



Utlenianie małowcząsteczkowych WWA w ściekach przemysłowych

Agnieszka Turek, Maria Włodarczyk-Makuła*

Ścieki z przetwórstwa paliw należą do ścieków przemysłowych wysokoobciążonych trudno rozkładalnymi zanieczyszczeniami organicznymi. W pracy przedstawiono wyniki badań nad utlenianiem zanieczyszczeń organicznych, w tym lotnych WWA. Do utlenienia zastosowano ditlenek diwodoru. Użyte dawki H₂O₂ wynosiły 50 mg/l, 100 mg/l, 300 mg/l, 600 mg/l, 900 mg/l, 1000 mg/l i 2000 mg/l. Efektywność usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych określano z uwzględnieniem początkowej zawartości tych związków. Ścieki przed i po procesie utleniania scharakteryzowano wykonując oznaczenia związków organicznych ChZT, OWO oraz podstawowych wskaźników takich jak pH, azot azotanowy, azot amonowy, azot ogólny. Analizę ilościowo-jakościową WWA prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego ze spektrometrem masowym. Wartości wskaźników OWO i ChZT przed i po procesach utleniania były na podobnym poziomie. Suma trzech najbardziej lotnych węglowodorów (z listy 16 EPA) wynosiła 29 µg/l. Po procesie utleniania największy ubytek sumarycznej zawartości badanych WWA, sięgający 38%, odnotowano przy dawce utleniacza wynoszącej 900 mg/l.

Wstęp

W polskich aktach prawnych dotyczących warunków wprowadzenia ścieków oczyszczonych do odbiorników nie podaje się dopuszczalnych wartości WWA. Według obecnie obowiązujących Rozporządzeń Ministra Środowiska z 2006 r. oraz 2009 r. WWA można zaliczyć do substancji, które ze względu na właściwości rakotwórcze i mutagenne powinny być ze ścieków eliminowane [1,2]. WWA są także wymienione w Rozporządzeniu dotyczącym klasyfikacji wód powierzchniowych i podziemnych oraz prowadzeniu ich monitoringu [3]. Jednym z rodzajów ścieków przemysłowych najbardziej toksycznych dla środowiska są odpływy powstające podczas przeróbki paliw, a wśród

nich z produkcji koksu. Są to ścieki o bardzo bogatym składzie chemicznym zawierające m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne, oleje, substancje smołowe oraz związki nieorganiczne tj. cyjanki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, metale ciężkie [4].

Do oczyszczania ścieków przemysłowych coraz częściej stosuje się zaawansowane metody utleniania zanieczyszczeń organicznych - AOP (Advanced Oxidation Process). Metody te polegają na wytworzeniu rodnika hydroksylowego, który pozwala na rozkład związków organicznych do CO₂ i H₂O. Najczęściej stosowanymi czynnikami wywołującymi generowanie rodników hydroksylowych są ditlenek diwodoru, nadman-

ganian, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki [5].

Całkowitą degradację zanieczyszczeń organicznych bez stosowania środków chemicznych umożliwia proces fotokatalizy (TiO₂+UV) [6]. Według IUPAC, proces fotokatalizy określany jest jako zmiana szybkości reakcji chemicznej lub jej zapoczątkowanie pod wpływem promieniowania w obecności katalizatora, który absorbuje światło i wywołuje chemiczne przemiany związków obecnych w próbce [7]. Skuteczność tego procesu zależy od wielu czynników. Przykładowo w literaturze opisano badania zależności efektywności procesu rozkładu związków organicznych od czasu naświetlania i wykazano, że zależność ta jest wprost proporcjonalna do czasu ekspozycji

na promienie ultrafioletowe. W odniesieniu do węglowodorów wykazano, że efektywność ich usuwania zależała nie tylko od czasu ekspozycji lecz również od początkowego stężenia. Podczas naświetlania w czasie 20 sekund uzyskano 53%-y ubytek analizowanych WWA, natomiast 60 sekundowa ekspozycja na promienie UV pozwoliła na ubytek tych związków rzędu 64%. W odniesieniu do początkowej zawartości WWA obniżenie stężenia naftalenu i 3-pierścieniowych węglowodorów było największe i sięgało odpowiednio 83% i 82% [8].

