

Edyta KUDLEK<sup>1</sup>, Mariusz DUDZIAK<sup>1</sup>, Jolanta BOHDZIEWICZ<sup>1</sup>  
i Gabriela KAMIŃSKA<sup>1</sup>

## USUWANIE MIKROZANIECZYSZCZEŃ W LABORATORYJNYM WIELOFUNKCYJNYM REAKTORZE MEMBRANOWYM

### REMOVAL OF MICROPOLLUTANTS IN THE LABORATORY MULTIFUNCTIONAL MEMBRANE REACTOR

**Abstrakt:** Hybrydowe układy oczyszczania ścieków oparte o zaawansowane procesy utleniania i techniki membranowe stanowią alternatywę nie tylko do konwencjonalnych układów oczyszczania strumieni wodnych, ale również do układów sekwencyjnych bazujących na pogłębionych procesach oczyszczania. W pracy przedstawiono ocenę stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych - antracenu i bezno(a)pirenu - oraz domieszek przemysłowych, tj. pentachlorofenolu i oktylofenolu, jak również związków farmaceutycznych - diklofenaku z oczyszczonych ścieków bytowo-gospodarczych na poszczególnych etapach cyklu pracy fotokatalitycznego laboratoryjnego wielofunkcyjnego reaktora membranowego. Proces oczyszczania realizowano bez i z dodatkiem katalizatora w postaci komercyjnego ditlenku tytanu. Dobrane parametry pracy reaktora umożliwiły ponad 73% usunięcie badanych mikrozanieczyszczeń w procesie prowadzonym bez dodatku katalizatora. Wprowadzenie półprzewodnika do oczyszczanego roztworu wodnego pozwoliło na kompletne usunięcie pentachlorofenolu, oktylofenolu, bezno(a)pirenu oraz diklofenaku. Wykazano, że zastosowana membrana ultrafiltracyjna pełniła nie tylko rolę przegrody separującej cząsteczki stosowanego katalizatora, ale również pozwalała na zatrzymanie mikrozanieczyszczeń, których współczynniki retencji mieściły się w zakresie od 9% dla pentachlorofenolu do 98% dla bezno(a)pirenu.

**Słowa kluczowe:** reaktor membranowy, promieniowanie UV, ścieki oczyszczone, mikrozanieczyszczenia

### Wprowadzenie

Zaawansowane procesy utleniania, w tym proces heterogenicznej fotokatalizy oparty o działanie promieniowania UV w obecności katalizatora, jak również ciśnieniowe techniki membranowe pozwalają na uzyskanie znacznych stopni usunięcia szerokiej gamy mikrozanieczyszczeń ze środowiska wodnego [1, 2]. Podstawę procesu fotochemicznego stanowi szereg reakcji przebiegających bezpośrednio w pobliżu i na powierzchni stosowanych półprzewodników. Wśród katalizatorów najpowszechniej stosowanych w trakcie oczyszczania strumieni wodnych wymienia się czysty ditlenek tytanu (TiO<sub>2</sub>) lub modyfikowany przez dodatek takich metali szlachetnych, jak Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu, Ag [3].

Wdrożenie technologii oczyszczania ścieków opartych o proces fotokatalizy wymaga opracowania rozwiązania pozwalającego na efektywną separację cząsteczek katalizatora z roztworów podprocesowych i jego zatrzymanie w stosowanych reaktorach. Możliwe stało się to przez zintegrowanie procesu heterogenicznej fotokatalizy i separacji membranowej w hybrydowych fotokatalitycznych reaktorach membranowych [4]. Takie rozwiązanie pozwala na zminimalizowanie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych w porównaniu

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 24 78, fax 32 237 10 47, email: edyta.kudlek@polsl.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 17, Polanica Zdrój, 4-7.10.2017

do układów sekwencyjnych, w których każdy etap procesu oczyszczania przebiega w oddzielnych obiektach.

