

Centre of Environmental Research

Waste Management,
Circular Economy and
Environmental Security

WP 2.A Water Contamination

Environment - Environment for Life
12. – 14. 9. 2022



T A
C R

Project SS02030008 Centre of Environmental Research: Waste Management, Circular Economy and Environmental Security is co-financed with the state support of the Technology Agency of the Czech Republic as part of the Environment for Life Program.

www.tacr.cz

Overview of technologies to eliminate pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater

Přehled technologií k eliminaci léčiv a produktů osobní péče (PPCPs) z odpadní vody

Anna Kólová

T.G. Masaryk water research institute

Introduction

- PPCPs are to a certain degree eliminated in conventional WWTPs, but this elimination is insufficient and incomplete
- We will focus on advanced technologies that are used behind the WWTP technology line
- Two technologies are the most researched and used to eliminate PPCPs from water:
 - Advanced Oxidation Processes (AOP)
 - Adsorption on activated carbon
- *PPCPs se v určité míře eliminují i v konvenční ČOV, ale tato eliminace je nedostatečná a neúplná*
- *V prezentaci se zaměříme na pokročilé technologie, které lze využít za technologickou linkou ČOV*
- *Nejvíce zkoumané a používané k eliminaci PPCPs z vody jsou dva směry technologií:*
 - *Pokročilé oxidační procesy (AOP)*
 - *Adsorpční procesy*

Advanced Oxidation Processes (AOP)

- Technologies that use free radicals to destroy organic compounds
- The goal is the conversion of organic substances ideally into simple inorganic compounds (CO_2 , H_2O) or at least into biodegradable compounds
- Course at ordinary temperature and pressure
- Most AOPs are based on the principle of genesis of hydroxyl radicals $\text{OH}\cdot$.
- *Technologie, které používají volné radiály k destrukci organických sloučenin*
- *Cílem je přeměna organických látek ideálně na jednoduché anorganické sloučeniny (CO_2 , H_2O) nebo alespoň na biologicky rozložitelné sloučeniny*
- *Průběh za běžné teploty a tlaku*
- *Většina AOP je založena na principu geneze (tvorby) hydroxylových radikálů $\text{OH}\cdot$.*

