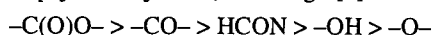


Mariusz Dudziak, Michał Bodzek

Separacja nanofiltracyjna bisfenolu A w warunkach saturacji powierzchni membrany

Wykorzystanie ciśnieniowych metod membranowych do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych z wód naturalnych pociąga za sobą konieczność prowadzenia badań nad mechanizmami separacji zanieczyszczeń w poszczególnych procesach (nanofiltracja, ultrafiltracja itp.), co umożliwi ich właściwe projektowanie [1]. Mechanizm transportu w nanofiltracji teoretycznie wykorzystuje zjawisko rozpuszczania i dyfuzji separowanego związku. Jednakże w przypadku związków hydrofobowych, charakteryzujących się wartością współczynnika podziału n-oktanol/woda ($\log K_{ow}$) większą od 2, o skuteczności separacji może decydować również proces adsorpcji zachodzący na powierzchni i w strukturze membrany. Badania własne [2] dotyczące separacji mieszaniny hormonów płciowych na membranach nanofiltracyjnych potwierdziły występowanie tego zjawiska. Wykazano wpływ hydrofobowości estrogenów, wyrażonej przez $\log K_{ow}$, na skuteczność ich usuwania. Estrogeny o większej wartości przypisanego im $\log K_{ow}$ miały większy współczynnik retencji i charakteryzowały się równocześnie dużą adsorpcją na powierzchni membrany. Zmniejszenie adsorpcji estrogenów uzyskano w obecności jonów wapnia, które prawdopodobnie preferencyjnie blokowały centra aktywne membrany. Dowodzi to dwustopniowego mechanizmu separacji w procesie nanofiltracji – w pierwszym stopniu związek ulega adsorpcji na powierzchni membrany, a w drugim przechodzi przez nią na drodze dyfuzji i/lub konwekcji określonej jego powinowactwem do polimeru membrany, czy też zdolnością do rozpuszczania. Występowanie estrogenów w wodach omówiono w pracy [3], a możliwości wykorzystania procesu nanofiltracji do ich usuwania przedstawiono szerzej w pracy [4].

Warstwa naskórkowa (separacyjna) asymetrycznej membrany nanofiltracyjnej jest zazwyczaj nośnikiem ładunku ujemnego [5], co minimalizuje adsorpcję ujemnie naładowanych związków powodujących powlekanie powierzchni membrany, prowadzące do zmniejszenia jej wydajności (fouling). Zjawisko to powodują np. substancje organiczne naturalnie obecne w wodach powierzchniowych. W przypadku separacji mikrozanieczyszczeń organicznych, obecność grup sulfonowych i/lub karboksylowych – nadających membranę ładunek ujemny – umożliwia tworzenie tzw. mostków wodorowych pomiędzy usuwanym zanieczyszczeniem i membraną oraz – na drodze adsorpcji – wiązanie cząsteczek mikrozanieczyszczeń w jej strukturach. Zjawisko adsorpcji warunkowane jest także obecnością grup polarnych w cząsteczkach mikrozanieczyszczeń, przy czym wpływ poszczególnych grup na skuteczność adsorpcji zmniejsza się w szeregu [6]:

