrany. Badane membrany nanofiltracyjne różnicuje podatność na zjawisko blokowania oraz stopień usuwania związków nieorganicznych, co jest istotne podczas opracowania technologii oczyszczania wody.

**Słowa kluczowe:** mykoestrogeny, fotokataliza, nanofiltracja, sekwencyjne oczyszczanie wody.

### WSTĘP

Obecnie obserwuje się rosnące zainteresowanie utlenianiem fotokatalitycznym w aspekcie degradacji i usuwania wielu zanieczyszczeń z wody i ścieków (m.in. naturalnych substancji organicznych, a także pestycydów, substancji powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i barwników) [1, 4]. Wynika to z faktu, że w metodzie tej nie potrzebujemy żadnych dodatkowych reagentów za wyjątkiem katalizatora, który w końcowym bilansie reakcji nie ulega zużyciu. Jedynie optymalny dobór źródła promieniowania oraz odpowiedniej przenikalności woda są warunkami sukcesu fotokatalizy.

Celem niniejszej pracy jest ocena skuteczności sekwencyjnego oczyszczania wody zawierającej mykoestrogeny w procesach fotokataliza i nanofiltracja. Wyniki badań porównano do uzyskanych podczas realizacji tych procesów jako operacje pojedyncze. Połączenie utleniania fotokatalitycznego z procesami membranowymi ma za zadanie obniżenie ograniczeń, gdy omawiane procesy realizowane

---

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

<sup>2</sup> Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, e-mail: kgrubel@ath.bielsko.pl; e-mail: mku-glarz@ath.bielsko.pl

są oddzielnie. W przypadku fotokatalizy jest to konieczność stosowania wysokich dawek katalizatora bądź długiego czasu naświetlania [1], a w przypadku nanofiltracji obserwuje się niską wydajność membran powodowaną przez zjawisko foulingu [2, 3].

## METODYKA BADAŃ

Oczyszczaniu poddano roztwory wody modelowej sporządzone na bazie wody wodociągowej z kwasami humusowymi (pH = 7) do których dozowano zearalenon (ZON) i  $\alpha$ -zearalenol ( $\alpha$ -ZOL) w ilości 500  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Charakterystykę fizyczno-chemiczną badanych wód przedstawiono tabeli 1. Kwasy humusowe (KH) stosowano w celu modelowania wysokocząsteczkowych związków organicznych występujących w wodach powierzchniowych. Wzorce kwasów humusowych, zearalenonu i  $\alpha$ -zearalenolu pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Wysokocząsteczkowe związki organiczne oznaczano w wodzie poprzez pomiar absorbancji (przy długości fali 254 nm) z użyciem spektrometru UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG, a związki nieorganiczne poprzez pomiar przewodności właściwej wody przy pomocy laboratoryjnego miernika wieloparametrowego inoLab<sup>®</sup> 740 wyprodukowanego przez WTW. Z kolei mykoestrogeny oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy HPLC. Szczegóły metody opisano w [2].

**Tabela 1.** Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych wód

**Table 1.** Physico-chemical characteristics of the waters

Rodzaje wody /Type of waters	Symbol /Symbols	Przewodność właściwa/ Conductivity [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Absorbancja /Absorbance (UV <sub>254</sub> ) [1cm]
Woda wodociągowa + KH/Tap water + HA (3 mg/dm <sup>3</sup> )	woda 1 /water 1	1090	0,033
Woda wodociągowa + KH/Tap water + HA (9 mg/dm <sup>3</sup> )	woda 2 /water 2	1102	0,048
Woda wodociągowa + KH/Tap water + HA (15 mg/dm <sup>3</sup> )	woda 3 /water 3	1122	0,170
Woda wodociągowa + KH/Tap water + HA (30 mg/dm <sup>3</sup> )	woda 4 /water4	1170	0,202

Proces fotokatalizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze firmy Heraeus z średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25. Dawka dwutlenku tytanu wynosiła 500 mg TiO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, a czas naświetlania był w zakresie od 5 do 30 min. Przed nanofiltracją roztwory sączono przez filtr membranowy 0,45  $\mu\text{m}$  wykonany z octanu celulozy firmy Millipore, w celu odseparowania cząsteczek katalizatora.