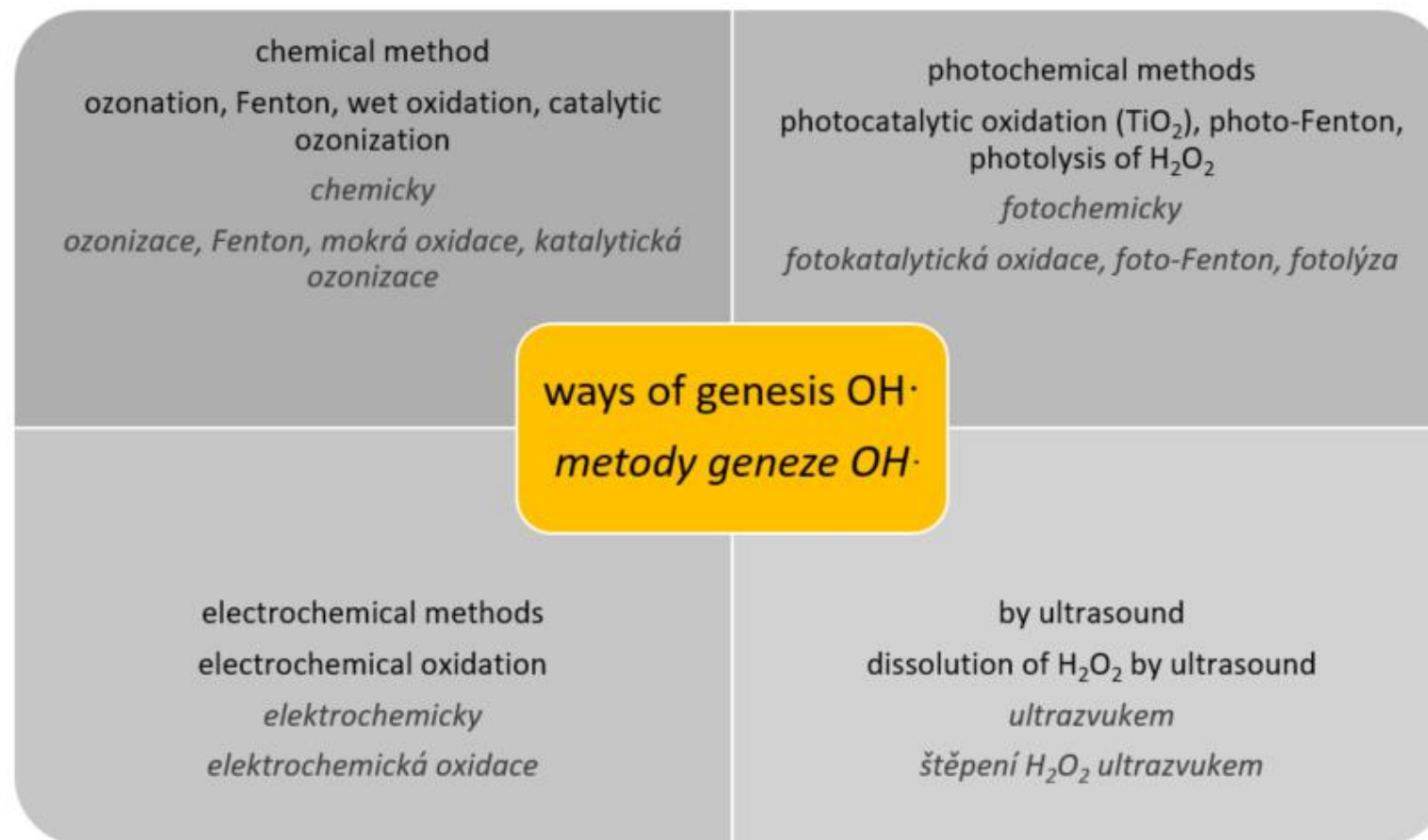
Hydroxyl radical



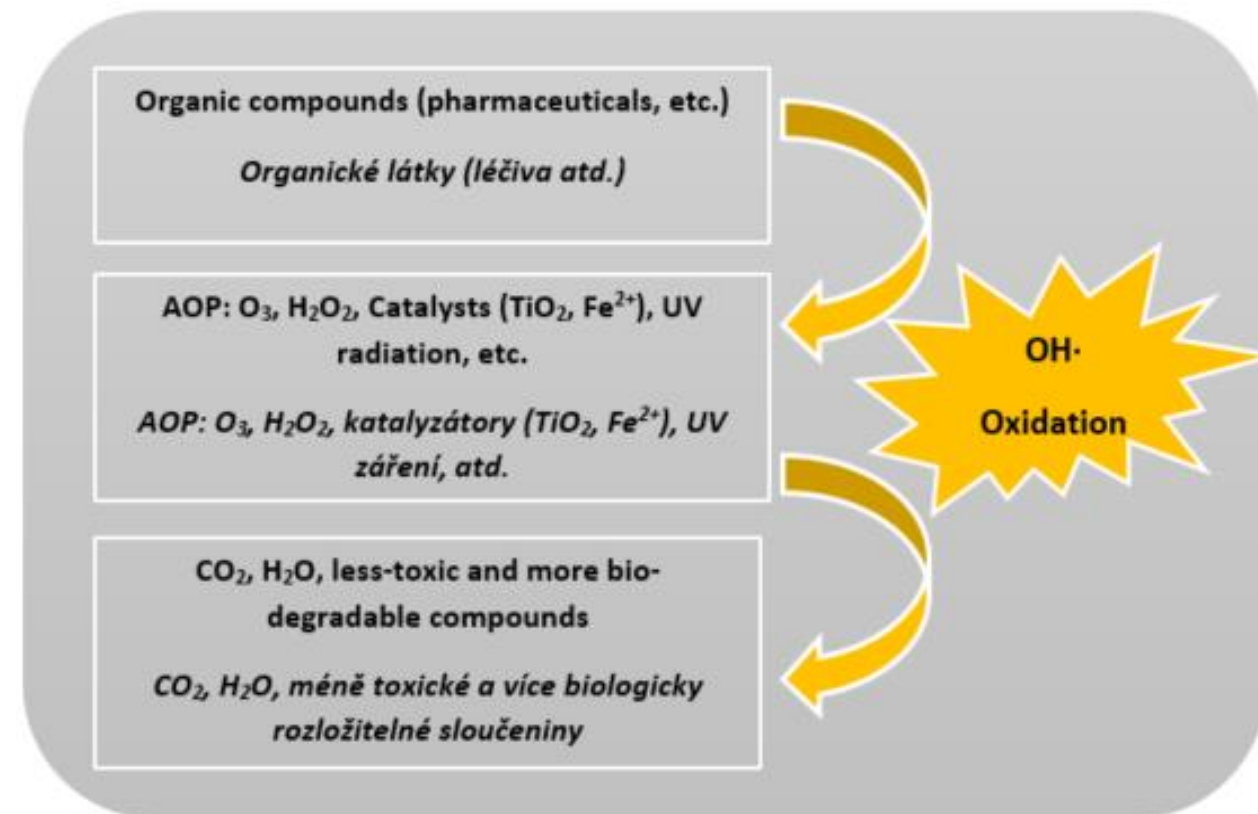
- Advantages of hydroxyl radicals:
 - it is one of the strongest oxidants (high oxidation-reduction potential $E^\circ + 2.8V$)
 - it is not selective (suitable for waste waters that are heterogeneous)
 - can be easily produced
- A key aspect of AOP efficiency is the concentration ratio between $OH\cdot$ and the substances to be removed
- *Výhody hydroxylových radikálů:*
 - *patří k nejsilnějším oxidantům (vysoký oxidačně-redukční potenciál $E^\circ + 2,8V$)*
 - *není selektivní (vhodné pro odpadní vody, které jsou heterogenní)*
 - *lze jej snadno vyrobit*
- *Klíčovým aspektem účinnosti AOP je koncentrační poměr mezi $OH\cdot$ a látkami, které mají být odstraněny*