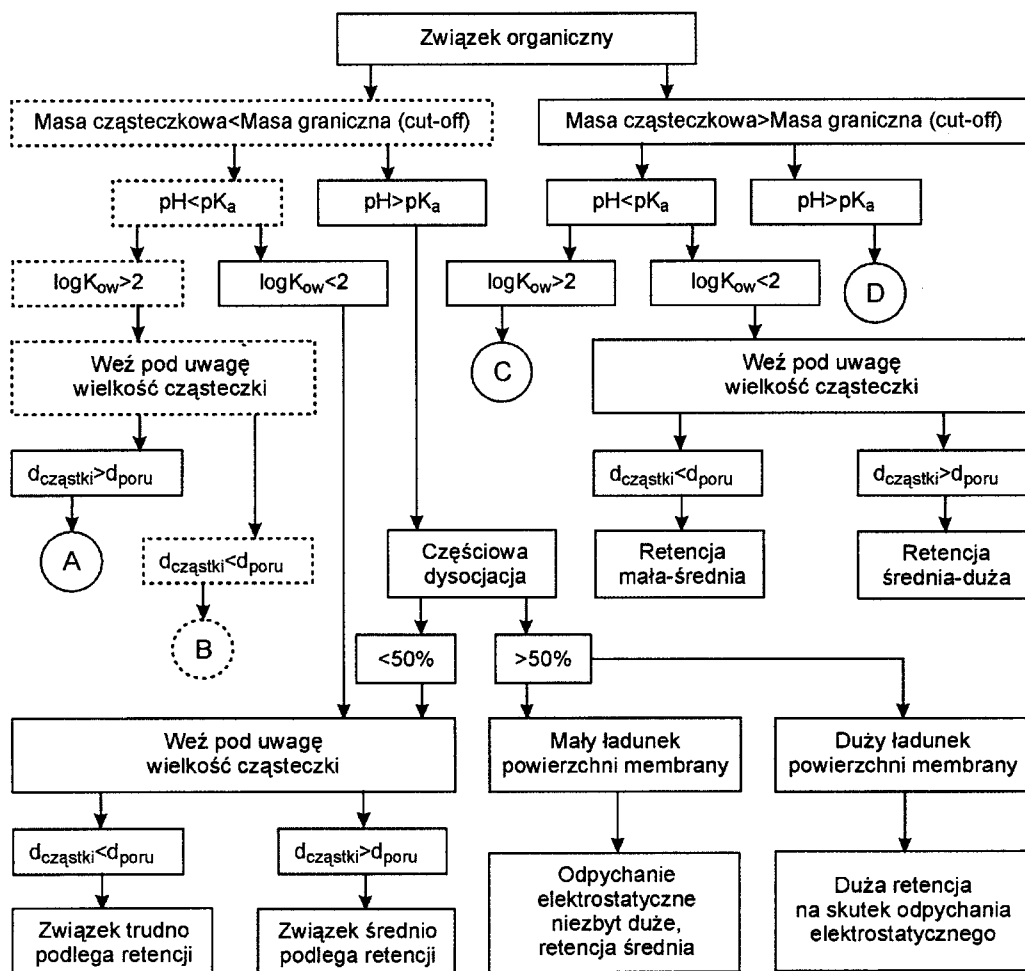


Zaproponowany w pracy [7] diagram prognozowania retencji mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie nanofiltracji i odwróconej osmozy uwzględnia właściwości fizyczno-chemiczne mikrozanieczyszczeń organicznych, jak również samej membrany (rys. 1). Ocena wzajemnych relacji cząsteczka organiczna–membrana stanowi podstawę prognozowania wartości współczynnika retencji. Diagram prognozowania współczynnika retencji wyraźnie uzależnia wartość retencji od wartości $\log K_{ow}$, charakteryzującego hydrofobowość/hydrofilowość poszczególnych związków (przypadki A, B i C odnoszące się do związków hydrofobowych). Z uwagi na fakt, że dotyczy to równocześnie dwóch przypadków, tj. gdy średnica cząsteczki jest większa lub mniejsza od średnicy porów membrany, to prawdopodobna adsorpcja początkowa, wywołana hydrofobowością związku, dotyczy zarówno powierzchni, jak i warstwy naskórkowej oraz kolejnych warstw membrany, w przypadku membran kompozytowych. Fakt ten jest bardzo często pomijany w badaniach, a właściwości separacyjne odnoszone są wyłącznie do warstwy naskórkowej membrany. Ponadto oceny adsorpcji mikrozanieczyszczeń na membranie dokonuje się zazwyczaj w nieprzepływowych układach laboratoryjnych (bez ciśnienia transmembranowego), co utrudnia interpretację wyników w powiązaniu z wartościami współczynnika retencji danego związku w rzeczywistych (przepływowych) warunkach filtracji membranowej.