Zróżnicowany skład ścieków, w tym ścieków bytowo-gospodarczych, wymaga każdorazowo doboru optymalnych parametrów operacyjnych reaktorów membranowych w warunkach laboratoryjnych.

Celem przeprowadzonych badań było określenie stopnia usunięcia wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych w laboratoryjnym wielofunkcyjnym reaktorze membranowym pozwalającym na równoczesne prowadzenie procesu fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń, jak również ich separacji z wykorzystaniem membrany ultrafiltracyjnej.

### Materiały i metodyka badań

Przedmiot badań stanowiły roztwory rzeczywistego średniodobowego odpływu z mechaniczno-biologicznego ciągu oczyszczania ścieków komunalnych z dodatkiem wzorców mikrozanieczyszczeń tj. oktylofenolu, pentachlorofenolu, antracenu, benzo(a)pirenu i diklofenaku (tab. 1). Stężenie mikrozanieczyszczeń ustalono na 0,5 mg/dm<sup>3</sup>.

Tabela 1

Charakterystyka badanych mikrozanieczyszczeń

Table 1

Characteristics of the tested compounds

Grupa związków	Nazwa	Wzór molekularny	Masa cząsteczkowa [g/mol]	Rozpuszczalność w wodzie [mg/dm <sup>3</sup> ]	log $K_{ow}$ * [-]
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	Antracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	0,044	4,45
	Benzo(a)piren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,31	0,0015	5,97
Domieszki przemysłowe	Pentachlorofenol	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> OH	266,34	80	5,12
	4- <i>tert</i> -oktylofenol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	206,32	7,0	4,80
Związki farmaceutyczne	Sól sodowa diklofenaku	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub>	318,13	50	4,51

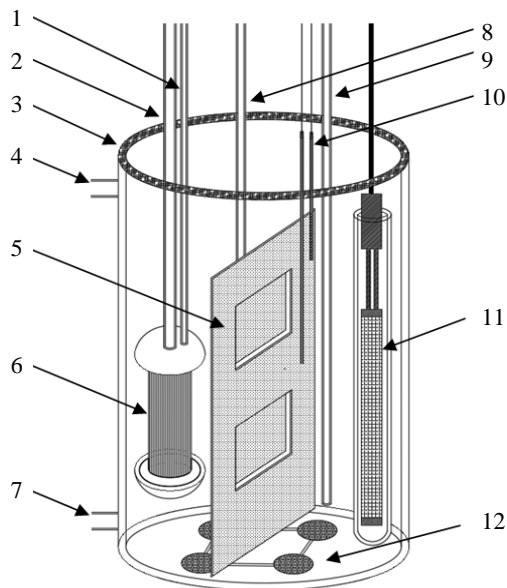
\*  $K_{ow}$  - współczynnik podziału oktanol/woda

Proces oczyszczania przygotowanych ścieków prowadzono w laboratoryjnym wielofunkcyjnym reaktorze membranowym LWRM (rys. 1) wyposażonym w kapilarną membranę ultrafiltracyjną firmy GE Water & Process Technologies (Trevose, USA) oraz średniociśnieniową lampę UV firmy Heraeus (Hanau, Niemcy). Charakterystykę membrany podano w tabeli 2. Objętość robocza reaktora wynosiła 50 dm<sup>3</sup>. Ścieki doprowadzane były w sposób porcjowy za pomocą pompy perystaltycznej. Napowietrzanie mieszaniny reakcyjnej zapewnia dostarczenie odpowiedniej ilości tlenu wymaganego do prawidłowego przebiegu reakcji fotochemicznych, jak również odpowiednie wymieszanie roztworu ścieków rzeczywistych. Płaszcz chłodząco-grzewczy zapewniał stałe utrzymanie temperatury prowadzonych procesów na poziomie 22,0 ± 0,5°C. Cykl pracy reaktora, który składał się z następujących po sobie etapów, ustalono eksperymentalnie:

1. napełnienie reaktora;
2. wprowadzenie katalizatora - realizowane dla cyklu pracy z procesem fotokatalizy;

3. filtracja membranowa (UF) do odebrania 20% objętości ścieków;
4. naświetlanie lampą UV (15 min);
5. filtracja membranowa do odebrania 50% objętości mieszaniny reakcyjnej.

