

USUWANIE ANTROPOGENICZNYCH MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z RÓŻNYCH STRUMIENI WODNYCH W PROCESIE SEKWENCYJNYM FK/UF/NF

Edyta Kudlek¹, Mariusz Dudziak¹, Jolanta Bohdziewicz¹, Gabriela Kamińska¹

¹ Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wodnej i Ścieków, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, e-mail: edyta.kudlek@polsl.pl, jolanta.bohdziewicz@polsl.pl, mariusz.dudziak@polsl.pl, gabriela.kaminska@polsl.pl

STRESZCZENIE

Znaczna liczba mikrozanieczyszczeń organicznych pochodzenia antropogenicznego zaliczana jest do związków trudno- lub niebiodegradowalnych, mogących negatywnie oddziaływać na organizmy żywe, w tym również na zdrowie człowieka. Za główne źródło tego rodzaju zanieczyszczeń uznawane są ścieki bytowo-gospodarcze oraz ścieki z różnych gałęzi przemysłu. Celem pojętych badań było opracowanie metody pozwalającej na usunięcie z różnych strumieni wodnych wybranych mikrozanieczyszczeń tj. diklofenaku, oktylofenolu, antracenu oraz benzo[a]pirenu w oparciu o zawansowane procesy utleniania oraz techniki filtracji membranowej. Badania prowadzono na roztworach sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej oraz modelowych i rzeczywistych ściekach zawierających mikrozanieczyszczenia o stężeniu 0,5 mg/dm³. Zastosowano fotokatalityczne utlenianie w obecności TiO₂ prowadzone w reaktorze porcjowym wyposażonym w lampę UV o mocy 150 W. Uzyskane roztwory poprocesowe poddano procesowi ultrafiltracji mającej na celu odseparowanie cząsteczek katalizatora jak i zatrzymanie wysokocząsteczkowych związków organicznych wchodzących w skład oczyszczanych strumieni wodnych. Proces realizowano w układzie filtracji jednokierunkowej przy ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 0,2 MPa. Wykonana analiza chromatograficzna mająca na celu określenie stopnia usunięcia badanych mikrozanieczyszczeń w roztworach podprocesowych wskazała na ich niecałkowity rozkład w procesie fotokatalizy oraz na generowanie znacznej liczby ubocznych produktów ich utleniania. W celu ich kompletnej eliminacji zastosowano drugi etap filtracji membranowej przy użyciu membrany nanofiltracyjnej. Zaproponowany układ łączący fotokatalizę z dwustopniową filtracją membranową pozwolił na ponad 91% usunięcie mikrozanieczyszczeń z roztworów wodnych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej oraz na całkowite usunięcie związków oraz ubocznych produktów ich utleniania ze ścieków modelowych jak i rzeczywistych.

Słowa kluczowe: mikrozanieczyszczenia organiczne, środowisko wodne, układ sekwencyjny, fotokataliza, ultrafiltracja, nanofiltracja

REMOVAL OF ANTROPOGENIC ORGANIC MICROPOLLUTANTS FROM DIFFERENT WATER STREAMS IN THE FK/UF/NF SEQUENTIAL SYSTEM

ABSTRACT

A significant number of anthropogenic organic micropollutants are classified as hardly- or non-biodegradable compounds, which may adversely affect the living organisms, including human health. Municipal wastewater and wastewater from various industry sectors are considered as the main source of this type of pollutants. The aim of the conducted study was to develop a method for the removal of selected micropollutants such as diclofenac, octylphenol, anthracene and benzo[a]pyrene from various water streams, based on advanced oxidation processes and membrane filtration techniques. The research was carried out on solutions prepared on the basis of deionised water as well as a model and actual effluent from a mechanical-biological wastewater treatment line. The concentration of micropollutions was 0.5 mg/dm³. Photocatalytic oxidation was applied in the presence of TiO₂ in a batch reactor equipped with a 150 W UV lamp. The post-processing solutions were subjected to the ultrafiltration process, which allowed for the separation of catalyst particles and retention of high molecular weight organic compounds occurring in the treated water streams. The membrane filtration process was operated in a dead-end mode at a transmembrane pressure of 0.2 MPa. For their complete elimination, the second stage of membrane filtration using a nanofiltration membrane was applied. The chromatographic analysis, performed to determine the removal

degree of tested micropollutants in the post-processing solutions, indicated their incomplete decomposition in the photocatalysis process and the generation of a significant number of their oxidation by-products. The proposed sequential system that combines photocatalysis with two-stage membrane filtration, allowed for over 91% removal of micropollutants from water solutions prepared on the basis of deionised water as well as for a complete removal of the compounds and their oxidation by-products from model and actual wastewater effluents.

Keywords: organic micropollutants, water environment, sequential system, photocatalysis, ultrafiltration, nanofiltration

WSTĘP

Wzrastające wymagania dotyczące jakości wody wymuszają potrzebę opracowania nowych technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych jak i ścieków przemysłowych pozwalających na usuwanie nawet śladowych stężeń zanieczyszczeń w nich zawartych. Szczególnie istotne jest ograniczenie przedostawania się do środowiska substancji priorytetowych oraz tych uznawanych za potencjalnie niebezpieczne, których głównym źródłem punktowym są odpływy z konwencjonalnych oczyszczalni ścieków [Kim, Zoh 2016]. Mikrozanieczyszczenia te przyczyniają się do nieodwracalnych zmian obserwowanych w zbiornikach wodnych, wśród których wymieniamy między innymi: zmiany histopatologiczne w ciele ryb [Tetreault i in. 2012, Galus i in. 2013], zmiany w populacjach bezkręgowców [Peschke i in. 2014] oraz obniżenie zdolności skorupiaków do rozkładu materii organicznej [Margot i in. 2015], co może wpłynąć na zachwianie równowagi całych ekosystemów wodnych.