The genesis of $\text{OH}\cdot$ can be achieved by various methods:

Genezi $\text{OH}\cdot$ můžeme docílit různými metodami:



- Option to combine methods
- Often used O_3/UV , H_2O_2/UV
- The possibility of using catalysts – TiO_2
- Research dealing with the possibilities of reducing energy costs - use of renewable energy sources (solar energy)
- *Možnost kombinovat metody*
- *Často používané O_3/UV , H_2O_2/UV*
- *Možnost využití katalyzátorů – TiO_2*
- *Výzkumy zabývající se možnostmi snížení nákladů za energie - využití obnovitelných zdrojů energie (sluneční energie)*



Fenton oxidation



- During the Fenton reaction, Fe^{2+} ions react with each other with hydrogen peroxide to form hydroxyl radicals
- Can clean a little or a lot of polluted water, the negative is the sludge formation
- Photo-Fenton oxidation (application of UV radiation to increase $\text{OH}\cdot$ formation) and other modifications
- *Při Fentonově reakci mezi sebou reagují ionty Fe^{2+} s peroxidem vodíku za vzniku $\text{HO}\cdot$.*
- *Lze čistit málo i hodně znečištěné vody, negativem je tvorba kalu*
- *Foto-Fentonova oxidace (aplikace UV záření ke zvýšení tvorby $\text{OH}\cdot$) a jiné modifikace*

Ozonation

- Organic matter is oxidized by ozonation with molecular O_3 and $OH\cdot$, which is created by the breakdown of ozone
- Ozone is a toxic and unstable gas (returns to O_2), produced on-site in ozonizers by silent electric discharge from gases that contain oxygen
- The disadvantage is that the production of ozone is energy intensive and ozone tends to be selective
- Increasing the efficiency of drug removal from water - combination of O_3 with H_2O_2 or UV radiation
- *Organická látka je ozonizací oxidována molekulárním O_3 a $OH\cdot$ který vzniká rozpadem ozonu*
- *Ozon je toxický a nestálý plyn (vrací se do O_2), výroba na místě potřeby v ozonizátorech tichým elektrickým výbojem z plynů, které obsahují kyslík*
- *Nevýhodou je, že výroba ozonu je energeticky náročná a ozon bývá selektivní*
- *Zvýšení účinnosti odstranění léčiv z vody - kombinace O_3 s H_2O_2 nebo UV zářením*

advantages

speed of process

suitable for all organic compounds including PPCPs

disinfectant effects

without waste production (except for Fenton)