W procesie nanofiltracji wykorzystano płaskie komercyjne membrany oznaczone jako CK, DK i HL firmy GE Osmonics i NF-270 firmy Dow Filmtec. Charakterystykę

użytych membran przedstawiono w tabeli 2. Membrany umieszczano w stalowej celi membranowej (objętość 350 cm<sup>3</sup>, powierzchnia membrany 38,5 cm<sup>2</sup>) umożliwiającej prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej *dead-end*. Filtrację przeprowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa, a temperatura filtrowanego roztworu wynosiła 20 °C. Efektywność nanofiltracji określono poprzez pomiar objętościowego strumienia permeatu J<sub>v</sub> (J<sub>w</sub> – dla wody zdejonizowanej):

$$J_v(J_w) = \frac{V}{F \cdot t} \quad (1)$$

gdzie: V – objętość (m<sup>3</sup>),

F – powierzchnia membrany (m<sup>2</sup>),

t – czas filtracji (s).

W oparciu o wyniki poszczególny strumieni obliczono względną przepuszczalność membran (α), która była miarą intensywności zjawiska blokowania powierzchni membrany:

$$\alpha = \frac{J_v}{J_w} \quad (2)$$

Badane membrany charakteryzują się szerokim zakresem objętościowego strumienia wody zdejonizowanej J<sub>w</sub> (wyznaczony dla ΔP = 2,0 MPa, tabela 2) od 7,60 · 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·s w przypadku membrany celulozowej CK do 70,6 · 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·s dla membrany kompozytowej NF-270. Wyraźne różnice zaobserwowano również w stopniu usunięcia soli NaCl reprezentującej jony jednowartościowe. Z kolei usunięcie jonów dwuwartościowych (filtracja soli MgSO<sub>4</sub>) dla wszystkich użytych membran było wysokie i przekraczało 90%.

**Tabela 2.** Charakterystyka membran

**Table 2.** Membrane characteristics

Membrana /Membrane	Materiał /Material	Masa molowa cut-off/Molecular weight cut-off [Da]	Strumień wody zdejonizowanej /Deionized water flux (J <sub>w</sub> ) <sup>a</sup> , 10 <sup>-6</sup> [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·s]	Usunięcie soli /Salt removal <sup>b</sup> [%]	
				NaCl	MgSO <sub>4</sub>
CK	octan celulozy /cellulose acetate	150-300	7,60	75,1	96,8
DK	kompozytowy /composite		19,0	39,0	96,3
HL			56,0	45,8	90,7
NF-270		200	70,6	40,9	92,1

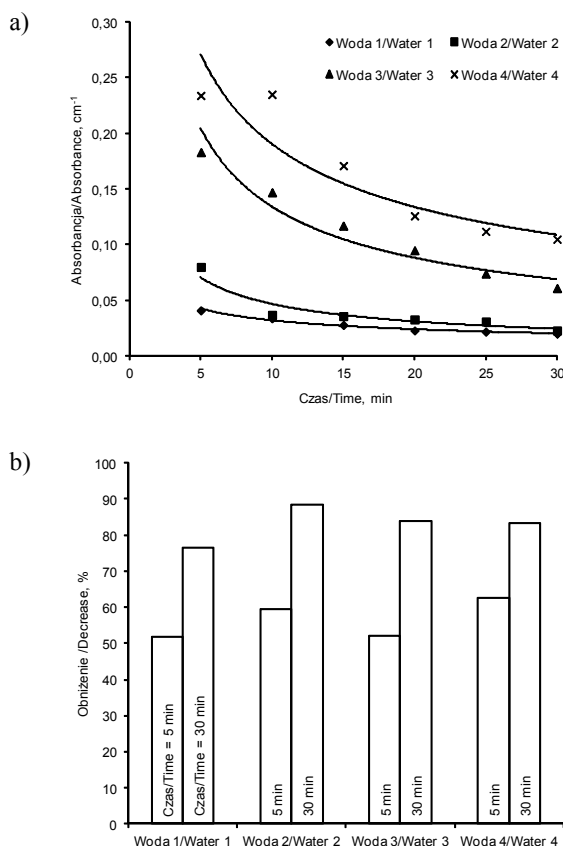
<sup>a</sup> Ciśnienie transmembranowe 2,0 MPa / transmembrane pressure 2.0 MPa.

