

AGNIESZKA TUREK, MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA *

**USUWANIE WWA (C13-C16) ZE ŚCIEKÓW
PRZEMYSŁOWYCH Z WYKORZYSTANIEM
DITLENKU DIWODORU**

Streszczenie

Podstawowym założeniem prowadzonych badań było określenie wpływu ditlenku diwodoru na usuwanie wybranych WWA ze ścieków przemysłowych. Do badań zastosowano ditlenek diwodoru w dawkach: 50 mg/l, 100 mg/l, 300 mg/l, 600 mg/l, 900 mg/l, 1000 mg/l i 2000 mg/l. Analizę ilościowo-jakościową WWA prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego ze spektrometrem masowym. Suma pięciu analizowanych węglowodorów zawierających od 13 do 16 atomów węgla w cząsteczce (z listy 16 EPA) wynosiła 16 µg/l. Po procesie utleniania największe obniżenie sumarycznej zawartości badanych WWA, sięgający 82%, odnotowano przy dawce utleniacza wynoszącej 900 mg/l.

Słowa kluczowe: utlenianie, H₂O₂, WWA, GC-MS, ścieki przemysłowe

WPROWADZENIE

Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne WWA stanowią grupę związków chemicznych zawierającą dwa lub więcej skondensowane pierścienie aromatyczne. Mają różne struktury, w których pierścienie benzenu przyjmują różne wzajemne położenia oraz aktywność chemiczną. Wszystkie atomy węgla w pierścieniu benzenu i innych związków aromatycznych mają hybrydyzację orbitali atomowych sp². Spośród trzech orbitali sp² każdego atomu węgla cząsteczki benzenu, dwa tworzą wiązania z orbitalami sp² sąsiednich atomów węgla, a trzeci – z orbitalem s atomu wodoru. Są to wiązania σ. Dodatkowo każdy atom węgla o hybrydyzacji sp² zawiera jeden niezhybrydyzowany orbital p_z z jednym elektronem p. Boczne nakładanie się tych orbitali powoduje powstanie wiązań π. W pierścieniu benzenu, który składa się z sześciu atomów węgla,

* Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii

znajduje się więc sześć elektronów tworzących wiązania π , nazywanych elektronami π [Kupryszewski 1994].

Ścieki pochodzące z przeróbki paliw (koksownicze, petrochemiczne) są najbardziej obciążone zanieczyszczeniami organicznymi [Zhao i in. 2006, Bartulewicz i in. 1997]. Obecność WWA w ściekach koksowniczych potwierdzają doniesienia literaturowe [Mielczarek i in. 2011] i badania własne [Włodarczyk-Makuła 2007, Marzena Smol i Włodarczyk-Makuła 2012]. Bartkiewicz podaje, że zawartość związków organicznych wyrażonych jako utlenialność może sięgać 1000 mg/dm^3 a stężenie azotu ogólnego i fenoli lotnych może być odpowiednio w granicach: od 980 do 6500 i od 260 do 3000 mg/dm^3 [Bartkiewicz 2006]. 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 CO_2 i H_2O . Najczęściej stosowanymi czynnikami wywołującymi generowanie rodników hydroksylowych są ditlenek diwodoru, manganian (VII) potasu, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki lub metody skojarzone polegające na łącznym działaniu reagenta chemicznego z naświetlaniem lub nadźwiękawianiem [Wąsowski i Piotrowska 2002, Brown i in. 2003, Dugay i in. 2002, Martimms 2003].

Podstawowym założeniem badań opisanych w pracy było określenie skuteczności usuwania wybranych WWA (fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren) ze ścieków koksowniczych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru. Sprawdzone także zmiany wartości ogólnych wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT, OWO podczas procesu.

METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych powstających podczas oczyszczania gazu koksowniczego. W praktyce ścieki te kierowane są do zakładowej oczyszczalni biologicznej. Próbki ścieków pobrano jako chwilowe i wstępnie scharakteryzowano oznaczając podstawowe wskaźniki takie jak ChZT (metodą amerykańską-skróconą), OWO (analizator Multi N/C 2100). Oznaczono stężenia 16 WWA umieszczonych na liście amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA). Do badań wybrano węglowodory, których masy cząsteczkowe mieściły się w przedziale od 166,21u do 202,30u (tabela 1).

Badania utleniania polegały na wprowadzeniu do próbek ścieków pobranych z oczyszczalni odpowiednich ilości 30% roztworu ditlenku diwodoru. Dawka reagenta wynosiła odpowiednio: 50, 100, 300, 600, 900, 1000 i 2000 mg/l. Próbki wymieszano i pozostawiono w warunkach laboratoryjnych przez okres 60 minut. Po tym czasie oznaczono WWA oraz powtórzono analizę wskaźników fizyczno-chemicznych w ściekach.

Tab. 1. Charakterystyka badanych WWA

Tab. 1. Characteristics of the study of PAHs

WWA	Wzór sumaryczny	Masa cząsteczkowa	Liczba pierścieni	Liczba pierścieni benzenowych
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	166,21	3	2
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3
Antracen	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀	202,30	4	3
Piren	C ₁₆ H ₁₀	202,30	4	4

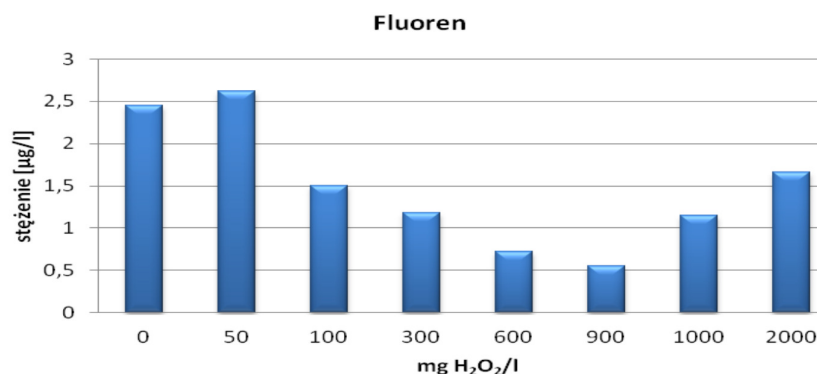
Analiza WWA obejmowała wstępne przygotowanie próbek oraz ilościowe oznaczenie chromatograficzne. Wstępnym etapem była ekstrakcja substancji organicznych ze ścieków. Do 500 ml ścieków dodawano rozpuszczalniki: metanol, cykloheksan i dichlorometan w stosunku objętościowym 20:5:1. Następnie mieszaniny poddano wytrząsaniu przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Ekstrakty oddzielono od próbki ścieków poprzez odwirowanie. Następnie ekstrakty oczyszczano w warunkach próżniowych (SPE) na kolumnkach wypełnionych żelazem krzemionkowym (kondycjonowanie wypełnienia prowadzono mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu v/v 1:5 trzykrotnie w ilości 3 ml). Otrzymany ekstrakt zatężono do objętości 2 ml w strumieniu azotu. Końcowym etapem było oznaczenie ilościowe i jakościowe, które prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym (GC-MS-QP2010 PLUS SHIMADZU). Analizę przeprowadzono na kolumnie ZB-5 ms o długości 30 m i średnicy 0,25 mm. Jako gaz nośny używano hel, którego przepływ ustalono na 1,08 ml/min. Objętość nastrzyku wynosiła 1 µl, split 1:5. Początkowa temperatura pieca ustalona na poziomie 140°C utrzymywana była przez 1 min. Następnie rosła do 240°C z szybkością 15°C/min., następnie kolejno z szybkością 4°C/min. do 275°C i 10°C/min. do 320°C. Końcowa temperatura utrzymywana była przez 5 min. Uzyskane chromatogramy 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. Oznaczenia prowadzono w dwóch powtórzeniach.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Badania wstępne ścieków koksowniczych wykazały, że zawartość zanieczyszczeń organicznych wyrażana wskaźnikiem ChZT wynosiła 5204 mg O₂/l. Zawartość ogólnego węgla organicznego była na poziomie 1360 mg/l. Z badań tych wynika, że ścieki oczyszczone nie spełniały warunków określonych w prawodawstwie polskim i nie mogły być odprowadzane do odbiornika po-