Do utleniania chemicznego oprócz wymienionych wyżej ozonu i ditlenku diwodoru można stosować odczynnik Fentona czy nadmanganian. Wykazano, że w reakcji



Tabela 1. Charakterystyka badanych WWA, czas retencji, odzyski mieszaniny standardowej ze ścieków

WWA	Rozpuszczalność w wodzie w 25°C	Log K_{ow}	Stała Henry'ego	Odzysk
	µg/l		Pa·m ³ /mol	
Naftalen	31700	3,37	43,0	19,8
Acenaftylen	3930	4,07	n.w	19,1
Acenaften	3900	4,33	n.w	29,8

Fentona (Fe^{2+}/H_2O_2) efektywność procesu zależy od dawki Fe i H_2O_2 , pH, czasu reakcji, temperatury, ale również od rodzaju utlenianej substancji i obecności innych związków organicznych i nieorganicznych [4].

Celem badań opisanych w artykule było określenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych wyrażonych wskaźnikami ogólnymi tj. ChZT i OWO oraz wybranych WWA (naftalenu, acenaftyenu, acenaftenu) w ściekach koksowniczych z zastosowaniem ditlenku diwodoru.

Metodyka badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych, kierowanych w praktyce do zakładowej oczyszczalni biologicznej. Pobraną próbkę ścieków wstępnie scharakteryzowano wykonując oznaczenia takich wskaźników jak:

- ChZT metodą amerykańską-skróconą,
- OWO i $N_{ogólny}$ - analizator Multi N/C 2100,
- pH metodą potencjometryczną,
- $N-NO_3^-$ metodą chromatografii jonowej, chromatograf firmy Dionex,
- $N-NH_4^+$ metodą analizy przepływowej (CFA I FIA) z detekcją spektrofotometryczną.

Oznaczono także stężenia trzech wybranych WWA: naftalenu, acenaftyenu i acenaftenu uznając je jako początkowe. W tabeli 1 podano właściwości tych węglowodorów. Spośród 16 związków podawanych na liście amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) wybrane węglowodory to małowcząsteczkowe, o największej lotności i rozpuszczalności w wodzie.

Badania utleniania polegały na tym, że do próbek ścieków pobranych z oczyszczalni (próbka chwilowa) wprowadzano odpowiednie ilości 30% roztworu ditlenku diwodoru. Dawka reagenta wynosiła odpowiednio: 50 mg/l, 100 mg/l, 300 mg/l, 600 mg/l, 900 mg/l, 1000 mg/l, 2000 mg/l. Próbkę wymieszano i pozostawiono w warunkach laboratoryjnych przez okres 60 minut. Po tym czasie powtórzono analizę poszczególnych wskaźników chemicznych oraz WWA.

Metodyka analityczna WWA

Analiza WWA obejmowała wstępne przygotowanie próbek oraz ilościowe oznaczenie chromatograficzne. Pierwszym etapem była ekstrakcja substancji organicznych ze ścieków. Do 500 ml ścieków dodano rozpuszczalniki: metanol, cykloheksan, dichlorometan

w stosunku objętościowym 20:5:1. Następnie poddano wytrząsaniu przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Ekstrakty oddzielono od próbki ścieków a następnie oczyszczano w warunkach próżniowych (SPE) w kolumnkach wypełnionych żelem krzemionkowym (kondycjonowanie wypełnienia dichlorometan, cykloheksan, v:v = 1:5, 3x3 ml). Otrzymany ekstrakt zatężono do 2 ml w strumieniu azotu. Końcowym etapem było oznaczenie ilościowe i jakościowe na chromatografie gazowym sprzężonym ze spektrometrem masowym (GC-MS-QP2010 PLUS SHIMADZU). Analizę przeprowadzono na kolumnie ZB-5 ms o długości 30 m, średnicy 0,25 mm z użyciem helu jako gazu nośnego z przepływem 1.08 ml/min. Objętość nastrzyku wynosiła 1µl, split 1:5. Początkowa temperatura pieca na poziomie

140°C utrzymywana była przez 1 min. Następnie wzrosła do 240°C z szybkością 15°C/min., po czym z prędkością 4°C/min. do 275°C i ostatecznie z przyrostem 10°C/min. do 320°C. Końcowa temperatura utrzymywana była przez 5 min. Uzyskane chromatografy były analizowane za pomocą SIM. Oznaczenie jakościowe i ilościowe wykonano w oparciu o wzorzec zewnętrzny 16 WWA o stężeniu 200 ng/ml. Zmiany stężenia WWA określono na podstawie analizy ścieków przed i po procesie utlenienia. Badania prowadzono w dwóch powtórzeniach.