Adsorpcja w procesie nanofiltracji jest zjawiskiem towarzyszącym membranowej separacji hydrofobowych mikrozanieczyszczeń organicznych. Ważnym zagadnieniem jest zatem określenie wpływu procesu adsorpcji na wartość współczynnika retencji danego związku organicznego. Membranę należy zatem rozpatrywać nie tylko jako fizyczną barierę separacji, ale także jako swoisty sorbent. W tym drugim przypadku membrana może stanowić pewien magazyn zatrzymanych mikrozanieczyszczeń, które mogą utrudniać dalszą separację i powodować uwalnianie już zaadsorbowanych mikrozanieczyszczeń w trakcie procesu. Nastąpi to prawdopodobnie w momencie wysycenia membrany, czyli w czasie, gdy wszystkie grupy funkcyjne zostaną obsadzone przez cząsteczki separowanego zanieczyszczenia. W literaturze brakuje informacji dotyczących separacji mikrozanieczyszczeń organicznych w opisanych warunkach.

Przedmiot i metodyka badań

Do badań modelowych wybrano integralnie asymetryczną membranę nanofiltracyjną z octanu celulozy, a usuwanym z wody mikrozanieczyszczeniem był bisfenol A (BPA, dian, 2,2-bis(p-hydroksyfenylo)propan), reprezentant grupy ksenoestrogenów, stanowiący środowiskowe zanieczyszczenie



Rys. 1. Diagram prognozowania retencji mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie nanofiltracji i odwróconej osmozy [7] – linia przerywana dotyczy rozpatrywanego przypadku (A – początkowa retencja wywołana adsorpcją zmniejsza się wolno, retencja średnia zależy od dyfuzji i K_{ow} , B – początkowa retencja wywołana adsorpcją; retencja mała, zależna od dyfuzji i K_{ow} , C – retencja od średniej do dużej, zależna od dyfuzji i K_{ow} , D – retencja duża dzięki odpychaniu elektrostatycznemu, K_{ow} – współczynnik podziału n-oktanol/woda)

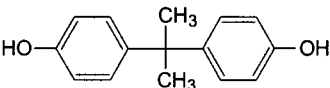
o znacznej aktywności biologicznej (tab. 1). W badaniach wyznaczono stopień usunięcia tego mikrozanieczyszczenia na membranie oraz podjęto próbę określenia mechanizmu jego separacji z uwzględnieniem wpływu procesu adsorpcji.

Do badań mających na celu określenie wartości współczynnika retencji i stopnia adsorpcji w procesie nanofiltracji zastosowano roztwory bisfenolu A (wzorec firmy Sigma-Aldrich Polska) o stężeniach 40 mg/m³, 100 mg/m³, 200 mg/m³ i 400 mg/m³ w wodzie zdejonizowanej. Roztwór roboczy bisfenolu A o stężeniu 0,001% (1 mg/100 cm³) przygotowano w metanolu i dodano w odpowiednich ilościach do wody zdejonizowanej. Stężenie bisfenolu A oznaczono w próbkach wody przed i po procesie nanofiltracji, z wykorzystaniem dwuetapowego szlaku analitycznego SBSE-GC/MS (SIM).