Wśród metod pozwalających na eliminację mikrozanieczyszczeń z różnych matryc wodnych największą popularność zyskały zaawansowane procesy utleniania [Ribeiro i in. 2015, Zhou i in. 2015, Rozas i in. 2016], które niejednokrotnie prowadzą do niepełnej mineralizacji usuwanych zanieczyszczeń i przyczyniają się do generowania toksycznych ubocznych produktów ich rozkładu. Na uwagę zasługują również ciśnieniowe procesy membranowe, w tym proces nanofiltracji i odwróconej osmozy [Coday i in. 2014, Barbosa i in. 2016], w trakcie których retencja zanieczyszczeń zależy od charakterystyki stosowanej membrany, warunków operacyjnych procesu takich jak temperatura, przepływ oraz ciśnienie transmembranowe, jak również od właściwości fizykochemicznych usuwanych związków, ich stężenia, jak i składu chemicznego roztworu, w którym się znajdują [Oulton i in. 2010]. Należy jednak podkreślić, że w trakcie realizacji procesu

separacji membranowej, obok strumienia oczyszczonego permeatu, powstaje odpad niebezpieczny w postaci retentatu, będący stężonym koncentratem usuwanych mikrozanieczyszczeń [Justo i in. 2014]. Zintegrowanie fizyko-chemicznych procesów rozkładu zanieczyszczeń z ciśnieniowymi technikami membranowymi pozwala na rozwiązanie problemu powstających w trakcie naturalnej lub wspomaganą degradacji ubocznych produktów rozkładu mikrozanieczyszczeń oraz na oczyszczenie powstającego w trakcie filtracji membranowej wysoko obciążonego strumienia retentatu [Pérez-González i in. 2012]. Ciekawą alternatywę stanowią hybrydowe układy oczyszczania łączące procesy fotochemicznego utleniania z technikami membranowymi przez zastosowanie membran o właściwościach fotochemicznych [Athanasekou i in. 2015].

W pracy oceniono efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych zaliczanych do substancji priorytetowych oraz związków potencjalnie toksycznych tj. diklofenaku, oktylofenolu, antracenu oraz benzo(a)pirenu z roztworów wodnych w układzie sekwencyjnym łączącym zaawansowane procesy utleniania – fotokatalizę z dwustopniową filtracją membranową – ultrafiltracją i nanofiltracją. Badania prowadzono na roztworach sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej oraz modelowych i rzeczywistych ścieków zawierających mieszaniny wzorców mikrozanieczyszczeń. Toksyczność roztworów podprocesowych oceniono przy użyciu testu Microtox®.

METODYKA BADAŃ

Przedmiot badań stanowiły trzy roztwory wodne zawierające mieszaninę wzorców mikrozanieczyszczeń organicznych firmy Sigma-Aldrich o czystości >99% tj. diklofenaku, oktylofenolu, antracenu oraz benzo[a]pirenu o stężeniu na poziomie 0,5 mg/dm³. Z uwagi na bardzo niską rozpuszczalność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roz-

tworach wodnych (tab. 1) wzorce wszystkich badanych mikrozanieczyszczeń przygotowano w rozpuszczalnikach organicznych.

Pierwszy badany roztwór sporządzono na bazie wody zdejonizowanej o przewodności poniżej 0,1 $\mu\text{S/cm}$, a jego charakterystykę przedstawiono w tabeli 2. Roztwór modelowych ścieków przygotowany został w oparciu o wytyczne zawarte w normie PN-72/C-04550.09 dla syntetycznych surowych ścieków komunalnych. Jego dziesięciokrotne rozcieńczenie wodą wodociągową pozwoliło na zamodelowanie 90% stopnia usunięcia wszystkich substratów roztworu w celu uzyskania roztworu, którego parametry są zbliżone do rzeczywistego odpływu z mechaniczno-biologicznego ciągu oczyszczania ścieków komunalnych. Natomiast rzeczywiste ścieki oczyszczone stanowiły mieszaninę średniodobowego odpływu z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w województwie śląskim, oczyszczającej ścieki bytowo-gospodarcze oraz przemysłowe pochodzące z przemysłu chemicznego, metalurgicznego, galwanicznego oraz samochodowego. Mechaniczno-biologiczny ciąg oczyszczania ścieków tej oczyszczalni oparty był o separację części stałych i zawieszonych na kratkach oraz

biologiczny rozkład związków organicznych w procesach predenitryfikacji, defosfatacji oraz nityfikacji z symultaniczną denitryfikacją. Odczyn sporządzonych roztworów korygowano do wartości pH 7 przy użyciu 0,1 mol/dm³ HCl lub 0,1 mol/dm³ NaOH i zaszczepiano mieszaniną badanych mikrozanieczyszczeń. Wielkości wskaźników zanieczyszczeń roztworów zestawione w tabeli 2 mieściły się w zakresie wartości podanych w normach w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