Wyniki badań i dyskusja

Wstępnym etapem prowadzonych badań było wykonanie podstawowych oznaczeń wskaźników chemicznych dla surowych ścieków koksowniczych. W tabeli 2 podano wartości uzyskanych wyników.

Z danych zamieszczonych w tabeli 2 wynika, że ścieki nie spełniają odpowiednich warunków do wprowadzenia do wód lub do ziemi. Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń są przekroczone z wyjątkiem azotu azotanowego, którego stężenie jest poniżej 30 mg NO_3^-/dm^3 oraz wartości pH mieszczącej się w przedziale 6,5-9,0 [1].

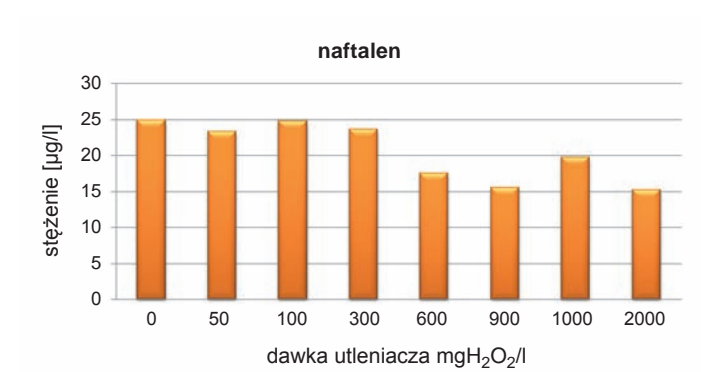
Tabela 2. Charakterystyka surowych ścieków- wartości średnie

Oznaczenie	Jednostka	Wartości wskaźników
pH	-	8,9
Azot azotanowy	mg NO_3^-/dm^3	0,51
Azot amonowy	mg NH_4^+/dm^3	444
Azot ogólny	mg N/ dm^3	838
ChZT	mg O_2/dm^3	5204
OWO	mg C/ dm^3	1360

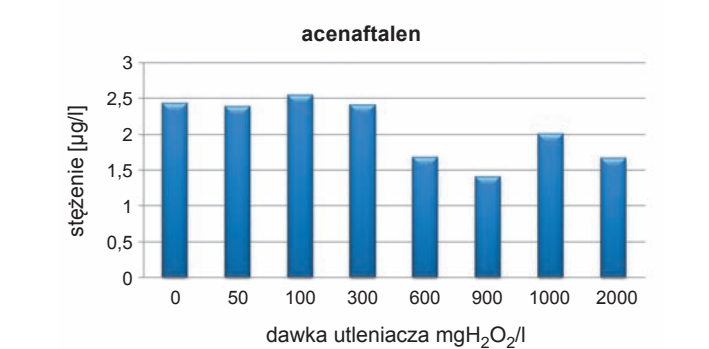


Po przeprowadzeniu procesu utlenienia ditlenkiem diwodoru wyniki powtórzonych analiz chemicznych ścieków przedstawiono w tabeli 3.

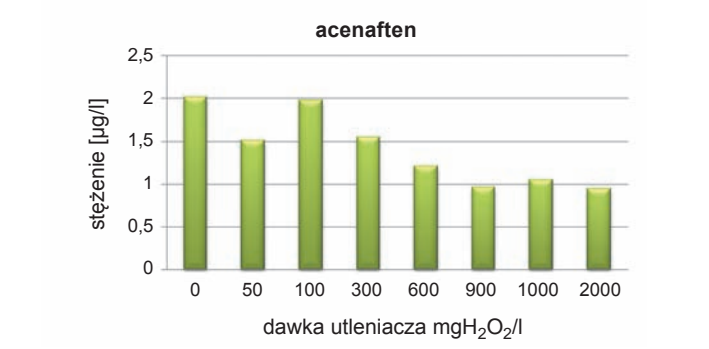
Wartość pH i stężenie azotu azotanowego pozostały na podobnym poziomie. Istotne różnice wystąpiły przy stężeniu azotu amonowego i ogólnego. Początkowe stężenie azotu amonowego w ściekach surowych wynosiło 444 mgNH₄⁺/dm³, natomiast po dodaniu 50 mgH₂O₂/dm³ nastąpił wzrost do 568 mgNH₄⁺/dm³. W miarę zwiększenia ilości utleniacza stężenie azotu amonowego wzrosło do 577 mgNH₄⁺/dm³, natomiast przy dawce 900 mgH₂O₂/dm³ ilość azotu spadła do 552 mgNH₄⁺/dm³. Taka sama zależność występuje dla azotu ogólnego. Można przypuszczać, że pod wpływem H₂O₂ następuje zmiana stopnia utlenienia azotu z +IV lub +III na -III. Azot ten może pochodzić ze związków organicznych obecnych w ściekach koksowniczych. Należy podkreślić, iż są to próby posiadające bardzo bogatą matrycę związków organicznych. Potwierdzają to dane literaturowe; Bartkiewicz podaje, że utlenialność ścieków koksowniczych może