Jako katalizator do procesu fotokatalizy zastosowano komercyjny ditlenek tytanu firmy Evonik Degussa GmbH (Essen, Germany) w dawce 100 mg/dm<sup>3</sup>. Czas kontaktu katalizatora z roztworem ścieków oczyszczonych przed rozpoczęciem procesu filtracji membranowej wynosił 15 min.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnego wielofunkcyjnego reaktora membranowego: 1 - napowietrzanie membrany; 2 - odprowadzenie permeatu; 3 - płaszcz chłodzący reaktora; 4 - wylot wody chłodzącej; 5 - przegroda; 6 - membrana ultrafiltracyjna; 7 - wlot wody chłodzącej; 8 - doprowadzenie powietrza; 9 - doprowadzenie ścieków; 10 - czujniki poziomu; 11 - lampa UV; 12 - dysze napowietrzające

Fig. 1. Scheme of the laboratory multifunctional membrane reactor: 1 - aeration of the membrane; 2 - permeate outlet; 3 - cooling jacket of the reactor; 4 - cooling water outlet; 5 - separator; 6 - ultrafiltration membrane; 7 - cooling water inlet; 8 - air inlet; 9 - wastewater inlet; 10 - level sensors; 11 - UV lamp; 12 - aeration diffuser

#### Charakterystyka stosowanej membrany ultrafiltracyjnej

Tabela 2

#### Characteristics of the used ultrafiltration membrane

Table 2

Nazwa	ZeeWeed 1
Rodzaj polimeru	polifluorek winylidenu, PVDF
Powierzchnia membrany [m <sup>2</sup> ]	0,046
Długość pojedynczej kapilary [mm]	100
Zakres pH [-]	5-9
Maksymalna temperatura eksploatacji [°C]	40
Zakres ciśnienia transmembranowego [kPa]	10-50
Przepływ powietrza przez moduł [m <sup>3</sup> /h]	1,8

Proces oczyszczania prowadzono w sposób ciągły w czasie 25 godzin, co pozwoliło na przeprowadzenie 4 pełnych cykli pracy LWRM. Próbkę do badań pobierano po każdym etapie pojedynczego cyklu.

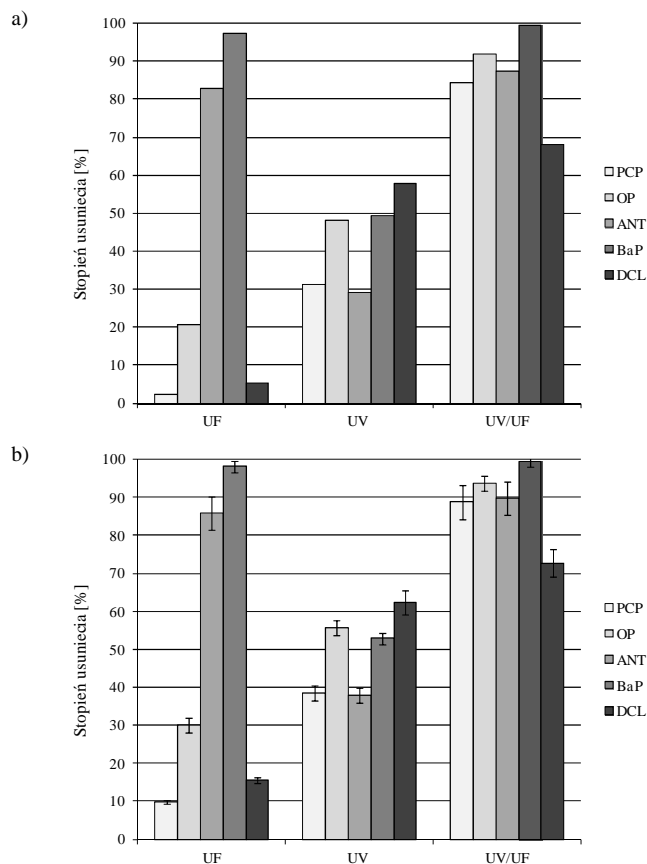
Oznaczenia stężeń mikrozanieczyszczeń przed i po poszczególnych etapach cyklu oczyszczania w LWRM wykonywano w oparciu o technikę chromatografii gazowej z detekcją mas (GC-MS) poprzedzoną wydzieleniem analitów z roztworów z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Dla analitów należących do różnych grup związków, tj. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (antracen i benzo(a)piren) oraz domieszek przemysłowych wraz ze związkami farmaceutycznymi (pentachlorofenol, oktylofenol i diklofenak), zastosowano odrębne procedury ekstrakcji z roztworów wodnych. Szczegóły metody podano w pracy [5].