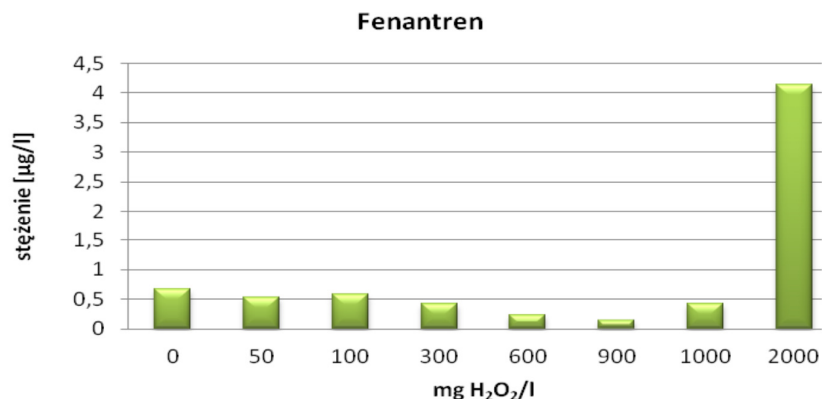
wierzchniowego [Dz.U. 137, poz. 984]. W odniesieniu do wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT i OWO przed i po procesie utleniania, można stwierdzić, że ich wartości uległy niewielkim zmianom. Po procesie utleniania wartość ChZT uległa zmniejszeniu jedynie od 3 do 5%, natomiast wartość OWO ulegała niewielkim wahaniom na poziomie wartości oznaczonej jako początkowa w ściekach surowych.

Sumaryczne stężenie 16WWA w ściekach koksowniczych przed procesem utleniania wynosiło $97\mu\text{g/l}$, w tym stężenie pięciu analizowanych węglowodorów (fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, piren) wynosiło $16\mu\text{g/l}$. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężenia fluorenu w zależności od różnych dawek utleniacza. Stężenie fluorenu w ściekach przed utlenieniem wynosiło $2,4\mu\text{g/l}$ stanowiąc 15% sumy pięciu analizowanych WWA. Po wprowadzeniu ditlenku diwodoru w ilości 50 mg/l nie odnotowano ubytku tego związku. Zastosowanie utleniacza w dawkach 100 i 2000 mg/l spowodowało usunięcie fluorenu rzędu 39 i 32%. Zwiększenie ilości ditlenku diwodoru do 300 , 600 i 900 mg/l wpłynęło na zwiększenie skuteczności utleniania fluorenu odpowiednio do 52, 71 i 76%.



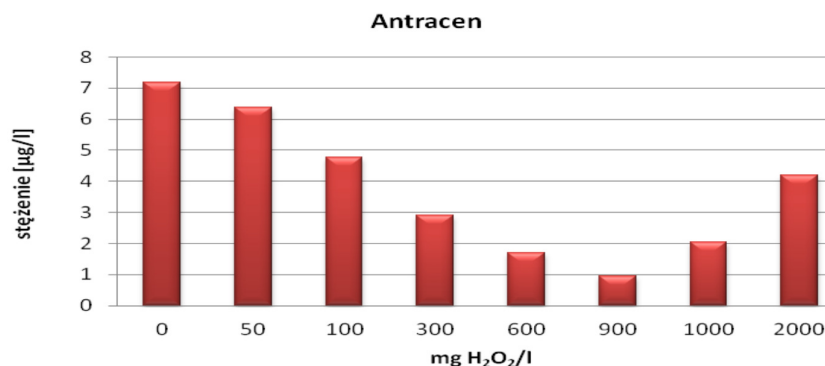
Rys. 1. Zmiany stężenia fluorenu w ściekach koksowniczych
Fig. 1. Changes in the wastewater concentrations of fluorene coke

Zawartość fenantrenu w badanych próbach ścieków surowych wynosiła $0,68\mu\text{g/l}$, stanowiąc 4% sumy pięciu WWA. Największy ubytek fenantrenu (79%) odnotowano dla dawki wynoszącej $900\text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{l}$ i stężenie końcowe wynosiło $0,14\mu\text{g/l}$. Wprowadzenie utleniacza do ścieków w ilości 2000 mg/l nie wywołało zmian w usuwaniu tego węglowodoru (rys. 2). Oznaczono większe stężenie fenantrenu co może być spowodowane rozkładem węglowodorów zbudowanych z większej ilości pierścieni i okresowym powstawaniem tego związku. Dla dawek ditlenku diwodoru 50 , 100 , 300 i 1000 mg/l odnotowano usunięcie fenantrenu w granicach od 7 do 38%.



Rys. 2. Zmiany stężenia fenantrenu w ściekach koksowniczych
Fig. 2. Changes in the wastewater concentrations of phenanthrene coke

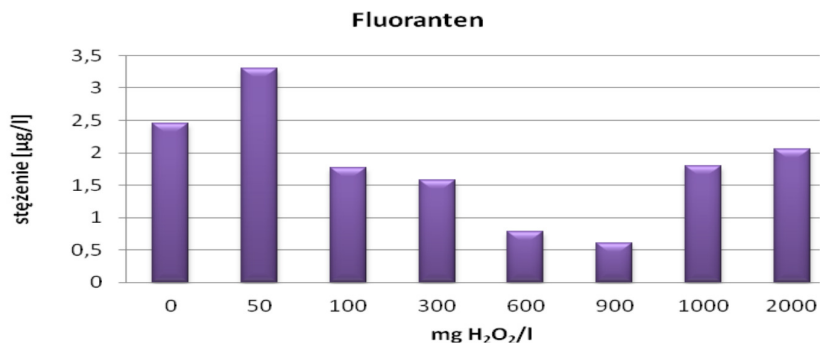
Stężenie antracenu w ściekach koksowniczych przed zastosowaniem utleniacza wynosiło 7,2 µg/l co stanowiło 44% sumy pięciu analizowanych WWA. Ze wzrostem ilości dodawanego ditlenku diwodoru stopień usunięcia antracenu rósł do 87% przy dawce utleniacza wynoszącej 900 mg/l, a następnie malał (rys. 3).



Rys. 3. Zmiany stężenia antracenu w ściekach koksowniczych
Fig. 3. Changes in the wastewater concentrations of anthracene coke

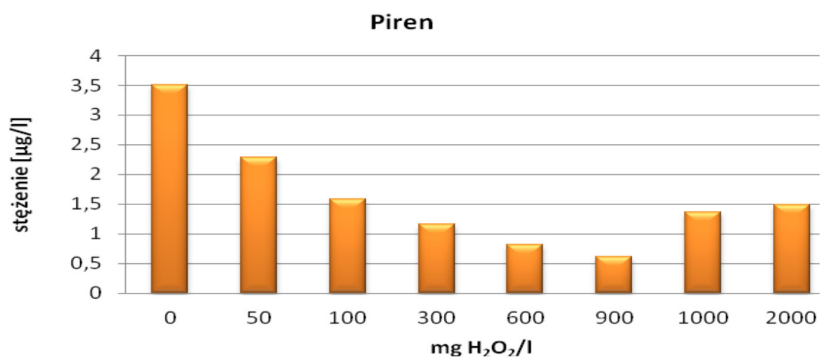
W ściekach koksowniczych zawartość fluorantenu wyniosła 2,4 µg/l stanowiąc 15% sumy pięciu analizowanych węglowodorów. Wprowadzenie utleniacza w ilości 100, 300 oraz 1000 mg/l spowodowało redukcję zawartości fluo-

rantenu odpowiednio o 28, 36 i 26%. Największą efektywność usunięcia fluorantenu uzyskano przy dawkach 600 i 900 mg/l – odpowiednio 68 i 76%.



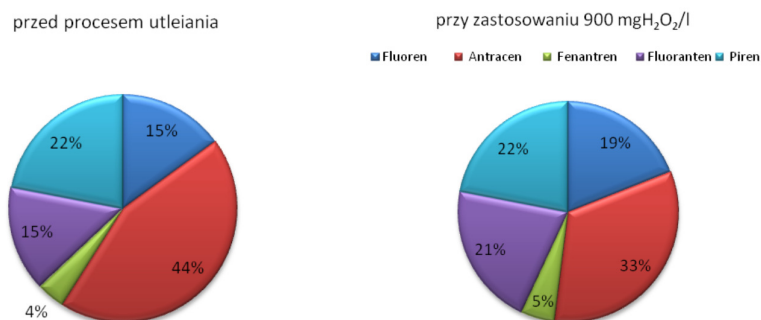
Rys. 4. Zmiany stężenia fluorantenu w ściekach koksowniczych
Fig. 4. Changes in the wastewater concentrations of fluoranthene coke

Piren był związkiem, który przy stosowanych dawkach utleniacza był usuwany w największym stopniu. Początkowe stężenie w ściekach koksowniczych wynosiło 3,5 µg/l stanowiąc 22% sumy pięciu analizowanych WWA. Przy użyciu ditlenku diwodoru w ilości 50 mg/l usunięto 35% zawartości pirenu. Wraz ze wzrostem dawki utleniacza wzrastał procent usunięcia pirenu od 55 do 82%. Przy dawce ditlenku diwodoru wynoszącej 900 mg/l nastąpiło 82% usunięcie pirenu, a stężenie końcowe było na poziomie 0,62 µg/l.



Rys. 5. Zmiany stężenia pirenu w ściekach koksowniczych
Fig. 5. Changes in the wastewater concentrations of pyrene coke

Na rys. 6 przedstawiono udziały procentowe poszczególnych związków w sumarycznej zawartości. Udziały te przed i po procesie utlenienia (przy zastosowaniu utleniacza w ilości 900 mg/l) pozostały na tym samym poziomie.



Rys. 6. Zawartość procentowa pięciu WWA w ściekach koksowniczych
Fig. 6. The percentage of five PAHs in coke wastewater

Największą (82%) efektywność usunięcia pięciu WWA uzyskano stosując dawkę 900 mg H₂O₂/l. Działanie ditlenku diwodoru miało na celu zerwanie nietrwałych wiązań π węglowodorów aromatycznych. Antracen zawierający trzy pierścienie benzenowe posiada siedem nietrwałych wiązań π i został usunięty w największym stopniu (87%) a stężenie obniżyło się z 7,2 $\mu\text{g/l}$ do 0,94 $\mu\text{g/l}$. Efektywność obniżenia stężenia czteropierścieniowego węglowodoru jakim jest piren wyniosła 82%. Posiada on cztery pierścienie benzenowe w których znajduje się 8 zdelokalizowanych wiązań π . Fenantren posiada identyczny wzór sumaryczny jak antracen, ale jego trzy pierścienie benzenowe połączone są w inny sposób. Może to być przyczyną trudniejszego utlenienia tego związku. Został on usunięty w 79%, natomiast Fluoren i Fluoranten zostały usunięte w 76%. Prawdopodobnie wynika to z odmiennej, od pozostałych analizowanych węglowodorów, budowy cząsteczki. Posiadają one pierścień cyklopentanowy, który może mieć wpływ na mniejszą reaktywność tych związków. Doniesienia literaturowe zastosowania ditlenku diwodoru do utlenienia ścieków koksowniczych są fragmentaryczne. Przykładowo, badane węglowodory ze względu na podatność na utlenienie manganianem (VII) potasu uszeregowano następująco: benzo(a)piren > piren > fenantren > antracen > fluoranten > chryzen [Brown i in. 2003].