disadvantages

high acquisition and operating costs

possibility of formation of toxic compounds in incomplete reactions

scavengers, which can also be substances from the PPCPs group

choose the type of AOP and set the process appropriately for the correct course

výhody

rychlost procesu

vhodné pro všechny organické sloučeniny včetně PPCPs

dezinfekční účinky

bez produkce odpadu (mimo kalu z Fentonovi reakce)

nevýhody

vysoké pořizovací i provozní náklady

možnost vzniku toxických sloučenin při neúplných reakcích

lapače radikálů, kterými mohou být i látky ze skupiny PPCPs

zvolit typ AOP a proces vhodně nastavit pro správný průběh

Elimination efficiency of AOP

- Examples of pharmaceuticals elimination using different types of AOP
- The efficiency of elimination depends mainly on the dose of the agent and the duration of action
- Příklady eliminace léčiv pomocí různých metod AOP
- Účinnost eliminace závisí především na dávce činidla a době působení

Compound	Type of AOP	Elimination efficiency [%]
Carbamazepine	ozonation	95
	H ₂ O ₂ /UV	100
Ibuprofen	O ₃ /H ₂ O ₂	12 - 100
Diclofenac	O ₃ /H ₂ O ₂	97 - 100
	H ₂ O ₂ /UV	100
	ozonation + ultrasonication process	90 - 94
X-ray contrast media	ozonation	13 - 100
Natural estrogen (17β-estradiol)	ozonation	99
Iohexol	electrochemical oxidation process	90
Ampicilin	ultrasonication process	93

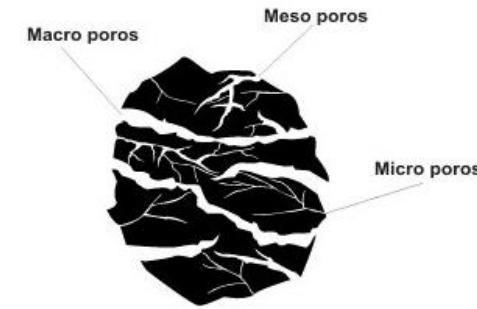
Adsorption on activated carbon (AC)



- Adsorption is the process by which a substance to be removed from water is brought into contact with activated carbon to diffuse into the inner sphere of the pores and attach to the surface
- Activated carbon (AC) is a particularly good adsorbent as it has a very high surface-to-volume ratio due to its porous structure
- AC can adsorb a wide range of organic substances from water, including PPCPs
- *Adsorpce je proces, při kterém se látka, která má být z vody odstraněna, uvede do styku s aktivním uhlím, aby došlo k difundaci do vnitřní sféry pórů a jejímu přichycení k povrchu*
- *Aktivní uhlí (AU) je obzvláště dobrý adsorbent, jelikož má velmi vysoký poměr povrchu ke svému objemu kvůli pórovité struktuře*
- *AU může z vody adsorbovat široké spektrum organických látek včetně PPCPs*