### **Wyniki badań i ich dyskusja**

Pierwszy etap badań poświęcony był ocenie stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych w LWRM pracującym bez dodatku katalizatora procesu fotochemicznego. Oznaczenie stężeń badanych związków po poszczególnych etapach pracy reaktora w pierwszym cyklu jego pracy (rys. 2a) wykazało, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w znacznym stopniu zatrzymywane są przez membranę ultrafiltracyjną. Proces filtracji membranowej pozwolił na ponad 82% usunięcie antracenu oraz 97% usunięcie benzo(a)pirenu. Wysokie współczynniki retencji tej grupy mikrozanieczyszczeń w procesie pojedynczej ultrafiltracji wykazane zostały również przez innych autorów [6]. W przypadku oktylofenolu obserwowano jedynie 21% obniżenie jego stężenia po procesie filtracji membranowej. Natomiast najniższy stopień zatrzymania, wynoszący 2%, odnotowano dla pentachlorofenolu. Retencja mikrozanieczyszczeń w procesie ultrafiltracji zależy zatem ściśle od rodzaju i własności fizykochemicznych usuwanych związków, jak również od materiału polimerowego membrany i wartości granicznej masy molowej cut-off, co zostało wykazane w badaniach prowadzonych przez Acero i in. [7]. W kolejnych cyklach pracy LWRM uzyskano wzrost stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń na etapie procesu ultrafiltracji (rys. 2b). Związane jest to prawdopodobnie z częściowym blokowaniem porów membrany przez wysokocząsteczkowe składniki oczyszczanego roztworu wodnego, co wpłynęło na poprawę własności separacyjnych membrany względem usuwanych mikrozanieczyszczeń. Dla przykładu, stopień usunięcia diklofenaku w pierwszym cyklu pracy LWRM po procesie ultrafiltracji wynosił jedynie 5%, natomiast w kolejnych cyklach usunięcie tego związku przekraczało 15%.

Wzrost usunięcia mikrozanieczyszczeń obserwowany był również w trakcie etapu naświetlania mieszaniny reakcyjnej promieniami UV realizowanego w poszczególnych cyklach pracy reaktora. Rozkład mikrozanieczyszczeń w procesie utleniania fotochemicznego pozwolił na uzyskanie ponad 29% usunięcia wszystkich badanych mikrozanieczyszczeń w pierwszym cyklu pracy LWRM. Natomiast średnia wartość stopnia usunięcia zanieczyszczeń w procesie naświetlania w każdym z czterech cykli pracy reaktora przekraczała 38%. Najwyższy stopień usunięcia, sięgający 62%, obserwowano dla diklofenaku. Odmienne rezultaty uzyskano w trakcie naświetlania roztworu o takim samym składzie w reaktorze porcjowym o objętości 700 cm<sup>3</sup> [8]. Stopień usunięcia oktylofenolu,

antracenu i bezno(a)pirenu po 15 min ekspozycji na promieniowanie UV przekraczał 70%, natomiast usunięcie diklofenaku sięgało zaledwie 45%. Można zatem przypuszczać, że objętość reaktora i związany z tym rozkład promieniowania UV emitowanego przez zastosowaną lampę ma decydujący wpływ na proces utleniania mikrozanieczyszczeń.

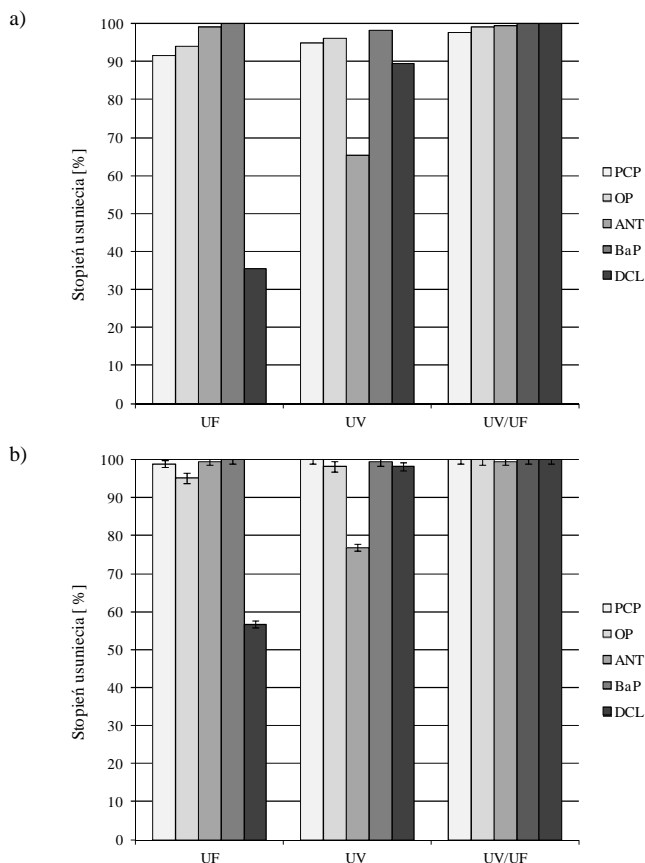


Rys. 2. Zmiany stężenia mikrozanieczyszczeń po poszczególnych etapach cyklu oczyszczania w LWRM: a) wartości uzyskane dla pierwszego cyklu oraz b) średnie wartości dla 4 cykli pracy

Fig. 2. Changes in concentration of micropollutants after various stages of the treatment cycle in the LMMR: a) values obtained for the first cycle and b) average values for 4 operation cycles

Pełen cykl oczyszczania w LWRM integrujący proces naświetlania promieniami UV z procesem ultrafiltracji pozwolił na znaczny wzrost stopnia usunięcia poszczególnych mikrozanieczyszczeń. Po pierwszym cyklu pracy reaktora stężenie pentachlorofenolu i oktylofenolu obniżyło się kolejno o 84 i 92%. Dla benzo(a)pirenu odnotowano najwyższy stopień usunięcia przekraczający 99%, natomiast stężenie antracenu obniżyło się o 87%. Najniższy stopień usunięcia nieprzekraczający 68% uzyskano dla diklofenaku. Po kolejnych cyklach pracy LWRM zaobserwowano wzrost stopnia usunięcia

pentachlorofenolu i diklofenaku, których stężenie obniżyło się kolejno o 89 i 73%. Nieznaczny wzrost stopnia usunięcia obserwowano również w przypadku oktylofenolu. Natomiast usunięcie antracenu i bezo(a)pirenu utrzymywało się na stałym poziomie.