<sup>b</sup> Wyznaczone dla stężenia soli 1 g/dm<sup>3</sup> w wodzie zdejonizowanej i ciśnienia procesu 2,0 MPa / determined for salts concentrations in deionized water 1 g/dm<sup>3</sup> and pressure 2,0 MPa.

Badania określające efektywność usuwania mykoestrogenów z wody w układzie zintegrowanym fotokataliza – nanofiltracja polegały na oczyszczaniu wody w procesie fotokatalizy, po którym prowadzono proces nanofiltracji.

## WYNIKI I DYSKUSJA

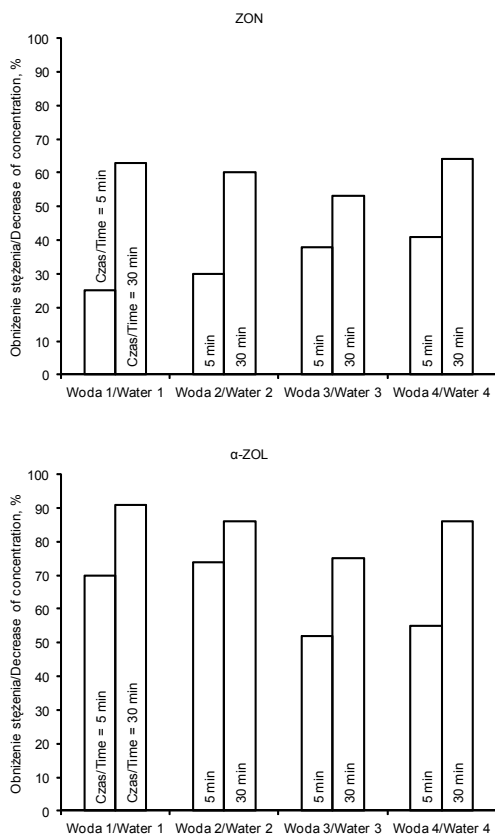
Skuteczność obniżenia stężenia wysokocząsteczkowych związków organicznych (określona poprzez pomiar absorbancji) zależy od czasu fotokatalizy (rys. 1.a). Z kolei rodzaj wody nie miał znacznego wpływu na skuteczność rozkładu związków organicznych (rys. 1.b).



**Rys. 1.** Wpływ czasu fotokatalizy (a) oraz rodzaju wody (b) na rozkład związków organicznych

**Fig. 1.** The impact of photocatalysis time (a) and type of water (b) on degradation of organic compounds

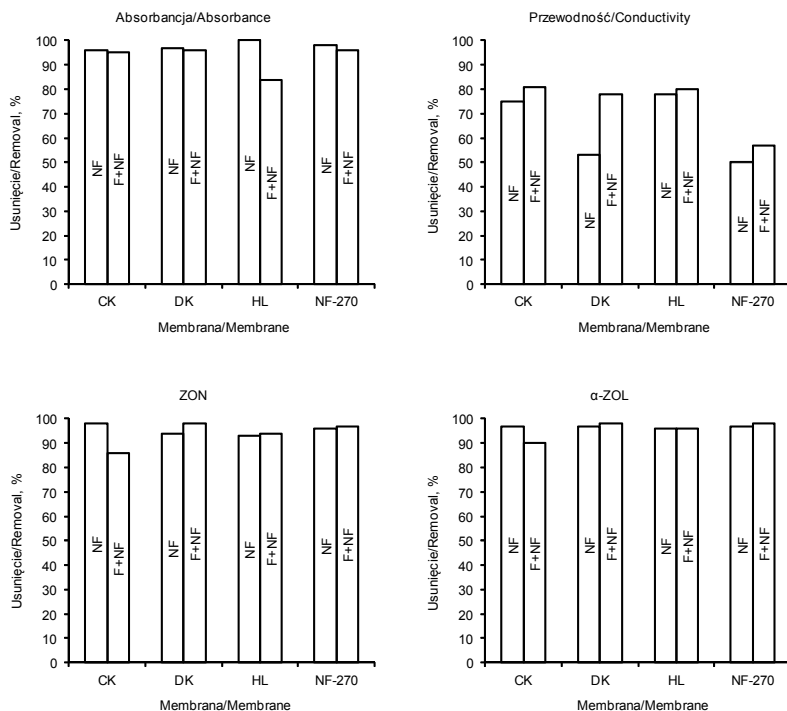
Podobną zależność obserwowano w przypadku małowcząsteczkowych mykoestrogenów (rys. 2), przy czym skuteczność fotokatalizy zależała od rodzaju związku. Efektywność obniżenia stężenia zearalenonu (ZON) była o wiele mniejsza, niż obserwowana przypadku  $\alpha$ -zearalenolu ( $\alpha$ -ZOL).



**Rys. 2.** Wpływ czasu fotokatalizy oraz rodzaju wody na rozkład mykoestrogenów  
**Fig. 2.** The impact of photocatalysis time and type of water on degradation of mycoestrogens

W dalszej kolejności, wstępnie oczyszczoną wodę w procesie fotokatalizy (czas naświetlania 5 min) poddano nanofiltracji. Wyniki porównano do uzyskanych podczas nanofiltracji realizowanej jako proces jednostkowy (rys. 3).

Proces nanofiltracji umożliwia wysoką skuteczność doczyszczania wody po procesie fotokatalizy. Efektywność usuwania mykoestrogenów w układzie sekwencyjnym przekraczała 86% i była znacznie wyższa niż uzyskana w pojedynczym procesie fotokatalizy (rys. 2). Nie obserwowano również znacznej różnicy w usunięciu poszczególnych związków. Podobną zależność obserwowano również w przypadku wysokocząsteczkowych związków organicznych. Uzyskano obniżenie absorbancji w zakresie od 84 do 96%. Włączenie nanofiltracji w układ oczyszczania wody umożliwia również obniżenie stężenia związków nieorganicznych, co określono na podstawie oznaczeń przewodności właściwej wody. Parametr ten obniżył się w stopniu przekraczającym 78% w przypadku membran oznaczonych jako CK, DK i HL oraz 57% dla membrany NF-270. Wartości usunięcia związków nieorganicznych w nanofiltracji realizowanej



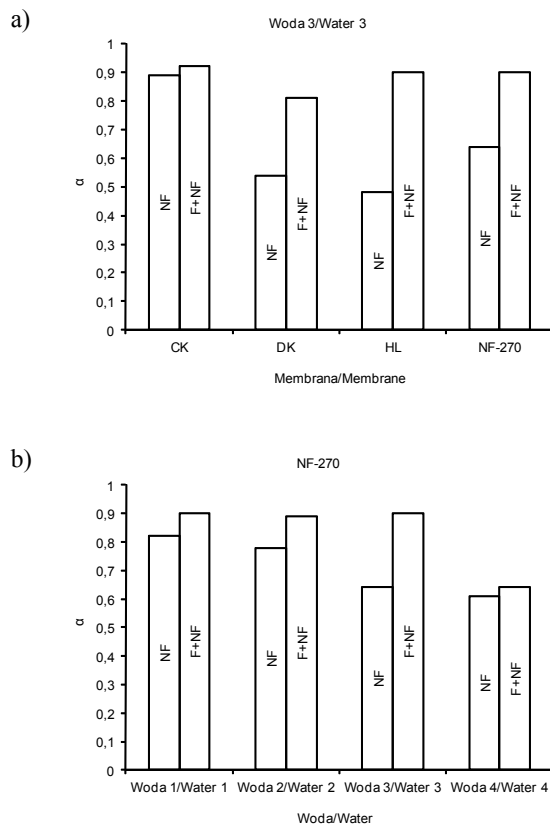
**Rys. 3.** Skuteczność nanofiltracji realizowanej jako proces pojedynczy i w układzie sekwencyjnym (woda modelowa nr 3)

**Fig 3.** Efficiency of nanofiltration performed as a unit process or as a part of sequential system (water no 3)

w układzie sekwencyjnym były wyższe niż obserwowane podczas pojedynczego procesu, co wynika z właściwości fizykochemicznych oczyszczanych roztworów.

Wstępne oczyszczanie wody w procesie fotokatalizy miało wyraźny wpływ na poprawę wydajności membrany (rys. 4.a). Względny objętościowy strumień permeatu ( $\alpha$ ) w przypadku nanofiltracji wody po procesie fotokatalizy był wyższy niż obserwowany dla wody bez wstępnego oczyszczania (woda nr 3). Porównując uzyskane wartości badanego parametru dla różnych typów membran określono, że membrany kompozytowe (DK, HL i NF-270) wykazują większą podatność na blokowanie ( $\alpha = 0,48 - 0,64$ ), niż membrana wykonana z octanu celulozy CK ( $\alpha = 0,89$ ). Wyraźne obniżenie intensywności tego zjawiska uzyskano podczas nanofiltracji realizowanej w układzie sekwencyjnym. Wartości względnej przepuszczalności membrany  $\alpha$  były w zakresie od 0,81 do 0,92.

Określono również, że oczyszczanie wody w układzie sekwencyjnym poprawia wydajność membrany w przypadku filtracji większości z badanych wód (rys. 4.b). Pogorszenie wydajności membrany obserwowano tylko w przypadku oczyszczania wody zawierającej największe stężenie kwasów humusowych (woda nr 4).



**Rys. 4.** Względny objętościowy strumień permeatu ( $\alpha$ ) wyznaczony podczas nanofiltracji realizowanej jako proces pojedynczy i w układzie sekwencyjnym: a – wpływ membrany, b – wpływ rodzaju wody

**Fig. 4.** Relative volume permeate flux ( $\alpha$ ) determined during nanofiltration performed as a unit process or as a part of sequential system: a – the impact of membrane, b – the impact of type of waters

## WNIOSKI

Wykazano wysoką skuteczność sekwencyjnego układu oczyszczania wody fotokataliza-nanofiltracja pod kątem usuwania zanieczyszczeń w tym mykoestrogenów. Usunięcie mykoestrogenów w układzie sekwencyjnym przekraczało 86% i było znacznie wyższe niż uzyskane podczas fotokatalizy. Porównując skuteczność samej nanofiltracji ze skutecznością układu sekwencyjnego stwierdzono, że usunięcie mykoestrogenów w obu przypadkach było zbliżone, jednakże realizacja nanofiltracji w układzie sekwencyjnym była korzystniejsza pod względnej wydajności membrany. Na skuteczność układu oczyszczania ma również wpływ rodzaj membrany naofiltrycyjnej i skład wody.

### **Podziękowanie**

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy nr N N523 5533 38. 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” (Program Operacyjny Kapitał Ludzki - Projekt Nr UDA-POKL.04.01.01-00-196/09-00).

## **PIŚMIENNICTWO**

1. Azrague K., Osterhus S.W. 2009. Persistent organic pollutants (POPs) degradation in natural waters using a V-UV/UV/TiO<sub>2</sub> reactor. *Water Science and Technology: Water Supply*, 9: 653-660.
2. Dudziak M. 2012 a. Combined ozonation-nanofiltration for mycoestrogens removal from water. *Archives of Environmental Protection*, 38: 103-109.
3. Dudziak M. 2012 b. Usuwanie mykoestrogenów z roztworów wodnych w zintegrowanym procesie fotokataliza-mikrofiltracja-nanofiltracja. *Ochrona Środowiska*, 34: 29-32.
4. Ignatowicz K., Nowicki Ł., Puchlik M. 2011. Profil zmian stężenia związków węgla, azotu i fosforu w oczyszczalni ścieków komunalnych w Nowej Wsi Elckiej. *Inżynieria Ekologiczna*, 24: 52-63.

## **THE SEQUENTIAL WATER TREATMENT CONTAINING MYCOESTROGENS IN PHOTOCATALYSIS AND NANOFILTRATION PROCESSES**

### **Summary**

The results of the study focused on the impact of membrane on the performance of the integrated system photocatalysis/nanofiltration applied to remove mycoestrogens from water are discussed in the paper. The results were compared with ones obtained during single step photocatalysis and nanofiltration processes. The subject of the study were simulated waters containing difference concentration of humic acids to which mycoestrogens were added to the concentration level 500 µg/dm<sup>3</sup>. It was shown, that the application of integrated system improved the efficiency of mycoestrogens removal in comparison with single step photocatalysis process. In case of nanofiltration, the efficiency of the treatment was comparable in both, integrated and single nanofiltration processes regardless of the membrane type applied. However, it was found that investigated membranes differ in the affinity to fouling and removal rate of inorganic compounds, what should be considered during water treatment technology development.

**Key words:** mycoestrogens, photocatalysis, nanofiltration, sequential water treatment.