W pierwszym etapie badań roztwory wodne poddano procesowi fotochemicznego utleniania prowadzonego w laboratoryjnym reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Mainz, Niemcy). Reaktor wyposażony był w średniociśnieniową rtęciową lampę zanurzeniową o mocy 150 W, emitującą promieniowanie o długościach fali λ_{exc} z zakresu od 313 do 578 nm. Lampę umieszczono w płaszczu chłodzącym, co zapewniało utrzymanie stałej temperatury prowadzenia procesu na poziomie $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Układ napowietrzano przy użyciu

Tabela 1. Właściwości strukturalne i chemiczne badanych mikrozanieczyszczeń organicznych
Table 1. The structural and chemical properties of the studied organic micropollutants

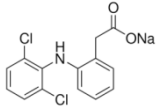
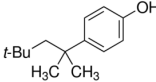
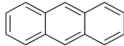
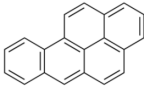
Sól sodowa diklofenaku		
	Wzór molekularny	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$
	Skrót	DCL
	Masa cząsteczkowa, g/mol	318,13
	Rozpuszczalność w H_2O , mg/dm ³	50
	log K_{ow}	4,51
4- <i>tert</i> -Octylofenol		
	Wzór molekularny	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$
	Skrót	OP
	Masa cząsteczkowa, g/mol	206,32
	Rozpuszczalność w H_2O , mg/dm ³	7,0
	log K_{ow}	4,80
Antracen		
	Wzór molekularny	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$
	Skrót	ANT
	Masa cząsteczkowa, g/mol	178,23
	Rozpuszczalność w H_2O , mg/dm ³	0,044
	log K_{ow}	4,45
Benzo[a]piren		
	Wzór molekularny	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$
	Skrót	BaP
	Masa cząsteczkowa, g/mol	252,31
	Rozpuszczalność w H_2O , mg/dm ³	0,00147
	log K_{ow}	5,97

Tabela 2. Charakterystyka fizyko-chemiczna sporządzonych roztworów wodnych [Kudlek i in. 2017b]**Table 2.** Physicochemical characteristics of prepared aqueous solutions [Kudlek i in. 2017b]

Wskaźniki zanieczyszczeń	Roztwór na bazie wody zdejonizowanej	Modelowe ścieki oczyszczone	Rzeczywiste ścieki oczyszczone
pH	7,00	7,00	7,00
Przewodność, $\mu\text{S}/\text{cm}$	7,63	772,12	925,45
Absorbancja ($\lambda=254\text{ nm}$), cm^{-1}	0,050	0,095	0,105
ChZT, $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	n.b.	30,97	32,14
BZT ₅ , $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	n.b.	5,10	5,05
N-NH ₄ , mg/dm^3	n.b.	1,52	1,56
N-NO ₃ , mg/dm^3	n.b.	3,50	3,61
N _{og.} , mg/dm^3	n.b.	6,60	6,89
P-PO ₄ , mg/dm^3	n.b.	0,40	0,37
OWO, mg/dm^3	4,58	22,01	25,41
OWN, mg/dm^3	0,15	50,42	53,47

pompki napowietrzającej o wydajności 4 dm³ powietrza na minutę. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły, pobierając próbki do analiz po 5, 10, 15, 20 i 30 minutach naświetlania. Jako katalizator zastosowano komercyjny ditlenek tytanu (TiO₂) firmy Evonik Degussa GmbH (Essen, Germany), będący mieszaniną anatazu i rutylu w stosunku wagowym 75:25. Obrana do badań dawka katalizatora wyniosła 100 mgTiO₂/dm³, a czas kontaktu katalizatora z roztworami wodnymi przed rozpoczęciem procesu ich naświetlania ustalono na 15 min.

Uzyskany roztwór podprocesowy poddano filtracji membranowej przy użyciu membrany ultrafiltracyjnej, której parametry zostały zestawione w tabeli 3. Etap ten miał na celu odseparowanie cząsteczek katalizatora z roztworów wodnych jak i zatrzymanie wysokocząsteczkowych związków organicznych wchodzących w skład modelowych i rzeczywistych ścieków oczyszczonych. Proces realizowano w układzie filtracji jednokierunkowej przy ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 0,2 MPa w stalowej celi membranowej o objętości 300 cm³. Permeat ultrafiltracyjny skierowano na drugi etap filtracji membranowej – nanofiltracji, prowadzonej również w układzie filtracji jednokierunkowej przy ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 2 MPa. Proces prowadzono do odebrania 50% objętości nadawy.

Oznaczenia stężeń mikrozanieczyszczeń w roztworach po poszczególnych etapach ich oczyszczania wykonano przy użyciu chromatografii HPLC (UV) poprzedzonej wydzieleniem analitów z roztworów o objętości 20 cm³ za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) w kolumnach jednorazowych Supelclean™ ENVI-18

o objętości 6 cm³ (1,0 g) firmy Supelco (Poznań, Polska). Szczegóły metody analitycznej przedstawiono w pracy [Kudlek i in. 2017a].