Rys. 3. Zmiany stężenia mikrozanieczyszczeń po poszczególnych etapach cyklu oczyszczania w LWRM w obecności  $\text{TiO}_2$ : a) wartości uzyskane dla pierwszego cyklu oraz b) średnie wartości dla 4 cykli pracy

Fig. 3. Changes in concentration of micropollutants after various stages of the treatment cycle in the LMMR in the presence of  $\text{TiO}_2$ : a) values obtained for the first cycle and b) average values for 4 operation cycles

W kolejnym etapie badań do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono cząsteczki  $\text{TiO}_2$ . Po 15-minutowym czasie kontaktu mieszaniny z katalizatorem rozpoczęto pierwszy cykl pracy reaktora.  $\text{TiO}_2$ , mający bardzo dobre własności sorpcyjne względem mikrozanieczyszczeń [9], przyczynił się do wzrostu stopnia usunięcia badanych związków już na etapie procesu ultrafiltracji (rys. 3). Proces ultrafiltracji, zatrzymując cząsteczki katalizatora w mieszaninie reakcyjnej, pozwolił również na zatrzymanie zaadsorbowanych na powierzchni  $\text{TiO}_2$  mikrozanieczyszczeń. Po procesie membranowym stężenie pentachlorofenolu i oktylofenolu obniżyło się o ponad 92%, a stężenie antracenu i bezo(a)pirenu zostało

obniżone w stopniu przekraczającym 99%. Dla diklofenaku odnotowano 35% zatrzymanie przez stosowaną membranę. Proces naświetlania mieszaniny reakcyjnej inicjujący przebieg reakcji fotokatalitycznego rozkładu mikrozanieczyszczeń pozwolił w pierwszym cyklu pracy LWRM na ponad 89% obniżenie stężenia badanych związków. Jedynie stężenie antracenu zostało obniżone zaledwie w 65%.

Pełen cykl pracy reaktora umożliwił ponad 97% usunięcie pentachlorofenolu, 99% usunięcie oktylofenolu i antracenu oraz całkowite usunięcie benzo(a)pirenu i diklofenaku (rys. 3a). Obecność katalizatora znacznie wpłynęła na poprawę stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń, który po dalszych pełnych cyklach pracy LWRM dla pentachlorofenolu, oktylofenolu, benzo(a)pirenu i diklofenaku wynosił 100%, a dla antracenu przyjmował wartość 99,5% (rys. 3b). Istnieje jednak niebezpieczeństwo generowania ubocznych produktów utleniania mikrozanieczyszczeń wykazujących nadal aktywność biologiczną, które nie będą zatrzymywane przez membranę ultrafiltracyjną.

Całkowite usunięcie badanych mikrozanieczyszczeń oraz ubocznych produktów ich naturalnego lub wspomaganego rozkładu obecnych w ściekach oczyszczonych możliwe jest w przypadku zastosowania dwustopniowej filtracji membranowej łączącej proces ultrafiltracji z procesem nanofiltracji, co zostało wykazane w badaniach własnych prowadzonych w tym zakresie [10].

## Wnioski

- Pojedyncze procesy oczyszczania ścieków, tj. ultrafiltracja i naświetlanie promieniami UV, nie pozwalają na uzyskanie zadowalających stopni usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych. Wzrost efektywności tych procesów możliwy jest przez wprowadzenie do oczyszczanych matryc wodnych dodatkowych sorbentów lub katalizatorów wspomagających rozkład zanieczyszczeń.
- Oczyszczanie ścieków w LWRM łączącym proces fotokatalizy, w obecności cząsteczek  $\text{TiO}_2$ , z procesem ultrafiltracji pozwoliło na kompletne usunięcie pentachlorofenolu, oktylofenolu, benzo(a)pirenu i diklofenaku oraz ponad 99% usunięcie antracenu.
- Zastosowana membrana ultrafiltracyjna pełniła zarówno rolę przegrody separującej cząsteczki katalizatora, jak również pozwalała na zatrzymanie mikrozanieczyszczeń, których współczynniki retencji mieściły się w zakresie od 9% dla pentachlorofenolu do 98% dla benzo(a)pirenu.
- Całkowite usunięcie wszystkich badanych mikrozanieczyszczeń, jak również ich ubocznych produktów rozkładu wymaga uzupełnienia układu oczyszczania o kolejny etap filtracji membranowej - nanofiltrację.

## 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] Sha Z, Chan H S O, Wu J. *J Hazard Mater.* 2015;299:132-140. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.016.
- [2] Długosz M, Zmudzki P, Kwiecien A, Szczubiałka K, Krzek J, Nowakowska M. *J Hazard Mater.* 2015;298:146-153. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.016.
- [3] Niu Y, Huang P, Li F, Yang K, Yang J, Wang R, et al. *Int J Photo.* 2016;ID 4618924:12. DOI: 10.1155/2016/4618924.
- [4] Molinari R, Lavorato C, Argurio P. *Catal Today.* 2017;281:144-164. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.06.047.
- [5] Bohdziewicz J, Dudziak M, Kamińska G, Kudlek E. *Desalin Water Treat.* 2016;57:1361-1369. DOI: 10.1080/19443994.2015.1017325.
- [6] Smol M, Włodarczyk-Makuła M. *Arch Environ Prot.* 2012;38:49-58. DOI: 10.2478/v10265-012-0040-6.
- [7] Acero JL, Benitez FJ, Teva F, Leal AI. *Chem Eng J.* 2010;163:264-272. DOI: 10.1016/j.cej.2010.07.060.
- [8] Kudlek E, Dudziak M, Kamińska G, Bohdziewicz J. W: Czop M, Kajda-Szcześniak M, redaktorzy. *Współczesne problemy ochrony środowiska IV.* Gliwice: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów; 2017:69-78. [https://drive.google.com/file/d/0B1ZFzeD5Q\\_3dQjZxMkZWNTNpUVU/view](https://drive.google.com/file/d/0B1ZFzeD5Q_3dQjZxMkZWNTNpUVU/view).
- [9] Khalameida S, Skwarek E, Janusz W, Sydorhuk V, Lebeda R, Skubiszewska-Zięba J. *Cent Eur J Chem.* 2014;12:1194-1205. DOI: 10.2478/s11532-014-0568-5.
- [10] Kudlek E, Dudziak M, Bohdziewicz J, Kamińska G. *Inż Ekol.* 2017;18:116-124. DOI: 10.12912/23920629/74963.

## REMOVAL OF MICROPOLLUTANTS IN THE LABORATORY MULTIFUNCTIONAL MEMBRANE REACTOR

<sup>1</sup> Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

**Abstract:** Hybrid wastewater treatment systems based on advanced oxidation processes and membrane techniques are an alternative both to conventional water treatment systems and sequential systems based on deep-treatment processes. The paper presents the estimation of the removal rate of organic micropollutants from wastewater effluent at various phases of the photocatalytic laboratory multifunctional membrane reactor. The tested compounds belong to the group of polycyclic aromatic hydrocarbons - anthracene and benzo(a)pyrene, industrial additives i.e. pentachlorophenol and octylphenol, as well as pharmaceuticals - diclofenac. The treatment process was carried out without or with the addition of a catalyst in the form of commercial titanium dioxide. Reactor's selected operating parameters allowed to remove over 73% of the tested micropollutants in the process carried out without catalyst. The addition of the semiconductor to the treated water solution allowed to remove completely pentachlorophenol, octylphenol, benzo(a)pyrene and diclofenac. It has been shown that the ultrafiltration membrane acts not only as a separation barrier of the catalyst, but also allows for the retention of micropollutants, which removal rate ranged from 9% for pentachlorophenol to 98% for benzo(a)pyrene.

**Keywords:** membrane reactor, UV irradiation, wastewater effluent, micropollutants