UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 168

Nr 48 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2017**

Jolanta Kozak, Maria Włodarczyk-Makuła*

FOTODEGRADACJA MAŁOCZĄSTECZKOWYCH WWA W WARUNKACH REAKCJI FENTONA

S t r e s z c z e n i e

Obecnie wiele uwagi naukowców i praktyków skupia się na technologiach oczyszczania ścieków, które mają za zadanie usuwać związki toksyczne i/lub trudno rozkładalne. Do związków tego typy należą WWA. Badania wykazały, że procesy zaawansowanego utleniania (AOP- advanced oxidation processes) mogą być stosowane do degradacji WWA. Jedną z metod AOP jest utlenianie z wykorzystaniem odczynnika Fentona. Modyfikacje tej reakcji zmierzają m.in. w kierunku poszukiwnia alternatywnych, niż H_2O_2 źródeł rodników hydroksylowych oraz wspomagania procesu utleniania promieniami ultrafioletowymi. Celem pracy było określenie efektywności fotoutleniania małocząsteczkowych WWA w oczyszczonych ściekach koksowniczych, w warunkach reakcji Fentona. Źródłem rodników hydroksylowych był nadtlenek wapnia CaO_2, a proces wspomagano promieniami UV. Efektywność utleniania oceniono na podstawie analiz WWA w badanych próbkach przed i po procesie fotoutleniania. Jakościową i ilościową identyfikację WWA prowadzono z wykorzystaniem metody chromatografii gazowej w połączeniu z spektrometrią masową GC-MS. Badania wykazały, że w warunkach silnie utleniających następowała fotodegradacja badanych WWA. Spadek stężenia analizowanych węglodorów był w zakresie od 0 do 96%. Badania wykazały, że nadtlenek wapnia może stanowić alternatywne źródło rodników hydroksylowych do degradacji WWA, obecnych w ściekach koksowniczych.

Słowa kluczowe: WWA, AOPs,reakcja foto-Fentona, oczyszczone ścieki koksownicze

* Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, Politechnika Częstochowska

WSTĘP

Do grupy mikrozanieczyszczeń organicznych, obok wielu innych związków chemicznych, należą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). WWA to grupa związków organicznych składających się z wielu pierścieni aromatycznych. Ich klasyfikacja na mało i wielkocząsteczkowe opiera się na strukturze molekularnej cząsteczek. WWA małocząsteczkowe zawierają w cząsteczce dwa lub trzy pierścienie benzenowe, podczas gdy wielkocząsteczkowe WWA składają się z czterech i więcej pierścieni benzenowych [Lamichhane S. 2016]. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska sklasyfikowała 16 WWA na listę priorytetową ze względu na ich niekorzystny wpływ na środowisko i zdrowie człowieka [USEPA]. Związki te charakteryzują się właściwościam rakotwórczymi, teratogennymi i genotoksycznymi [Turek A. 2012, Hussein I. 2016] Ponadto związki te są trudno rozkładalne. Dlatego zapewnienie lepszej degradacji WWA jest problemem aktualnym w ochronie środowiska wodnego. Źródłem WWA w ściekach jest niepełne spalanie i przetwarzanie paliw kopalnych zawierających węgiel i wodór [Nguyen-Duy D. 2017]. Badania wykazały, że zaawansowane procesy utleniania (AOPs) pozwalają na uzyskanie wysokiego stopnia usunięcia WWA ze ścieków. Podczas procesu formowane są rodniki, w szczególności rodniki hydroksylowe (OH·), które są nieselektywne i wysoko reaktywne [Andreozzi R. 1999]. Proces generowania rodników może być przyspieszony w wyniku połączenia promieniowania ultrafioletowego z ozonem(O_3), nadtlenkiem wodoru (H_2O_2,), albo z katalizatorem dwutlenkiem tytanu (TiO_2) [Belgiorno V. 2010, Luo Y. 2014, Silva L. 2017]. Rodniki hydroksylowe mają wysoki potencjał utleniania i prowadzą rozkład organicznych związków do CO_2, H_2O oraz jonów nieorganicznych [Munter. R 2001] lub inicjują ich transformacje do mniej toksycznych produktów. Jednym z procesów zaliczanych do AOP jest reakcja z użyciem odczynnika Fentona (Fe^{2+}/H_2O_2), a jej modyfikacja polega na zastosowaniu innych niż H_2O_2 źródeł rodników hydroksylowych. Celem badań było określenie skuteczności usuwania wybranych, małocząsteczkowych WWA (naftalenu, acenaftylenu, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, fluorantenu) z oczyszczonych ścieków koksowniczych. Alternatywnym źródłem rodników hydroksylowych w warunkach reakcji foto-Fentona był nadtlenek wapnia CaO_2. Efektywność fotoutleniania kontrolowano poprzez zmiany wartości ChZT.

METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych wstępnie oczyszczonych, pobranych z odpływu zakładowej, biologicznej oczyszczalni ścieków. Wstępnie scharakteryzowano je pod względem ogólnej zawartości za-

nieczyszczeń organicznych poprzez określenie ChZT oraz oznaczono początkowe stężenie WWA. Badania technologiczne poległy na dodaniu do próbek badanych ścieków CaO_2 w następujących ilościach: 1, 2 oraz 3 g/L. Próbki wstępnie zakwaszono do pH 3,5-3,8. Następnie do próbek dodano odczynnik Fentona i eksponowano na promienie UV-C, λ=254 nm przez 360 s. Wysoko warstwy naświetlanej wynosiła 2 mm. Następnie przeprowadzono analizę jakościową i ilościową WWA oraz wykonano oznaczenie ChZT.

Analiza WWA obejmowała ekstrakcję fazy organicznej ze ścieków z użyciem rozpuszczalników cykloheksanu i dichlorometanu (5:1 v/v). Mieszaninę wytrząsano przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Ekstrakty oddzielono od próbki ścieków w rozdzielaczu laboratoryjnym, a następnie oczyszczono na kolumnie z żelem krzemionkowym SPE. Otrzymany ekstrakt zatężono do objętości 2 ml w strumieniu azotu. Ostatnim etapem analizy było ilościowe i jakościowe oznaczanie wybranych WWA przy użyciu chromatografii gazowej w połączeniu z spektrometrią masową GC-MS. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości fizyczno-chemiczne WWA oraz parametry analizy GC-MS.

Tabela 1. Własciwośći wybranych WWA [Włodarczyk-Makuła M. 2011]
Table 1. Properties of selected PAHs

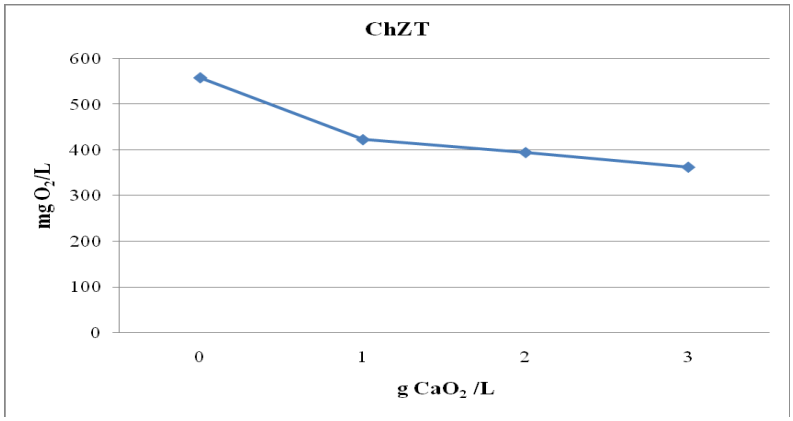
WWA	Skrót	Nr CAS	Wzór	B	C	R	Kow	O
Naftalen	Naf	91-20-31	$C_{10}H_8$	2	0	31,70	3,37	19,8
Acenaftylen	Acyl	208-96-8	$C_{12}H_{10}$	2	1	3,93	4,07	19,1
Acenaften	Ace	83-32-9	$C_{12}H_{12}$	2	1	3,90	4,33	29,8
Fluoren	Flu	86-73-7	$C_{13}H_{10}$	2	1	2,00	4,18	67,9
Fenantren	Fen	85-01-8	$C_{14}H_{10}$	3	0	1,30	4,57	74,5
Antracen	Ant	120-12-7	$C_{14}H_{10}$	3	0	0,07	4,54	87,9
Fluoranten	Fl	206-44-0	$C_{16}H_{10}$	3	1	0,30	5,22	98,1

B - Liczba pierścieni benzenowych
C - Liczba pierścieni cyklopentanowych
R - Rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 25°C, µg/L
Kow - logarytm współczynnika podziału oktanol/woda
O - Odzysk przy zastosowaniu przyjętej metodyki analitycznej, %

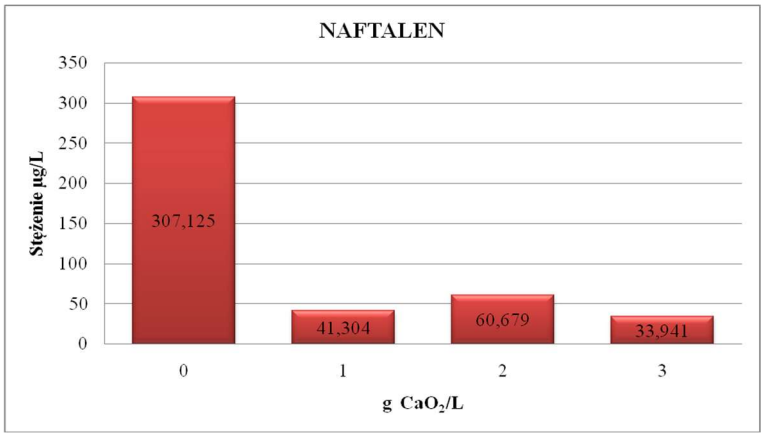
WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA WYNIKÓW

Badania wstępne ścieków koksowniczych wykazały, że zawartość zanieczyszczeń organicznych wyrażana wskaźnikiem ChZT wynosiła 558 mg O_2/L. Po procesie utleniania wartość ChZT zmniejszyła się o 30-35%.Największy spadek ChZT do wartości 363 mg O_2/L odnotowano dla dawki CaO_2 3g/L (Rys.1). Początkowe sumaryczne stężenie badanych węglowodorów wynosiło 2006 µg/L. Stężenie antracenu, zarówno początkowe jak i po procesie utleniania było poniżej granicy oznaczalności, dlatego w opisie pominięto ten związek. Podczas procesu

odnotowano spadek stężenia większości WWA. Na rysunku 2 przedstawiono zmiany stężenia naftalenu w zależności od dawki CaO_2 użytej w badaniach. Stężenie początkowe naftalenu wynosiło 307µg/L co stanowiło 15% sumy analizowanych WWA. Po dodaniu CaO_2 w dawce 1g/L odnotowano spadek stężenia tego węglowodoru do poziomu 41µg/L, a największą skuteczność usuwania (89%) odnotowano dla dawki CaO_2 wynoszącej 3g/L.



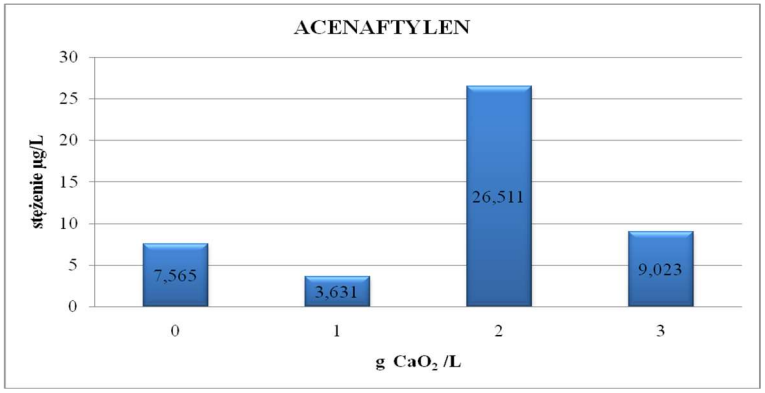
Rys. 1. Zmiany wartości ChZT ściekach koksownczych w zależności od dawki CaO_2.
Fig. 1. Changes in COD in pretreated coking wastewater depending of dose CaO_2



Rys. 2. Zmiany stężenia naftalenu w oczyszczonych ściekach koksowniczych w zależności od dawki CaO_2.
Fig. 2. Changes in concentration of naphthalene in pretreated coking wastewater depending of dose CaO_2.

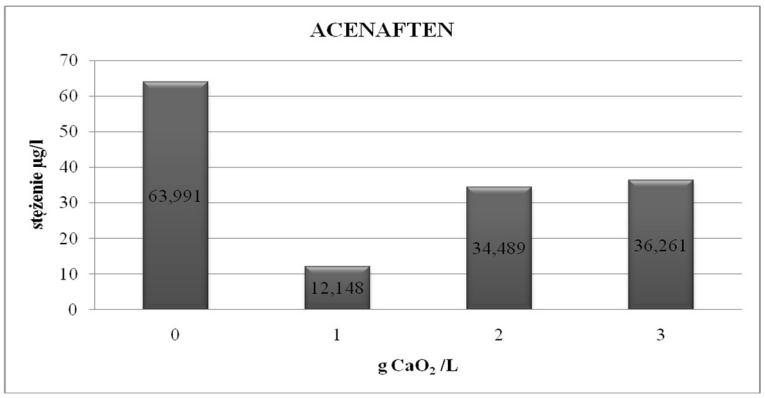
Na rysunku 3 przedstawione są zmiany stężenia acenaftylenu. Początkowa jego zawartość w badanych ściekach wynosiła 7,56 µg/L, co stanowiło 0,4%

sumy sześciu analizowanych WWA. Największy ubytek acenaftylenu (52%) odnotowano dla dawki wynoszącej 1g CaO_2/L, natomiast dla dawki 2 i 3g CaO_2 na litr ścieków odnotowano wzrost stężenia acenaftylenu w porównaniu z wartością początkową. Prawdopodobnie spowodowane jest to fragmentacją węglowodorów zbudowanych z większej ilości pierścieni i okresowym powstawaniem związków o podobnej budowie co acenaftylen.



Rys. 3. Zmiany stężenia acenaftylenu w badanych, oczyszczonych ściekach koksowniczychw zależności od dawki CaO_2

Fig. 3. Changes in concentration of acenaphtylene in pretreated coking wastewater depending of dose CaO_2

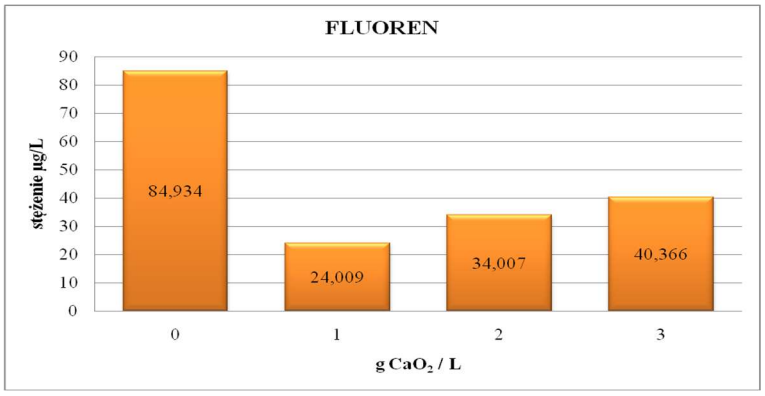


Rys. 4. Zmiany stężenia acenaftenu w badanych, oczyszczonych ściekach koksowniczych w zależności od dawki CaO_2.

Fig.4. Changes in concentration of acenaphthene in pretreated coking wastewater depending of dose CaO_2.

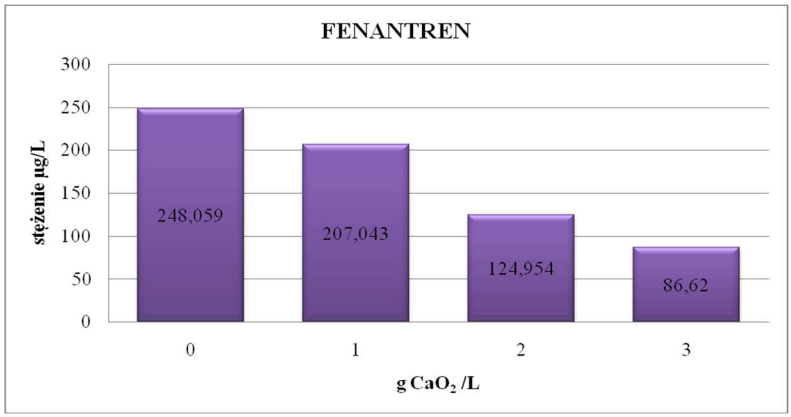
Acenaften jest kolejnym badanym węglowodorem o identycznej masie czasteczkowej jak acenaftylen, lecz przebieg zmian stężenia tego związku był odmienny. Początkowe stężenie acenaftenu wynosiło 64 µg/L (3,2% sumy sześciu

analizowanych WWA). Największy ubytek acenaftenu (81%) odnotowano dla najmniejszej dawki nadtlenku wapnia wynoszącej 1g CaO_2/L. Przy dawkach większych (2 lub 3 g/L CaO_2) stężenie acenaftenu było wyższe, ale obniżone o 44% (36 µg/L) w stosunku do wartości początkowej (Rys. 4).



Rys. 5. Zmiany stężenia fluorenu w badanych, oczyszczonych ściekach koksowniczych w zależności od dawki CaO_2.
Fig. 5. Changes in concentration of fluorene in pretreated coking wastewater depending of dose CaO_2.

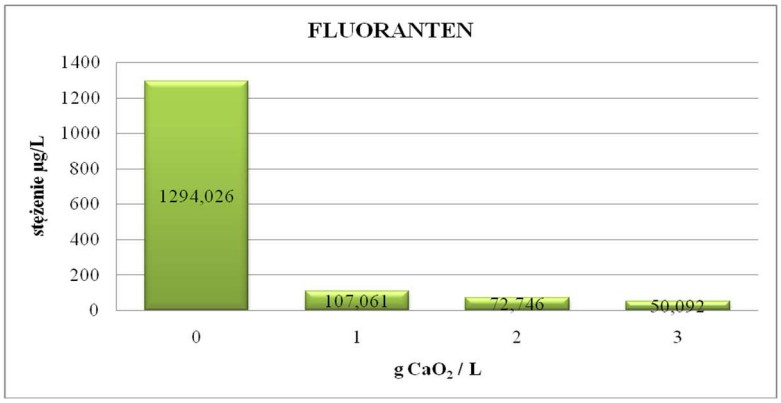
W badanych ściekach stężenie fluorenu wynosiło 85µg/L stanowiąc 4,2 % sumy węglowodorów małocząsteczkowych. Podobnie jak dla acenaftenu, największy spadek stężenia (72%) zabserwowano po dodaniu CaO_2 w ilości 1 g/L. Wraz ze wzrostem dawki CaO_2 stopień usunięcia tego węglowodoru był mniejszy (Rys. 5).



Rys. 6. Zmiany stężenia fenantrenu w zależności od dawki CaO_2
Fig. 6. Changes in concentration of phenanthrene in pretreated coking wastewater depending of dose CaO_2

Stężenie fenantrenu w ściekach koksowniczych sięgało 248 µg/L. Procentowa zawartość fenantrenu w sumie sześciu badnych WWA wynosiła 12,4%. Stopień usunięcia fenantrenu wzrastał proporcjonalnie do wzrostu dawki CaO_2. Po dodaniu nadtlenku wapnia w dawce 2g /L usunięto 50% zawartości fenantrenu, ze wzrostem dawki utleniacza do 3g/L wzrósł procent usunięcia fenantrenu do 66% (Rys .6).

Fluoranten był związkiem, który przy stosowanych dawkach nadtlenku wapnia został usunięty w największym stopniu. Początkowe stężenie w ściekach wynosiło 1294 µg/L, co stanowiło 64,5 % sumy sześciu analizowanych WWA. Wraz ze wzrostem dawki CaO_2 stopień usunięcia węglowodoru był większy i przy dawce wynoszącej 3g/L osiągnął 96%, co odpowiadało stężeniu 50µg/L (Rys. 7).



Rys.7. Zmiany stężenia fluorantenu w zależności od dawki CaO_2.
Fig.7. Changes in concentration of fluoranthene in pretreated coking wastewater depending of dose CaO_2.

Badania wykazały, że najbardziej podatnym na degradację w przyjętych warunkach był fluoranten, który został usunięty ze ścieków w 96 %. W przypadku fluorantenu i fenantrenu stopień usunięcia wzrastał wraz ze wzrostem dawki utleniacza. Stopień degradacji naftalenu był o kilka punktów procentowych mniejszy i nie przekraczał 89%.

W przypadku acenaftylenu, acenaftenu i fluorenu, największy spadek stężenia uzyskano dla dawki CaO_2 wynoszącej 1g/L i wynosił odpowiednio 52%, 82% oraz 72%. Większa ilość nadtlenku wapnia nie miała wpływu na zwiększenie stopnia ubytku tych węglowodorów. Na podstawie uzyskanych wyników oraz dostępnych danych literaturowych można dokonać porównania efektywności usuwania WWA w różnych procesach fizyko-chemicznych np. z utlenianiem chemicznym i sorpcją. Sorpcja jest procesem pozwalającym na usunięcie WWA w granicach 62-99%. Jednak tak duża efektywnosc usunięcia wynika z właściwości cząsteczek WWA, które łatwo absorbują się na powierzchni ciał stałych. Efektywność ta ponadto zależy również od rodzaju użytego sorbenta i stężenia

początkowego WWA. W przypadku zastosowania węgla aktywnego w postaci granulatu lub proszku uzyskano następującą efektywność usunięcia wybranych weglowodorów: fluorantenu 96,5%, naftalenu 97%, fluorenu 98%, fenantrenu 95%, antracenu 97,5% [Lamichhane S. 2016]. Obecnie poszukuje się nowych materiałów możliwych do wykorzystania do produkcji sorbentów (np. łupiny orzecha, łodygi soi lub kora drzew). Z kolei w procesie utleniania wykorzystywane są utleniacze chemiczne,także ze wspomaganiem promieniami ultrafioletowymi i katalizatorami. Ich efektywność utleniająca jest rożna. Przykładowo H_2O_2 pozwala na usunięcie wybranych małocząsteczkowych WWA w następującym stopniu: fluorenu do 76%, fenantrenu do 79%, antracenu do 76%, fluorantenu do 76% [Turek A. 2012]. Jednak porównanie efektywności usuwania WWA w tych procesach nie jest łatwe ze względu na różnice w warunkach procesowych jak również zastosowanie różnych utleniaczy oraz medium poddawanego oczyszczaniu.

WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. 1.Stopień degradacji zanieczyszczeń organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT nie przekraczał 35%. Początkowa wartość ChZT wynosiła 558 mg O_2/L. Największy spadek ChZT do wartości 363 mg O_2/L odnotowano dla dawki CaO_2 3g/L.
2. Podczas procesu fotoutleniania odnotowano spadek stężenia większości badanych węglowodorów w zakresie od 17 do 96% z wyjątkiem acenaftylenu, którego stężenie uzyskane podczas procesu utleniania, przewyższało wartości początkową.
3. Ektywność fotoutleniania była w zakresie: od 81 do 89% naftalenu, od 0 do 52% acenaftylenu, od 43 do 81% acenaftenu, od 52 do 72% fluorenu, od 17 do 66% fenantrenu oraz od 91 do 96% fluorantenu.
4. W przypadku acenaftylenu, acenaftenu i fluorenu, największy spadek stężenia uzyskano dla dawki CaO_2 wynoszącej 1g/L.Większa ilość nadtlenku wapnia nie miała wpływu na zwiększenie stopnia ubytku tych węglowodorów. W przypadku naftalenu najbardziej efektywna dawka CaO_2 wynosiła 2g/L. Węglowodory te zawierają 2 pierścienie benzenowe w cząsteczce i zaliczane są do węglowodorów podatnych na proces utleniania.
5. W przypadku fluorantenu i fenantrenu stopień usunięcia wzrastał wraz ze wzrostem dawki utleniacza.

Badania zrealizowano w ramach BS-MN-402-301/17

LITERATURA

1. LAMICHHANEA.; S; Bal.; K.C.; RANJA. S.; 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. Chemosphere Volume 148, 336-353.
2. US-EPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/5404/1-86/013.1984
3. TUREK. A.; WŁODARCZYK-MAKUŁA. M.; 2012. Usuwanie WWA (C13-C16) ze ścieków przemysłowych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Nr 145, 56-64.
4. HUSSEIN .I.A.S.; MONA S.M.; 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egyptian Journal of Petroleum 25, 107–123.
5. NGUYEN-DUY D.M.; BEEN. C.; 2017. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies Science of The Total Environment Volume 609, 682-693.
6. ANDREOZZI. R,; CAPRIO.V.; INSOLA.A.; MAROTTA. R.; 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today 53, 51–59.
7. SILVA.L.S.L.; MOREIRA C.; G; BIANCA.; A, FONSECA. F.V.; 2017. Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes—A Review. Journal of Water Resource and Protection 9, 411-431.
8. LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.; HAO.; NGHIEM, L.; DUC.HAI, F.; IBNEY.; ZHANG, J. & LIANG, S.; 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment, 473-474 (March), 619-641.
9. BELGIORNO. V.; NADERO V.; RIZZO. L.; 2011. Water, wastewater and soil treatment by advanced oxidation processes. Fisciano(SA) ITALY, 24-40.
10. MUNTER. R.; 2001 Advanced oxidation processes-current status and prospects. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem 50, 2, 59–80.
11. MAKUŁA-WŁODARCZYK M.; 2011. Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania. Rocznik Ochrona Środowiska, 13, 1093-1104

FOTODEGRADATION OF LOW MASS MOLECULE PAHS IN FENTON PROCESS

S u m m a r y

Nowadays, the attention of many researchers and scientists is focused on wastewater treatment technologies which are designed to remove toxic and/or persistant compounds. PAHs belong to this type of compounds. Studies have shown that advanced oxidation processes (AOP-advanced oxidation processes) can be used for PAHs degradation. One of the AOP methods is oxidation using Fenton's reagent (Fe^{2+} / H_2O_2). The aim of this modification is a search for alternative sources of hydroxyl radicals than H_2O_2 and support that processes by UV light.. The aim of the study was to determine the efficiency of photocatalysis of low molecular weight PAHs in pretreated coking wastewater under Fenton reaction conditions. The source of hydroxyl radicals was calcium peroxide and the process was supported by UV radiation. The oxidation efficiency was assessed on the basis of PAH analyzes in the pre-and post-oxidation samples. Qualitative and quantitative identification of PAHs was carried out using gas chromatography in combination with GC-MS mass spectrometry. The decrease in the concentration of the analyzed carbohydrates was in the range of 17 to 96%. Studies have shown that calcium peroxide can be an alternative source of hydroxyl radicals for the PAH degradation present in coke wastwater

Key words: PAHs, AOPs, pretreated coking wastewater, photo-Fenton