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski:

- Podczas procesu utleniania zmiany zawartości związków organicznych wyrażone ogólnymi wskaźnikami ChZT i OWO były nieznaczne i nie przekraczały odpowiednio 5% i 7%.
- Przy dawce ditlenku diwodoru wynoszącej 900 mg/l, sumaryczne stężenie pięciu analizowanych WWA w ściekach koksowniczych było mniejsze niż początkowe o 82% i wynosiło 16 µg/l.
- Efektywność usunięcia poszczególnych węglowodorów ze ścieków po wprowadzeniu ditlenku diwodoru (w przyjętych dawkach) była w granicach: od 0 do 76% dla fluorenu, od 0 do 79% dla fenantrenu, od 11 do 87% dla antracenu, od 0 do 76% dla fluorantenu oraz od 35 do 82% dla pirenu.

Badania wykonano w ramach projektu: BS/MN-402-303/12

LITERATURA

1. KUPRYSZEWSKI G., *Wstęp do chemii organicznej*, WN PWN, Warszawa 1994
2. ZHAO X., WANG Y., YE Z., BORTHWICK A.G.L., NI J., *Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms*, *Process Biochemistry*, Nr. 41, s. 1475-1483, 2006
3. BARTULEWICZ E., BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., *Oznaczanie WWA w wodzie i ściekach; Materiały Konferencyjne Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach*, PZH, Warszawa 1997, s 95-109
4. MIELCZAREK K., BOHDZIEWICZ J., KWARCIĄK-KOZŁOWSKA A., *Porównanie efektywności oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych z zastosowaniem procesów koagulacji oraz pogłębionego utleniania*, *Inżynieria Ekologiczna*, Nr 4, s. 184-194, 2011
5. WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografie Nr 126, Częstochowa 2007
6. MARZEŃA SMOL M., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., 2012, *Wstępne usuwanie WWA ze ścieków koksowniczych*, LAB Laboratorium Aparatura Badania, Vol.17 Nr. 1, s 28-31, 2012
7. BARTKIEWICZ B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, PWN, Warszawa 2006.

8. WĄSOWSKI J., PIOTROWSKA A., *Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utlenienia*, Ochrona Środowiska, Vol. 2, Nr 85, s. 27-32, 2002
9. BROWN G.S., BARTON L.L., THOMSON B.M., *Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons*, Waste Management, Nr 23, s. 737-740, 2003
10. DUGAY A., HERRENKNECHT C., CZOK M., GUYON F., PAGES N., *New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis*, Journal of Chromatography, Nr 958, s. 1-7, 2002
11. MARTTINNENS K., KETTUNEN R. H., RINTALA J. A., *Occurrence and removal of organic pollutants in sewage and landfill leachates*, The Science of the Total Environ., Nr 301, s. 1-3, 2003
12. 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

THE USE OF DIHYDROGEN DIOXIDE TO REMOVE SELECTED PAHS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER

S u m m a r y

The paper presents results of studies on oxidation of selected PAHs. For the oxidation of dihydrogen dioxide used in doses of 50 mg/l, 100 mg/l, 300 mg/l, 600 mg/l, 900 mg/l, 1000 mg/l and 2000 mg/l. Quantitative and qualitative analysis of PAHs was performed using a gas chromatograph mass spectrometer. The sum of five analyzed hydrocarbons (from a list of 16 EPA) was 16 ug /L. After oxidation of the greatest deficit of the total content of PAHs studied, reaching 82%, was recorded at a dosage of oxidant of 900 mg/L.

Key words: oxidation, H₂O₂, PAHs, GC-MS, industrial wastewater