Rys. 1. Zmiany stężenia naftalenu w ściekach koksowniczych



Rys. 2. Zmiany stężenia acenaftyleny w ściekach koksowniczych



Rys. 3. Zmiany stężenia acenaftenu w ściekach koksowniczych

wynosić 10000 mg/dm³ a stężenie azotu ogólnego może być w granicach od 980 do 6500 mg/dm³ [9].

W odniesieniu do wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT i OWO przed i po procesie utleniania, można stwierdzić, że ich wartości uległy niewielkim zmianom. Po procesie utleniania wartość ChZT uległa zmniejszeniu jedynie w od 3% do 5% czyli była w granicach błędu analitycznego. Wartość oznaczona jako OWO ulegała niewielkim wahaniom na poziomie wartości oznaczonej jako początkowa w ściekach surowych.

Zmiany stężenia badanych węglowodorów naftalenu, acenaftyleny i acenaftenu przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1-3. Sumaryczne stężenie naftalenu, acenaftyleny i acenaftenu w ściekach surowych wynosiło 29 µg/l. Podczas procesu utleniania odnotowano obniżenie stężenia badanych związków. Po procesie utleniania (przy dawkach utleniacza wynoszących odpowiednio 50 mg/l, 100 mg/l, 300 mg/l) procent usunięcia był mały i nie przekraczał 7%. Największy ubytek WWA stwierdzono przy

Tabela 3. Charakterystyka ścieków koksowniczych po procesie utleniania

Oznaczenie	Jednostka	Dawka utleniacza (H ₂ O ₂) [mg/ dm ³]				
		50	100	300	600	900
pH	-	8,9	8,9	8,7	8,6	8,6
Azot azotanowy	mg NO ₃ ⁻ /dm ³	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Azot amonowy	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	568	575	570	577	552
Azot ogólny	mg N/dm ³	850	846	868	1010	976
ChZT	mgO ₂ /dm ³	4977	5042	4963	5038	5019
OWO	mg C/dm ³	1355	1350	1365	1260	1365



zadodowaniu ditlenku diwodoru w ilości 900 mg/l i 2000 mg/l. Stopień usunięcia poszczególnych węglowodorów nie był jednakowy.

Stężenie naftalenu w próbkach ścieków pobranych z zakładu (przed utlenieniem) wynosiło 25 µg/l (stanowiąc 85% sumy trzech analizowanych węglowodorów). Zastosowanie utleniacza w dawkach 50 mg/l, 100 mg/l i 300 mg/l nie wywołało znaczących zmian w stężeniu tego związku, gdyż oznaczone stężenie różniło się od początkowego odpowiednio o 6%, 0,3% i 5%. Zwiększenie ilości ditlenku diwodoru do 900 mg/l oraz do 2000 mg/l wpłynęło na zwiększenie skuteczności utleniania naftalenu. Skuteczność ta sięgała 48% i dla dawki wynoszącej 2000 mgH₂O₂/l, stężenie końcowe wynosiło 15 µg/l.