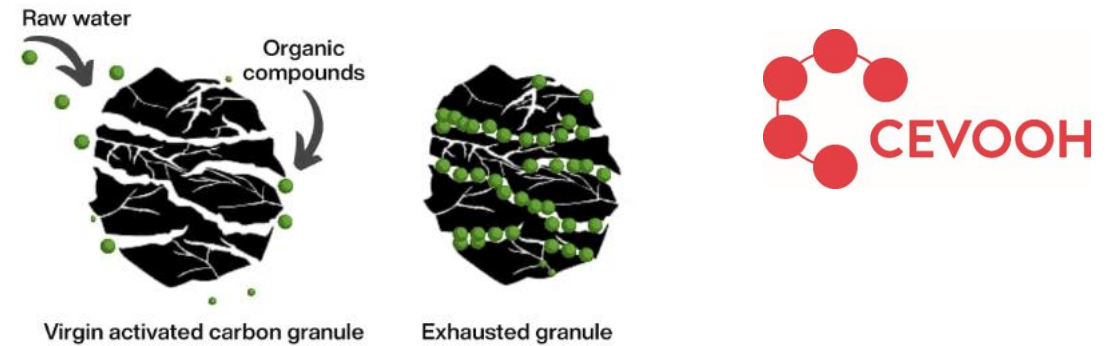


AC production



- AC can come from a wide range of raw materials, e.g. black or brown coal, wood, coconut shells or sawdust
- The production of AC consists of two processes - carbonization and activation
- AC made from black coal are most suitable for water treatment applications (they have a suitable pore composition)
- Pores: micropores ($< 1\text{ nm}$) – the most important; mesopores ($1 - 25\text{ nm}$); macropores ($> 25\text{ nm}$)
- *AU může pocházet z široké škály surovin, např. z černého nebo hnědého uhlí, dřeva, skořápek kokosu nebo z pilin*
- *Výroba AU se skládá ze dvou procesů - karbonizace a aktivace*
- *AU vyrobená z černého uhlí jsou nejvíce vhodná pro aplikace k úpravě vody (mají vhodné složení pórů)*
- *Póry: mikropóry ($< 1\text{ nm}$) – nejdůležitější; mezopóry ($1 - 25\text{ nm}$), makropóry ($> 25\text{ nm}$)*

Regeneration of the AC



- Reduction of suspended solids concentration before adsorption (e.g. membrane processes)
- The adsorption capacity of AU decreases over time, after the sorption properties are exhausted, the activated carbon must be replaced with a new one or reactivated (regenerated)
- Reactivation is carried out by heating to different temperatures and replenishing the loss of AC during reactivation with new AC
- The sorption properties of reactivated AC are high and the price is significantly lower than the purchase of new AC
- *Snížení koncentrace nerozpuštěných látek před adsorpcí (např. membránové procesy)*
- *Schopnost adsorpce u AU postupem času klesá, po vyčerpání sorpčních vlastností je aktivní uhlí nutno vyměnit za nové nebo jej reaktivovat (regenerovat)*
- *Reaktivace je prováděná zahříváním na různé teploty a doplnění úbytku AU při reaktivaci novým AU*
- *Sorpční vlastnosti reaktivovaného AU jsou vysoké a cena výrazně nižší než pořízení nového AU*

Adsorption efficiency of PPCPs on AC

- Average adsorption efficiency of selected PPCPs on GAC
- Annual operation of three columns with GAU at a real WWTP (6000 EO) in the Czech Republic
- Three types of granular AC
- Type C is reactivated carbon
- Průměrná účinnost adsorpce vybraných PPCPs na GAU
- Roční provoz třech kolon s GAU na reálné ČOV (6000 EO) v ČR
- Tři typy granulovaného AU
- Typ C je reaktivované uhlí

Compound	Adsorption efficiency [%]		
	A	B	C
Ibuprofen	74	70	80
Diclofenac	96	76	90
Erythromycin	68	42	59
Clarithromycin	74	48	74
Sulfamethoxazole	85	68	76
Trimethoprim	92	91	92
Saccharin	85	86	91
Carbamazepine	98	94	98
Gabapentin	52	57	62
Venlafaxine	98	88	97
Citalopram	94	92	94
Metoprolol	99	98	99
Furosemide	92	82	91
Naproxen	86	80	86
Memantine	73	73	73

Combination of AOP and adsorption

- To achieve an even more effective removal of PPCPs or their decomposition products from water, a combination of two or more processes is suitable
- A combination of AOP processes and adsorption on AC appears promising
- Possible to use AOP process followed by adsorption or reverse order
- The advantage of AOP => AU: capture of decomposition products arising during oxidation
- Many PPCPs are below the limit of detection after a combination of processes
- Pro dosažení ještě účinnějšího odstranění PPCPs či produktů jejich rozkladu z vod je vhodná kombinace dvou či více procesů
- Nadějně se jeví kombinace AOP procesů a adsorpce na AU
- Možné použít AOP proces následovaný adsorpcí nebo opačné řazení
- Výhodou AOP => AU: záchyt rozkladných produktů vznikajících při oxidaci
- Mnoho léčiv je po kombinaci procesů pod mezí stanovitelnosti

Thank you for your attention!

authors of an analysis on the possibility of removing PPCP from wastewater:

autoři analýzy o možnosti odstranění PPCP z odpadní vody:

Ing. Anna Kólová, Ing. Miroslav Váňa*, Ing. Tomáš Sezima, Ph.D.**

*Ing. Jan Najser, Ph.D.***, Ing. Marcel Mikeska, Ph.D.***

*Ing. Pavel Krystyník, Ph.D. ****

**TGM WRI, p. r. i.*

***VSB – Technical University of Ostrava*

****Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS*