

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Porównanie efektywności wybranych procesów
fizykochemicznych w aspekcie usuwania estrogenów
i ksenoestrogenów z oczyszczonych ścieków
komunalnych**

mgr inż. Edyta Burdzik-Niemiec

Promotor
dr hab. inż. Mariusz Dudziak, prof. nzw. w Pol. Śl.

Gliwice 2017

STRESZCZENIE

Obecność mikrozanieczyszczeń organicznych, szczególnie związków zakłócających procesy hormonalne w wodach powierzchniowych stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia i życia organizmów, w tym również dla człowieka. Niebezpieczna aktywność biologiczna tych związków (w tym również toksyczność) oraz duża odporność na biodegradację stwarza konieczność prowadzenia badań nad ich usuwaniem w niekonwencjonalnych procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Jako efektywne metody eliminacji mikrozanieczyszczeń najczęściej rozpatrywane są procesy zaawansowanego utleniania i ciśnieniowe techniki membranowe, gdyż na ich skuteczność nie wpływa toksyczny charakter usuwanych związków, tak jak ma to miejsce w przypadku metod biologicznych.

Celem niniejszej pracy było porównanie efektywności wybranych procesów fizykochemicznych (procesy zaawansowanego utleniania i membranowe tj. ultra- i nanofiltracja) w aspekcie usuwania estrogenów (17β -estradiol, 17α -etynyloestradiol) i ksenoestrogenów (bisfenol A) z modelowych i rzeczywistych oczyszczonych ścieków komunalnych. Jako matrycę porównawczą stosowano roztwór wody zdejonizowanej z dodatkiem badanych związków. Procesy utleniania (fotoliza, fotoliza-ozonowanie, fotokataliza oraz fotokataliza wspomagana węglem aktywnym) realizowano w reaktorze porcjowym. Filtrację membranową realizowano w systemie dead-end stosując komercyjne membrany płaskie do ultra- i nanofiltracji. W procesie ultrafiltracji wykorzystano również membrany własne zmodyfikowane nanomateriałami. Roztwory scharakteryzowano pod względem potencjału toksykologicznego stosując trzy testy tj. enzymatyczny Microtox[®], przeżywalności Daphtokit F[®] i wzrostowy *Lemna minor*.

Skuteczność rozkładu mikrozanieczyszczeń podczas ozonowania i fotolizy zależała zarówno od warunków operacyjnych procesu (ozonowanie – zastosowana dawka ozonu od 1 do 10 mg/dm³, czas reakcji od 1 do 10 min oraz wartość pH w zakresie od 4 do 9, fotoliza – czas naświetlania od 0 do 30 min), rodzaju związku (bisfenol A, 17β -estradiol, 17α -etynyloestradiol) jak i matrycy wodnej (roztwór wody zdejonizowanej, odpływ modelowy i rzeczywisty). Określono, że dla badanych estrogenów (17β -estradiolu oraz 17α -etynyloestradiolu) zastosowanie zarówno procesu UV jak i UV/O₃ (dawka ozonu 3 mg/dm³) umożliwiło osiągnięcie zbliżonych stopni rozkładu. Jednakże w przypadku potrzeby eliminacji z wody mikrozanieczyszczeń mało podatnych na rozkład takich jak bisfenol A,

korzystniejsze było zastosowanie układów złożonych (UV/O₃). Rozkład tego ksenoestrogenu podczas oczyszczania odpływu rzeczywistego w układzie UV/O₃ przekraczał 90%. W przypadku pojedynczego procesu naświetlania w celu uzyskania wysokiej skuteczności rozkładu bisfenolu A niezbędne było zastosowanie długiego czasu naświetlania. Z kolei w procesie ozonowania obniżenie stężenia badanego związku wyraźnie zależało od zastosowanej dawki utleniacza.

Porównując eliminację mikrozanieczyszczeń w procesie fotokatalizy (z TiO₂ 100 mg/dm³) prowadzonym bez i z dodatkiem węgla aktywnego (dawka od 1-20 mg/dm³) określono, że korzystniejsze jest prowadzenie procesu z dodatkiem tego adsorbentu. Skuteczność pojedynczej fotokatalizy zależała od wielu czynników (czas procesu, rodzaj oczyszczanej matrycy) oraz właściwości fizykochemicznych mikrozanieczyszczeń. Ponadto wykazano również, że dawka węgla aktywnego powinna zostać dobrana doświadczalnie. Zbyt mała dawka węgla aktywnego nie pozwalała osiągnąć efektu synergii, a zbyt duża zakłócała proces oczyszczania.

Na podstawie przeprowadzonych badań określono, że stopnie rozkładu badanych związków były wyższe w przypadku odpływu rzeczywistego (charakteryzującego się największym stężeniem zanieczyszczeń), niż wykazano dla roztworu wody zdejonizowanej i odpływu modelowego w każdym realizowanym procesie zaawansowanego utleniania. Prawdopodobnie związane było to z obecnością w odpływie rzeczywistym ścieków fotosensybilizatorów, które wspomagały proces rozkładu mikrozanieczyszczeń.

Ponadto, stwierdzono, że eliminacja mikrozanieczyszczeń w ciśnieniowych procesach membranowych zależała od rodzaju procesu (ultrafiltracja – ΔP od 2,0 do 0,1 MPa, nanofiltracja – $\Delta P = 2,0$ MPa), przy czym skuteczniejszy był proces nanofiltracji. W badaniach udokumentowano możliwość wytworzenia membran ultrafiltracyjnych (materiał membranotwórczy polietersulfon PES modyfikowany mieszaniną nanorurek węglowych SWCNT i MWCNT-COOH) o właściwościach separacyjnych zbliżonych do membran nanofiltracyjnych. Stwierdzono również, że w obu realizowanych procesach membranowych niekorzystne zjawisko foulingu membrany paradoksalnie zwiększało retencję mikrozanieczyszczeń.

W ostatnim etapie badań wykazano, że toksyczność roztworów poprocesowych zależała od rodzaju, czy też konfiguracji procesów utleniania (UV, UV/O₃, UV/TiO₂ oraz UV/TiO₂-AC). W tym zakresie odnotowano również różną wrażliwość organizmów wskaźnikowych. Jednak w każdym z badanych procesów utleniania były generowane toksyczne produkty uboczne.