Oznaczenia stężenia azotu ogólnego, fosforanów oraz biochemiczne zapotrzebowanie tlenu i chemiczne zapotrzebowanie tlenu wykonano metodą fotometryczną przy użyciu analizatora NOVA 400 firmy Merck (Warszawa, Polska). Stężenie ogólnego węgla organicznego i ogólnego węgla nieorganicznego określono przy użyciu analizatora Multi N/C firmy Jena Analytik (Jena, Niemcy).

Tabela 3. Opis badanych membran**Table 3.** Description of tested membranes

Rodzaj membrany	Ultrafiltracyjna UF	Nanofiltracyjna NF
Symbol	V3	NF-270
Producent	Synder Filtration™	Dow Filmtec
Polimer	Polifluorek winylidenu	Poliamidowa warstwa naskórkowa
Cut-off, Da	30000	200
Współczynnik retencji NaCl, %	0	41
J _w , 10 ⁻⁶ m ³ ·m ⁻² ·s ⁻¹	10,8 ($\Delta P=0,2\text{ MPa}$)	65,4 ($\Delta P=2\text{ MPa}$)

Tabela 4. Klasyfikacja toksyczności próbek wodnych roztworów [Werle, Dudziak 2013]**Table 4.** Toxicity classification system of water solution samples [Werle, Dudziak 2013]

Inhibicja bioluminescencji, %	Klasa toksyczności
< 25,00	Brak toksyczności
25,01 – 50,00	Niska toksyczność
50,01 – 75,00	Toksyczność
> 75,00	Wysoka toksyczność

Test Microtox® umożliwił wykonanie analizy toksykologicznej uzyskanych roztworów podprocesowych. Przeprowadzono go zgodnie z procedurą Screening Test systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 firmy Modern Water (Warszawa, Polska). Procent inhibicji bioluminescencji słonowodnych bakterii *Aliivibrio fischeri* wyznaczono po 5 minutowej ekspozycji na działanie próbki względem próby kontrolnej stanowiącej 2% roztwór NaCl. Interpretację uzyskanych wyników wykonano zgodnie z klasyfikacją toksyczności [Werle, Dudziak 2013] zestawioną w tabeli 4.

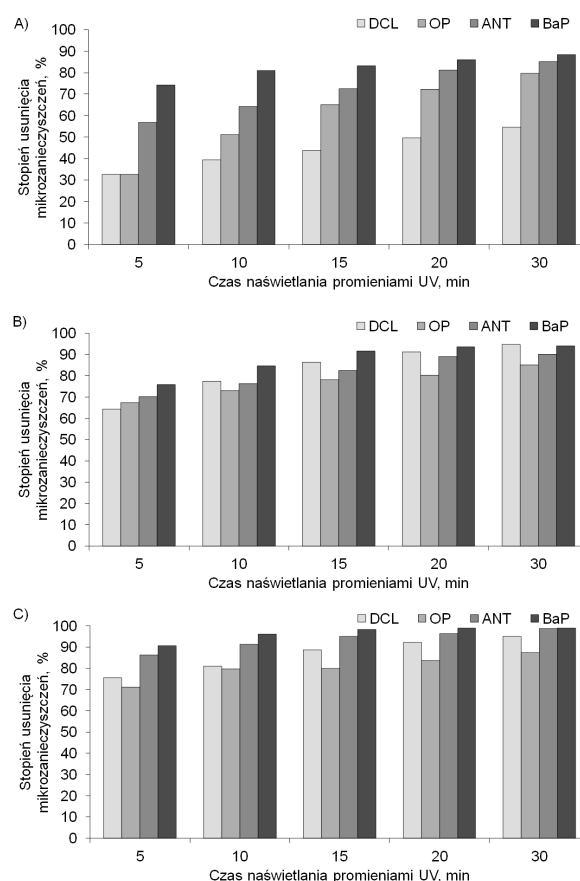
WYNIKI I DISKUSJA

Proces fotokatalitycznego utleniania mikrozanieczyszczeń pozwolił na znaczne obniżenie ich stężenia już po pierwszych 5 minutach naświetlania mieszanin reakcyjnych, co było szczególnie wyraźne w przypadku roztworu modelowego i rzeczywistego odpływu ścieków (rys.1). Stopień usunięcia diklofenaku i oktylofenolu w tych matrycach przekraczał 64%, natomiast antracenu i benzo[a]pirenu 70%. Dla porównania 5 minutowe naświetlanie promieniami UV roztworu mikrozanieczyszczeń sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej (rys. 1A) pozwoliło jedynie na 33% obniżenie stężenia diklofenaku i oktylofenolu. Można zatem przypuszczać, że obecność związków organicznych zawartych w modelowym i rzeczywistym odpływie wpłynęła korzystnie na usunięcie mikrozanieczyszczeń, które mogą być sorbowane na ich powierzchni. Ponadto Drosos i in. [2015] wykazali, że obecność naturalnych związków organicznych wpływa na wzrost stopnia zaadsorbowania mikrozanieczyszczeń na powierzchni TiO_2 pełniącego rolę katalizatora procesu fotokatalizy. Stopień zaadsorbowania zanieczyszczeń na półprzewodniku wpływa bezpośrednio na efektywność katalizowanych przez niego reakcji utleniania związków wysokoreaktywnymi rodnikami $OH\cdot$.

Wraz ze wzrostem czasu naświetlania we wszystkich trzech badanych roztworach mikrozanieczyszczeń obserwowano wzrost efektywność rozkładu poszczególnych związków. Po 30 minutowym naświetlaniu roztworu na bazie wody zdejonizowanej uzyskano 55% usunięcie diklofenaku, 80% obniżenie stężenia oktylofenolu, 85% usunięcie antracenu i ponad 88% usunięcie benzo[a]pirenu. Rozkład mikrozanieczyszczeń obec-

nych w roztworze w postaci mieszaniny przebiega znacznie mniej efektywnie niż w przypadku naświetlania roztworów zawierających tylko jeden rodzaj zanieczyszczenia, co zostało dowiedzione w badaniach własnych z tego zakresu [Kudlek i in. 2017a]. Dla przykładu usunięcie diklofenaku po 30 minutach naświetlania jego roztworu wodnego obniżyło się o ponad 90%, a dla pozostałych mikrozanieczyszczeń obserwowano po tym czasie reakcji ponad 95% obniżenie ich stężenia.

Podczas naświetlania promieniami UV roztworu ścieków modelowych najwyższy stopień usunięcia odnotowano dla diklofenaku, którego stężenie po 30 minutach prowadzenia procesu obniżyło się o ponad 94%. Natomiast w przypadku roztworu rzeczywistych ścieków najwyższe stopnie usunięcia sięgające 99% uzyskano

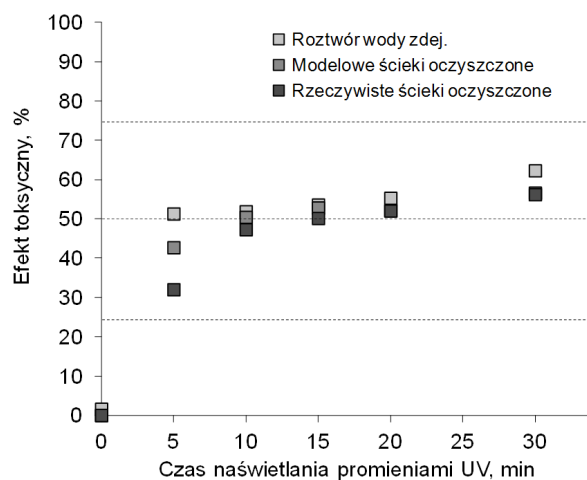


Rys. 1. Porównanie efektywności procesu fotokatalizy w usuwaniu mikrozanieczyszczeń obecnych w A) wodzie zdejonizowanej, B) modelowych ściekach oczyszczonych i C) rzeczywistych ściekach oczyszczonych

Fig. 1. Comparison of the effectiveness of photocatalysis process in the removal of micropollutants present in A) deionized water, B) model wastewater effluent and C) real wastewater effluent

dla antracenu i bazno[a]pirenu, podczas gdy stężenie diklofenaku i oktylofenolu kształtowało się na zbliżonym poziomie do wartości obserwowanych w trakcie fotokatalizy modelowych ścieków oczyszczonych i nie przekraczało kolejno 94 i 87%. Uzyskane wyniki badań potwierdzają wspomniane korzystne oddziaływanie związków organicznych na intensyfikację procesu fotochemicznego rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń.

Wykonana analiza toksykologiczna roztworów po procesie fotokatalizy wykazała ich toksyczne oddziaływanie względem organizmów wskaźnikowych stosowanego testu Microtox® (rys. 2). Zgodnie z klasyfikacją toksyczności przedstawioną w tabeli 4 roztwór modelowych i rzeczywistych ścieków oczyszczonych po 5 minutach naświetlania promieniami UV klasyfikowany był jako niskotoksyczny, natomiast roztwór sporządzony na bazie wody zdejonizowanej już po tym czasie naświetlania przyjmował charakter toksyczny. 30 minutowe prowadzenie procesu fotokatalizy we wszystkich badanych roztworach mikrozanieczyszczeń skutkowało generowaniem ubocznych produktów ich rozkładu o działaniu znacznie bardziej toksycznym od związków macierzystych. Uzyskane roztwory poprocesowe klasyfikowane były jako toksyczne, co uniemożliwia ich odprowadzenie do środowiska naturalnego. Konieczne jest dalsze oczyszczanie uzyskanych strumieni w celu eliminacji powstałych toksykantów. Taką możliwość dają ciśnieniowe techniki membranowe, takie jak nanofiltracja czy też odwrócona osmoza. Dlatego w kolejnym eta-



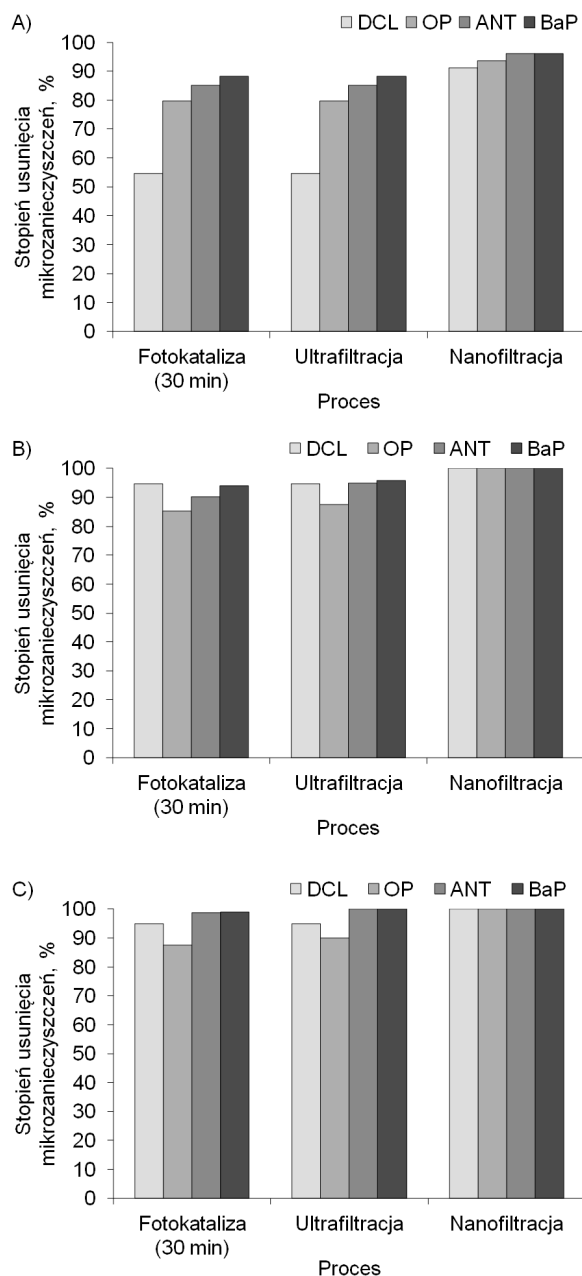
Rys. 2. Zmiana toksyczności roztworów wodnych mikrozanieczyszczeń w trakcie procesu fotokatalizy
Fig. 2. Change in the toxicity of micropollutant water solutions during the photocatalysis process

pie badań roztwory po procesie heterogenicznej fotokatalizy skierowano do procesu filtracji membranowej przy użyciu membrany nanofiltracyjnej.

Przed rozpoczęciem procesu nanofiltracji roztwory poddano wstępnemu oczyszczaniu w procesie ultrafiltracji, co zapewniło separację stosowanego w trakcie fotokatalizy katalizatora. Analiza stężeń mikrozanieczyszczeń wykazała, że proces ultrafiltracji realizowany przy pomocy membrany V3 nie pozwala na ich zatrzymanie w trakcie filtracji roztworu mikrozanieczyszczeń w wodzie zdejonizowanej (rys. 3A). Nieznaczny wzrost stopnia usunięcia badanych zanieczyszczeń obserwowano w przypadku filtracji roztworu ścieków modelowych. Dla przykładu usunięcie oktylofenolu wzrosło do 87%, a usunięcie antracenu i bazno[a]pirenu przekroczyło 95% (rys. 3B). W przypadku filtracji roztworu rzeczywistych ścieków odnotowano 90% usunięcie oktylofenolu i całkowite usunięcie antracenu i bazno[a]pirenu (rys. 3C). Jedyne w przypadku diklofenaku nie obserwowano zmiany jego stężenia. Pomimo wzrostu stopnia usunięcia oktylofenolu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych tj. antracenu i bazno[a]pirenu po filtracji modelowych i rzeczywistych ścieków uzyskane permeaty nadal charakteryzowały się niską toksycznością (rys. 4). Związane jest to brakiem lub z jedynie nieznaczną retencją ubocznych produktów utleniania mikrozanieczyszczeń.

Skierowanie permeatów po pierwszym stopniu filtracji membranowej na membranę nanofiltracyjną pozwoliło na uzyskanie ponad 91% usunięcia mikrozanieczyszczeń z roztworu wody zdejonizowanej (rys. 3A) oraz na ich całkowite usunięcie z roztworów modelowych i rzeczywistych ścieków (rys. 3B i 3C). Ponadto wykonane testy toksyczności wszystkich trzech roztworów po procesie nanofiltracji wskazały na brak ich toksycznego oddziaływania względem organizmów wskaźnikowych.

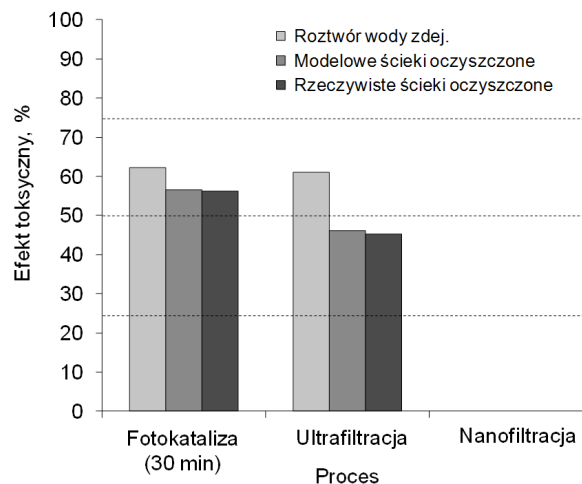
W celu określenia efektywności zaproponowanego układu oczyszczania względem podstawowych wskaźników zanieczyszczeń monitorowanych w ściekach wyznaczono w roztworach poprocesowych stężenie azotu ogólnego (N_{og}), fosforanów ($P-PO_4$), ogólnego węgla organicznego (OWO), ogólnego węgla nieorganicznego (OWN) oraz biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT_5) i chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). Układ oczyszczania łączący fotokatalizę z ultrafiltracją pozwolił na ponad 53% obniżenie stężenia ogólnego węgla organicznego w roz-



Rys. 3. Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń z A) wody zdejonizowanej, B) modelowych ścieków oczyszczonych i C) rzeczywistych ścieków oczyszczonych w procesie fotokatalizy, ultrafiltracji i nanofiltracji

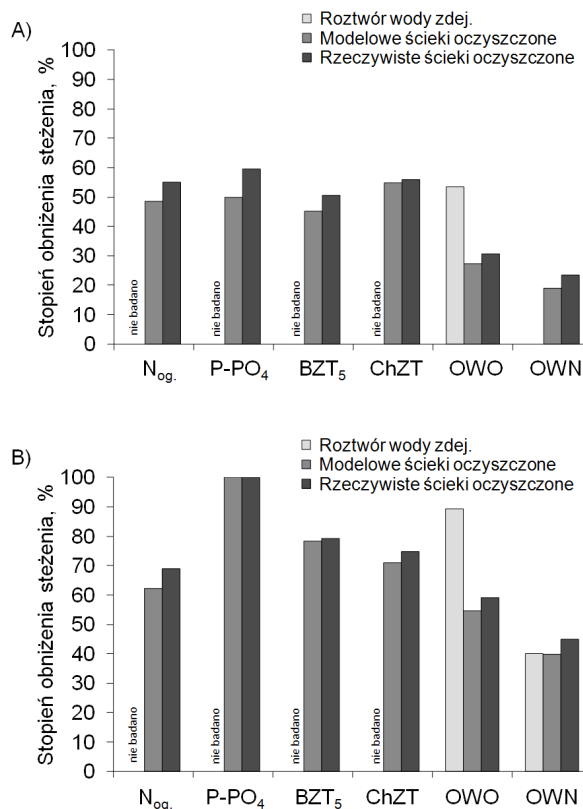
Fig. 3. The removal degree of micropollutants from A) deionized water, B) model wastewater effluent and C) real wastewater effluent in the process of photocatalysis, ultrafiltration and nanofiltration

tworze mikrozanieczyszczeń sporządzonym na bazie wody zdejonizowanej (rys. 5). Potwierdza to tezę, że pomimo uzyskania znacznych stopni usunięcia mikrozanieczyszczeń w roztworze pozostają uboczne produkty ich rozkładu generowane w trakcie procesu fotochemicznego utleniania.



Rys. 4. Toksyczności roztworów wodnych mikrozanieczyszczeń po poszczególnych procesach oczyszczania

Fig. 4. Toxicity of micropollutant water solutions after several treatment processes



Rys. 5. Obniżenie stężenia wskaźników jakości wody w badanych roztworach mikrozanieczyszczeń po procesach A) fotokatalizy/ultrafiltracji i B) fotokatalizy/ultrafiltracji/nanofiltracji

Fig. 5. Decrease of the concentration of water quality parameters in tested micropollutant water solutions after A) photocatalysis/ultrafiltration and B) photocatalysis/ultrafiltration/nanofiltration

Znacznie niższe stopnie obniżenia stężenie OWO nie przekraczające 31% odnotowano dla roztworu mikrozanieczyszczeń w modelowych i rzeczywistych ściekach. Dwuetapowy układ oczyszczania pozwolił na 45% obniżenie wartości BZT₅ i 54% obniżenie wartości ChZT dla roztworu ścieków modelowych oraz na kolejno ponad 50 i 56% obniżenie wartości tych wskaźników dla roztworu ścieków rzeczywistych. Ponadto w trakcie oczyszczania roztworu ścieków rzeczywistych uzyskano ponad 55% obniżenie stężenia azotu ogólnego i fosforanów. Znacznie wyższe stopnie obniżenia wszystkich wskaźników obserwowano dla układu oczyszczania łączącego fotokatalizę z dwustopniową filtracją membranową. Rozwiązanie to pozwoliło na ponad 55% obniżenie stężenia OWO dla roztworu modelowych rzeczywistych ścieków oraz na 89% obniżenie tego wskaźnika dla roztworu mikrozanieczyszczeń na bazie wody zdejonizowanej. Ponadto w obu roztworach zawierających wysokocząsteczkowe związki organiczne obserwowano całkowite usunięcie fosforanów i ponad 62% obniżenie stężenia azotu ogólnego. Można zatem przypuszczać, że odprowadzenie roztworu doczyszczanego w układzie fotokataliza/ultrafiltracja/nanofiltracja do odbiornika naturalnego nie wpłynie na pogorszenie jego parametrów fizyko-chemicznych.

Realizacja procesu oczyszczania roztworów wodnych w zaproponowanym układzie sekwencyjnym opartym o zaawansowane procesy utleniania i ciśnieniowe techniki membranowe, obok wysokiej efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych, pozwala na rozwiązanie problemu oczyszczenia retentatów uzyskiwanych w trakcie procesów filtracji membranowej. Retentaty mogą zostać z powrotem skierowane do oczyszczania w procesie heterogenicznej fotokatalizy i nie stanowią odpadu niebezpiecznego wymagającego specjalnego zagospodarowania.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania wskazały, że proces heterogenicznej fotokatalizy przeprowadzany w obecności ditlenku tytanu umożliwił ponad 50% obniżenie stężenia diklofenaku, oktylofenu, antracenu oraz benzo(a)pirenu w czasie 30 minutowego naświetlania roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej. Wykonana analiza chromatograficzna wykazała generowanie znacznej liczby ubocznych produktów utleniania

mikrozanieczyszczeń, które wpływały na wzrost toksyczności roztworów podprocesowych. Proces ultrafiltracji pozwolił na separację katalizatora stosowanego w procesie fotochemicznym i wpłynął na obniżenie stężenia wysokocząsteczkowych związków organicznych wchodzących w skład oczyszczanych roztworów wodnych. Drugi etap filtracji membranowej realizowany przy użyciu membrany nanofiltracyjnej zapewnił ponad 91% usunięcie mikrozanieczyszczeń z roztworów wodnych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej oraz ich kompletne usunięcie wraz z ubocznymi produktami ich utleniania ze ścieków modelowych jak i rzeczywistych. Zaproponowany układ sekwencyjny łączący proces heterogenicznej fotokatalizy z dwustopniową filtracją membranową pozwolił na uzyskanie ze ścieków wody o parametrach nie wywołujących negatywnych zmian w odbiornikach do których jest kierowana.

Podziękowania

Praca naukowa wykonana w ramach projektu własnego UMO-2013/11/B/ST8/04391 „Mechanizm i skuteczność usuwania substancji aktywnych biologicznie z odpływu z oczyszczalni komunalnych w wybranych procesach fizykochemicznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

1. Athanasekou C.P., Moustakas N.G., Morales-Torres S., Pastrana-Martínez L.M., Figueiredo J.L., Faria J.L., Silva A. M.T., Dona-Rodríguez J.M., Romanos G.E., Falaras P. 2015. Ceramic photocatalytic membranes for water filtration under UV and visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 12–19.
2. Barbosa M.O., Moreira N.F.F., Ribeiro A.R., Pereira M.F.R., Silva A.M.T. 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Research*, 94, 257–279.
3. Coday B.D., Yaffe B.G., Xu P., Cath T.Y. 2014. Rejection of trace organic compounds by forward osmosis membranes: a literature review, *Environmental Science and Technology*, 48(7), 3612–3624.
4. Galus M., Jeyaranjaan J., Smith E., Li H., Metcalfe C., Wilson J.Y. 2013. Chronic effects of exposure to a pharmaceutical mixture and municipal wastewater in zebrafish, *Aquatic Toxicology*, 132–133, 212–222.

5. Justo A., González Ó., Aceña J., Mita L., Casado M., Pérez S., Piña B., Sans C., Barceló D., Esplugas S. 2014. Application of bioassay panel for assessing the impact of advanced oxidation processes on the treatment of reverse osmosis brine, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(8), 1168–1174.
6. Kim M.-K., Zoh K.-D. 2016. Occurrence and removals of micropollutants in water environment, *Environmental Engineering Research*, 21(4), 319–332.
7. Kudlek E., Dudziak M., Kamińska G., Bohdziewicz J. 2017a. Kinetyka fotokatalitycznego rozkładu wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym, *Inżynieria Ekologiczna*, 18(2), 75–82.
8. Kudlek E., Dudziak M., Kamińska G., Bohdziewicz J. 2017b. Fotolityczny i fotokatalityczny rozkład mikrozanieczyszczeń organicznych w różnych matrycach wodnych, *Współczesne problemy ochrony środowiska IV*. Pod red. Czop M., Kajda-Szcześniak M. Gliwice. Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, 69–78.
9. Margot J., Rossi L., Barry D.A., Holliger C. 2015. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants, *WIREs Water*, 2, 457–487.
10. Oulton R. L., Kohn T., Cwiertny D. M. 2010. Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: a survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management, *Journal of Environmental Monitoring*, 12(11), 1956–1978.
11. Peschke K., Geburzi J., Korhler H.R., Wurm K., Triebkorn R. 2014. Invertebrates as indicators for chemical stress in sewage-influenced stream systems: toxic and endocrine effects in gamma-rids and reactions at the community level in two tributaries of Lake Constance, Schussen and Argen, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 115–125.
12. Pérez-González A., Urtiaga A.M., Ibáñez R., Ortiz I. 2012. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates, *Water Research*, 46(2), 267–283.
13. Ribeiro A.R., Nunes O.C., Pereira M.F.R., Silva A.M.T. 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environment International*, 75, 33–51.
14. Rozas O., Vidal C., Baeza C., Jardim W.F., Rossner A., Mansilla H. D. 2016. Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H₂O₂ treatment and toxicity assessment, *Water Research*, 98, 109–118.
15. Tetreault G.R., Bennett C.J., Carl C., Servos M.R., McMaster M.E. 2012. Reproductive and histopathological effects in wild fish inhabiting an effluent-dominated stream, Wascana Creek, SK, Canada, *Aquatic Toxicology*, 110–110, 149–161.
16. Werle S., Dudziak M. 2013. Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania. *Przemysł Chemiczny*, 92, 1350–1353.
17. Zhou H., Liu J., Xia H., Zhang Q., Ying T., Hu T. 2015. Removal and reduction of selected organic micro-pollutants in effluent sewage by the ozone-based oxidation processes, *Chemical Engineering Journal*, 269, 245–254.