Zawartość acenaftyleny w badanych próbkach ścieków surowych wynosiła 2,4 µg/l, stanowiąc 8% sumy trzech WWA. Największy ubytek acenaftyleny, sięgający 42%, uzyskano przy dawce utleniacza wynoszącej 900 mgH₂O₂/l. Przy zastosowaniu ditlenku diwodoru w ilościach 600 mg/l oraz 2000 mg/l nastąpiło obniżenie stężenia tego węglowodoru odpowiednio o 31% i 32% (rys. 2). Dla pozostałych ilości utleniacza zmiany stężenia były nieznaczące i nie przekraczały kilku procent.

Największą efektywność usunięcia acenaftenu odnotowano wtedy, gdy dawka ditlenku diwodoru wynosiła co najmniej 900 mg/l (1000 mg/l oraz 2000 mg/l). Stężenie acenaftenu z 2 µg/l obniżyło się do wartości 0,95 µg/l, a więc

ubytek tego związku sięgnął 53% (rys. 3).

Udziały procentowe poszczególnych związków w sumarycznym stężeniu WWA były podobne. Udział naftalenu mieścił się w przedziale 81% - 87%, acenaftyleny od 8% do 10%, natomiast acenaften stanowił 5% - 7%. W procesie utleniania odnotowano zmniejszenie stężenia poszczególnych związków, ale skład procentowy pozostał bez większych zmian.

Jak wspomniano na wstępie, ścieki koksownicze obciążone są w wysokim stopniu substancjami organicznymi oraz nieorganicznymi. Dane literaturowe podają, że produktami utlenienia węglowodorów są diole, chinony i aldehydy, lecz ich identyfikacja jest trudna i obecnie fragmentaryczna. Przykładowo, benzo(a)piren może występować w postaci pochodnych takich jak benzo(a)piren-1,6-dion, oraz benzo(a)piren-3,6-dion [10]. Podczas procesu utleniania obserwowano ubytki stężenia badanych węglowodorów, lecz mogą one tworzyć inne związki pochodne, dlatego ogólne wskaźniki zanieczyszczeń organicznych (ChZT, OWO) mogą pozostawać na podobnym poziomie.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

– Podczas procesów utleniania zmiany zawartości związków organicznych wyrażone ogólnymi wskaźnikami ChZT i OWO były nieznaczne i nie przekraczały odpowiednio 5% i 7%.

– Sumaryczne stężenie trzech małowcząsteczkowych WWA w ściekach koksowniczych wynosiło 29 µg/l.

– Skuteczność usuwania WWA (dla sumy stężeń) była największa i wynosiła 38% podczas procesu utleniania ścieków przy zastosowaniu dawki 900 mg H₂O₂/l.

– Efektywność usunięcia małowcząsteczkowych WWA podczas utleniania z użyciem ditlenku diwodoru (dla badanych dawek) była w granicach:

- od 0,3% do 48% dla naftalenu,
- od 0% do 42% dla acenaftyleny,
- od 2% do 53% dla acenaftenu.

Badania wykonano w ramach BW-402-201/09/P, BS/MN-402-303/12

Literatura

- [1] Dz. U 137, 984, 2006, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego
- [2] Dz. U Nr 27, poz. 169, 2009 Rozporządzenie Ministra Środowiska zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego
- [3] Dz. 81. poz. 685, 2009, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych

[4] Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A., Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym łączącym proces koagulacji z ciśnieniowymi technikami membranowymi, *Rocznik Ochrona Środowiska*, tom 13, 1965-1984, 2011

[5] Wąsowski J., Piotrowska A., Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utlenienia, *Ochrona Środowiska*, Vol. 2, Nr 85, 27-32, 2002

[6] Grzechulska-Damszel J., Orecki A., Mozik S., Tomaszewska M., Morawski A.W., Możliwości i perspektywy oczyszczania wody i ścieków w układzie fotokataliza/procesy membranowe, *Przemysł Chemiczny* 2006, 85, 1011-1014

[7] <http://www.iupac.org/publications/pac/2007/pdf/7903x0293.pdf>, luty 2011 r.

[8] Włodarczyk-Makuła M., Application of UV rays to removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from treated wastewater, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2011, 46, 3, 248-257

[9] Bartkiewicz B., Oczyszczanie ścieków przemysłowych, PWN, Warszawa 2006

[10] Brown G.S., Barton L.L., Thomson B.M., Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons, *Waste Management*, 23, 737-740, 2003

* *Agnieszka Turek, Maria Włodarczyk-Makuła; Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, e-mail: agnieszkaturek2@interia.pl, mwm@is.pczest.pl*