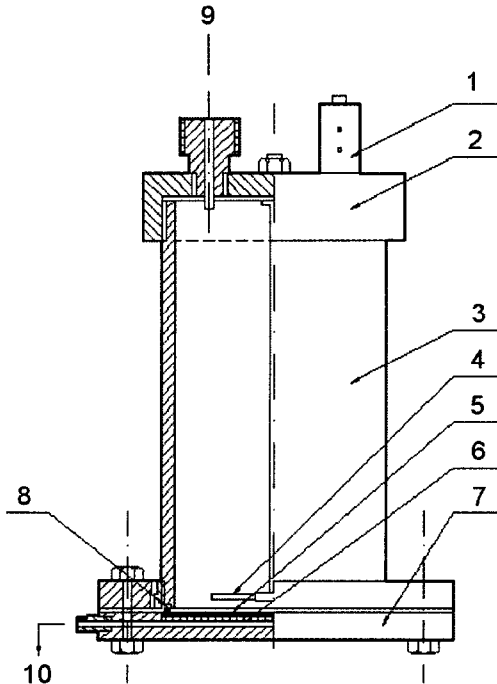
Etap pierwszy obejmował reakcję acylowania bisfenolu A w wodzie i ekstrakcję sorpcyjną (Stir Bar Sorptive Extractions – ekstrakcja z wykorzystaniem ruchomego elementu sorpcyjnego) na pręcie z polidimetylosiloksanu o długości 2 cm

i średnicy 2 mm. W drugim etapie, po desorpcji ekstraktu w płuczce ultradźwiękowej, przeprowadzono analizę jakościowo-ilościową z wykorzystaniem systemu analitycznego Saturn 2100 T firmy Varian, w skład którego wchodził kapilarny chromatograf gazowy sprzężony on-line ze spektrometrem masowym typu ion trap. Chromatograf wyposażono w kapilarną kolumnę chromatograficzną VF-5ms firmy Varian. Jako gaz nośny zastosowano hel (5 N) przepływający z prędkością 1,1 cm³/min. Temperaturę pieca zaprogramowano w zakresie 80÷290 °C. Pozostałe parametry temperaturowe były następujące: dawkovnik typu split/splitless – 280 °C, pułapka jonowa i źródło jonów – 200 °C. Analizę ilościową przeprowadzono w oparciu o wykresy do monitorowania wybranych jonów (SIM), tj. przy m/z równym 213, 228, 255 i 312. Otrzymane wartości sygnałów analitycznych skorygowano o poziom stałej zawartości wzorca strzykawkowego (piren). Granica wykrywalności metody SBSE-GC/MS (SIM) w przypadku bisfenolu A wynosiła 1 mg/m³.

Tabela 1. Struktura cząsteczkowa i właściwości fizyczno-chemiczne bisfenolu A [8]

Struktura cząsteczkowa	Właściwości fizyczno-chemiczne	
	Masa molowa (C ₁₅ H ₁₆ O ₂)	228 g/mol
	Rozpuszczalność w wodzie (20 °C)	120 g/m ³
	Stała dysocjacji (pK _a)	10,1
	logK _{ow}	3,32

W badaniach zastosowano komercyjną membranę nanofiltracyjną NF-SF10 firmy Osmonics Inc. (USA), charakteryzującą się graniczną masą cząsteczkową (cut-off) w zakresie 300+500 Da. Proces nanofiltracji przeprowadzono w stalowej komorze membranowej, o pojemności 350 cm³ i powierzchni membrany 37,5 cm², zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne (rys. 2). Zastosowany układ umożliwił przeprowadzenie badań procesu w układzie filtracji jednokierunkowej (dead-end). Filtrację prowadzono przy ciśnieniu transmembranowym równym 0,5 MPa, 1,0 MPa, 1,5 MPa, 2,0 MPa i 2,5 MPa, a temperatura filtrowanego roztworu wynosiła 20 °C.



Rys. 2. Schemat aparatu do testowania membran w systemie dead-end (1 – zawór bezpieczeństwa, 2 – pokrywa górna, 3 – cylinder ciśnieniowy, 4 – mieszadło magnetyczne, 5 – membrana, 6 – płytka perforowana, 7 – pokrywa dolna, 8 – uszczelka, 9 – doprowadzenie gazu, 10 – odprowadzenie permeatu)

Oceny parametrów transportowo-separacyjnych membrany nanofiltracyjnej, jak również jej właściwości sorpcyjnych w odniesieniu do badanego mikrozanieczyszczenia dokonano wykorzystując równania przedstawione w tabeli 2. Wyznaczenie skuteczności procesu nanofiltracji umożliwiły zarówno pomiary wydajności (J_v) – równanie (1), jak i selektywności membrany (R) – równanie (2), natomiast do określenia skuteczności adsorpcji (A) bisfenolu A na membranie wykorzystano równanie (3).

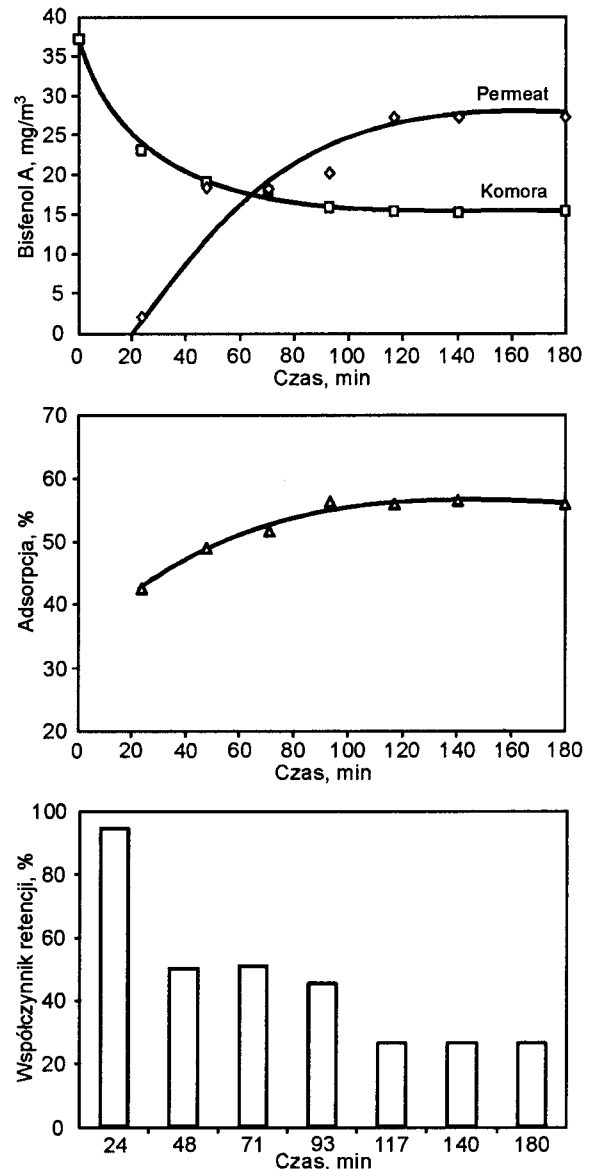
Tabela 2. Równania służące ocenie właściwości transportowo-separacyjnych i sorpcyjnych membrany

Parametr, jednostka			Równanie
Właściwości	transportowe	objętościowy strumień permeatu (J_v), m ³ /m ² s	$J_v = \frac{V}{Ft} \quad (1)$
	separacyjne	współczynnik retencji (R), %	$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n}\right) 100 \quad (2)$
	sorpcyjne	adsorpcja związku organicznego na membranie (A), %	$A = \left(1 - \frac{c_r V_r + c_p V_p}{c_n V_n}\right) 100 \quad (3)$

V – objętość (dm³), F – powierzchnia membrany (m²), t – czas filtracji (s), c – stężenie (mg/m³); indeksy: r – retentat, p – permeat, n – nadawa

Dyskusja wyników

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany stężenia bisfenolu A (stężenie początkowe 40 mg/m³) w komorze i permeacie, a także skuteczność jego adsorpcji oraz zmianę wartości

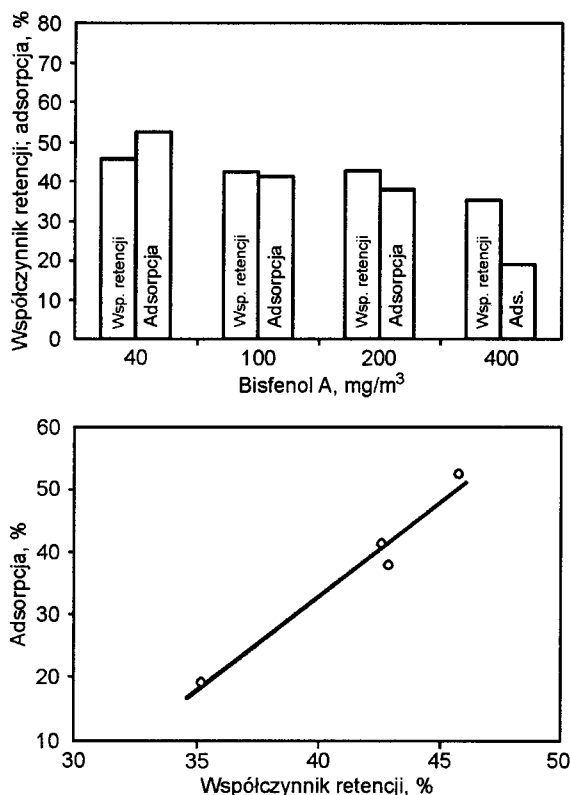


Rys. 3. Zmiany stężenia bisfenolu A w komorze i permeacie oraz dynamiczna adsorpcja i współczynnik retencji podczas nanofiltracji (stężenie bisfenolu A w wodzie 40 mg/m³, ciśnienie transmembranowe 2,0 MPa)

współczynnika retencji. Badania wykazały, że wraz ze wzrostem czasu filtracji membranowej (ciśnienie transmembranowe 2,0 MPa) zwiększało się stężenie bisfenolu A w permeacie, czemu towarzyszyło zmniejszenie jego zawartości w komorze. Ubytek bisfenolu A w komorze był niewspółmiernie duży w stosunku do ilości tego mikrozanieczyszczenia odprowadzanego z układu w strumieniu permeatu ($c_p V_p$), co świadczyło o jego adsorpcji na powierzchni i w porach membrany. Stwierdzono, że ilość bisfenolu A zaadsorbowanego na membranie zwiększała się w pewnym przedziale czasu trwania procesu (0→90 min), po którym utrzymywało się stałe stężenie separowanego składnika. Uzyskana wartość współczynnika retencji w badanym przedziale czasu (24→180 min) wynosiła od 94,6% do 26,5% (śr. 45,8%). Nie zaobserwowano natomiast znacznych zmian wydajności membrany, ponieważ średni objętościowy strumień permeatu wynosił $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$ i był o ok. 8% mniejszy od wyznaczonego podczas procesu kondycjonowania membrany wodą zdejonizowaną.

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki można stwierdzić, że narastające podczas nanofiltracji zjawisko adsorpcji zmniejsza wartość współczynnika retencji związku organicznego usuwanego na membranie. Zaobserwowany stan równowagi, w którym wartości obu badanych parametrów (adsorpcja i współczynnik retencji) były stałe, prawdopodobnie odpowiadał nasyceniu powierzchni membrany separowanym zanieczyszczeniem.

Podobne badania przeprowadzono również przy większych stężeniach bisfenolu A w wodzie (100 mg/m^3 , 200 mg/m^3 i 400 mg/m^3). Proces nanofiltracji prowadzono do momentu odbioru 50% objętości nadawy, przy stałym ciśnieniu transmembranowym równym 2,0 MPa. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunku 4. Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem stężenia początkowego bisfenolu A w wodzie

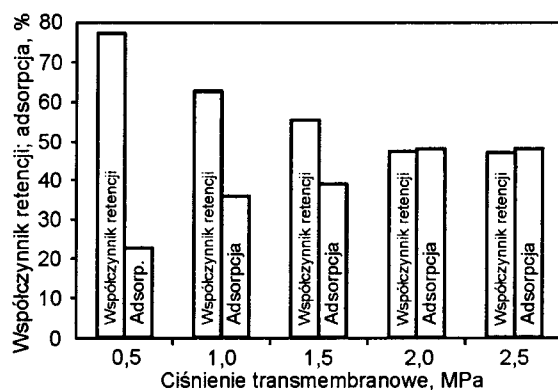


Rys. 4. Zależność współczynnika retencji i adsorpcji bisfenolu A od stężenia oraz korelacja badanych parametrów przy stałym ciśnieniu transmembranowym 2,0 MPa

wystąpiło pogorszenie skuteczności jego usuwania z 45,8% ($c_n=40 \text{ mg/m}^3$) do 35,2% ($c_n=400 \text{ mg/m}^3$), z równoczesnym zmniejszeniem adsorpcji tego mikrozanieczyszczenia na membranie i w jej strukturze (z 52,5% do 19,1%). Można zauważyć, że 10-krotne zwiększenie stężenia bisfenolu A w wodzie spowodowało zmniejszenie stopnia adsorpcji związku aż o około 64%. Graficzna zależność między współczynnikiem retencji i stopniem adsorpcji, przy przyjętych w pracy stężeniach, wskazuje na liniową korelację obu parametrów ($R^2=96,7\%$), co potwierdza, że retencja bisfenolu A była zależna głównie od jego adsorpcji na membranie i w jej strukturze.

Można stwierdzić, że towarzyszące separacji nanofiltracyjnej zjawisko adsorpcji hydrofobowych związków na membranie i w jej strukturze jest narastające w czasie procesu i powoduje, że stężenie związku w obrębie membrany zwiększa się, co ma zasadniczy wpływ na jakość permeatu. Jednakże rozwinięta struktura membrany znacznie zwiększa jej zdolności sorpcyjne i wydłuża czas filtracji potrzebny do wysycenia jej materiału. Stosowane w praktyce chemiczne czyszczenie membran ma również zasadniczy wpływ na właściwości membrany zarówno pod względem jej wydajności, jak i przywracania jej potencjału sorpcyjnego.

Z punktu widzenia eksploatacji procesu nanofiltracji ważne jest również określenie wpływu ciśnienia transmembranowego na wartość współczynnika retencji i adsorpcję zanieczyszczeń. Zależność badanych parametrów od ciśnienia transmembranowego podczas nanofiltracji roztworu bisfenolu A przedstawiono na rysunku 5. Stwierdzono, że przy stałym stężeniu bisfenolu A w wodzie (40 mg/m^3) wartość współczynnika retencji zmniejszała się wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego (z 77% do 47%), a stopień adsorpcji tego związku na membranie i w jej strukturach wzrastał (z 23% do 48%).



Rys. 5. Zależność współczynnika retencji i adsorpcji bisfenolu A od ciśnienia transmembranowego podczas nanofiltracji (stężenie bisfenolu A w wodzie 40 mg/m^3)

Zmniejszenie wartości współczynnika retencji (R) wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego nanofiltracji jest powszechnie obserwowane w przypadku separacji związków organicznych charakteryzujących się dużym powinowactwem do polimeru membrany [10]. Jest to spowodowane wpływem ciśnienia transmembranowego na zjawisko adsorpcji, co potwierdzają prezentowane wyniki badań. Wraz ze wzrostem ciśnienia nastąpił wzrost stężenia związku na membranie i w jej strukturach (adsorpcja) i co za tym idzie – zmniejszenie skuteczności jego usuwania w wyniku nasycenia powierzchni membrany separowanym zanieczyszczeniem.

Podsumowanie

Badana membrana nanofiltracyjna z octanu celulozy charakteryzowała się małą wartością współczynnika retencji w stosunku do separowanego bisfenolu A. Graniczna masa cząsteczkowa (cut-off) w przypadku tej membrany była większa niż usuwanego związku hydrofobowego, co uzależniło retencję głównie od zjawiska adsorpcji. Uzyskane w pracy wyniki badań są zgodne z retencją prognozowaną według diagramu przedstawionego w pracy [7].

Stwierdzono, że towarzysząca separacji nanofiltracyjnej adsorpcja bisfenolu A zwiększała się aż do momentu wysycenia membrany. W tym swoistym stanie równowagi utrzymywała się stała jakość permeatu, przy czym skuteczność adsorpcji zależała zarówno od stężenia usuwanego związku, jak i ciśnienia transmembranowego podczas procesu nanofiltracji. Może to powodować trudności w usuwaniu mikrozanieczyszczeń w zależności od ich stężenia w wodzie oraz warunków operacyjnych procesu nanofiltracji.

Podczas regularnego czyszczenia membran powstają roztwory poregeneracyjne, charakteryzujące się znacznie większą ilością biologicznie aktywnych mikrozanieczyszczeń niż w wodzie surowej, co powoduje konieczność ich oczyszczania i skutecznego unieszkodliwienia.

LITERATURA

Dudziak, M., Bodzek, M. Separation of Bisphenol A by Nanofiltration under Conditions of Membrane Surface Saturation. *Ochrona Środowiska* 2008, Vol. 30, No. 2, pp. 17–21.

Abstract: The aim of the study was to assess the efficiency of separating bisphenol A (a xeno-estrogen classified as an environmental pollutant of a comparatively high biological activity) by nanofiltration, at varying concentration (40 to 400 mg/m³) and transmembrane pressure (0.5 to 2.5 MPa) in the course of the process. Consideration was also given to the effect of membrane surface saturation on the retention coefficient of the micropollutant being removed. It has been shown that bisphenol A underwent adsorption on the membrane and in the membrane structures (a phenomenon concomitant with nanofiltration) and that the extent of adsorption increased up to the moment of membrane surface saturation. Once the membrane

2. M. DUDZIAK, M. BODZEK: Wybrane czynniki uzależniające eliminację hormonów z wody w procesie nanofiltracji. *INSTAL*, 2007, nr 4, ss. 48–52.
3. M. DUDZIAK, K. LUKS-BETLEJ: Ocena obecności estrogenów – steroidowych hormonów płciowych – w wybranych wodach rzecznych w Polsce. *Ochrona Środowiska*, 2004, vol. 26, nr 1, ss. 21–24.
4. M. DUDZIAK, M. BODZEK: Możliwości wykorzystania nanofiltracji do usuwania estrogenów z roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska*, 2005, vol. 27, nr 2, ss. 9–12.
5. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. *Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO*, Bydgoszcz 2005.
6. Y. KISO: Factors affecting adsorption of organic solutes on cellulose in an aqueous solution system. *Chromatographia*, 2001, No. 22 (1), pp. 55–58.
7. C. BELLONA, J.E. DREWES, P. XU, G. AMY: Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review. *Water Research*, 2004, No. 38, pp. 2795–2809.
8. L.D. NGHIEM, A.I. SCHÄFER: Critical risk points of nanofiltration and reverse osmosis processes in water recycling applications. *Desalination*, 2006, No. 187, pp. 303–312.
9. Y. YOON, P. WESTERHOFF, S.A. SNYDER, E.C. WERT, J. YOON: Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 2007, No. 202, pp. 16–23.
10. G. DUCOM, C. CABASSUD: Interests and limitations of nanofiltration for the removal of volatile organic compounds in drinking water production. *Desalination*, 1999, Vol. 124, pp. 115–123.

surface was saturated, no changes were observed in the value of the parameter examined, and the retention coefficient of the pollutant being removed remained constant. The adsorption phenomenon was found to depend both on the concentration of the pollutant in the water and on the transmembrane pressure in the course of the process. It can therefore be expected that during separation of the organic micropollutants which are present in the water the efficiency of the treatment process will be disturbed. It has been emphasized that regular membrane cleaning produces postregeneration solutions where the quantity of biologically active micropollutants is higher than in raw water, and this necessitates their treatment and an efficient decontamination.

Keywords: Water treatment, nanofiltration, bisphenol A, membrane surface saturation.