Badania procesu degradacji fenantrenu w środowisku skawitowanej cieczy

Joanna SZULŻYK-CIEPLAK – Katedra Postaw Techniki, Wydział Podstaw Techniki, Politechnika Lubelska, Lublin; Janusz OZONEK – Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, Lublin

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 10, 1003-1010

Wstęp

Rozwój przemysłu oraz produkcja coraz większych ilości związków chemicznych niezbędnych do wytworzenia artykułów codziennego użytku, przyczyniają się do wzrostu stężeń substancji niebezpiecznych w środowisku naturalnym, a tym samym wzrostu narażenia na ich negatywne działanie organizmów żywych. Do jednych z najbardziej rozprzestrzenionych w środowisku naturalnym ksenobiotyków należą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [11, 21]. Zanieczyszczenia te, ze względu na swą wielopierścieniową strukturę, są trudno degradowalne i wykazują wiele cech negatywnych w stosunku do organizmów żywych [13, 24]. Istotnym źródłem skażenia wód powierzchniowych WWA są niekontrolowane zrzuty ścieków przemysłowych i bytowo-gospodarczych, a także odcieki ze składowisk odpadów komunalnych. Ponadto, jak wykazują badania, wraz ze ściekami oczyszczonymi i osadami odprowadzany jest do odbiorników powierzchniowych znaczny ładunek WWA [3, 4].

Wobec powyższego, konieczna jest intensyfikacja działań zmierzających do uruchomienia bardziej efektywnych metod oczyszczania ścieków. Obiecujacym sposobem podejścia do problemu oczyszczania ścieków zawierających trwałe i odporne na degradację biologiczną związki są technologie wieloetapowe [6, 9], w których pierwszym etapem jest oczyszczanie metodami fizykochemicznymi najbardziej zanieczyszczonych strumieni, a końcowym - oczyszczanie biologiczne ścieków. Wśród metod fizykochemicznych, bardzo efektywne są procesy pogłębionego utleniania (AOP). Metody te opierają się na reakcjach z udziałem bardzo reaktywnych rodników hydroksylowych i charakteryzują się szybkim tempem rozkładu zanieczyszczeń, uniwersalnością oraz wysoką efektywnością rozkładu związków trudnobioegradowalnych [14, 16]. Pomimo wielu zalet, zastosowanie praktyczne technologicznych procesów pogłębionego utleniania w oczyszczaniu ścieków w Polsce jest bardzo ograniczone. Związane jest to głównie ze stosunkowo wysokimi kosztami tego typu procesów oraz brakiem uwarunkowań ekonomicznych do ich wprowadzania. W nurt ten wpisują się technologie wykorzystujące zjawisko kawitacji hydrodynamicznej [15, 22, 23]. Kawitacja hydrodynamiczna, z uwagi na niższe koszty procesu oraz mniej złożoną konstrukcję reaktorów, wydaje się być perspektywiczną metodą degradacji zawartych w ściekach zanieczyszczeń organicznych [2, 10].

lstotą zjawiska kawitacji hydrodynamicznej jest powstanie, wzrost, a następnie rozpad w przepływającej cieczy pęcherzyków kawitacyjnych. Implozji pęcherzyków kawitacyjnych towarzyszy szereg efektów fizykochemicznych (Rys. 1).



Rys. 1. Efekty fizykochemiczne w strefie kawitacji

Badaniom nad wykorzystaniem zjawiska kawitacji, zarówno akustycznej (ultradźwiękowej) jak i hydrodynamicznej w procesach zaawansowanego utleniania, poświęca się w ostatnich latach coraz więcej uwagi [15]. Wyniki prowadzonych badań wskazują na jej wysoką efektywność w procesach uzdatniania i dezynfekcji wody [1, 7], w procesach oczyszczania ścieków [5, 19, 20] oraz przeróbce osadów ściekowych [8].

Metodyka badawcza i stanowisko laboratoryjne

Badaniom laboratoryjnym poddano trójpierścieniowy związek z grupy policyklicznych węglowodorów aromatycznych – fenantren. Odznacza się on najniższym ciężarem cząsteczkowym spośród WWA posiadających tzw. region zatokowy, a jego struktura wchodzi w skład struktury rakotwórczych WWA (np. benzo(a)pirenu). Uznawany jest więc za modelowy związek w badaniach nad metabolizmem policyklicznych węglowodorów aromatycznych o bardziej złożonej budowie [18]. W badaniach stosowano modelowe roztwory fenantrenu w wodzie destylowanej jako substancji wzorcowej (97%, *Fluka Analytical*) o trzech stężeniach początkowych: 5, 50 oraz 500 µg/dm³.



Rys. 2. Struktura fenantrenu

W badaniach wykorzystano reaktor hydrokawitacyjny typu statycznego (Fot. 1), w którym kawitacja generowana jest na skutek umieszczenia na drodze przepływu specjalnego elementu, tzw. wzbudnika kawitacji.



Stosowano wymiennie, 5 wzbudników kawitacji, zróżnicowanych pod względem ilości, wielości i rozmieszczenia otworków kawitacyjnych (Tab. I).

Tablica I Charakterystyka geometryczna zastosowanych w badaniach wzbudników

Numer	Wymiary otworu, mm	Liczba otworów	Powierzchnia przepływu, mm²	Sumaryczny obwód otworów, mm	α mm -ι	β
wzbudniki z otworkami o przekroju kołowym						
Ι	φI	5	3,925	15.7	4	0,0013
2	φI	9	7,065	28.26	4	0,0023
3	φ2	9	28,26	56.52	2	0,0094
wzbudniki z otworkami o przekroju prostokątnym						
4	l.5 x 5	4	30	52	1.73	0,0099
5	I x 5	5	25	60	2.4	0,0083

Celem badań było określenie wpływu przebiegu oraz intensywności procesu hydrokawitacji na stopień degradacji fenantrenu. Jako parametr charakteryzujący intensywność zjawiska kawitacji przyjęto liczbę kawitacji K:

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}_{n}}{\frac{1}{2} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{w}^{2}} \tag{1}$$

gdzie: p – ciśnienie statyczne w przepływie niezakłóconym, Pa; p_n – prężność pary, Pa; ρ – gęstość cieczy, kg/m³; w – prędkość cieczy przepływającej przez wzbudnik kawitacji, m/s.

Jak wskazują dane literaturowe[12, 19, 20], przebieg procesu kawitacji zależy m.in. od geometrii wzbudnika, a mianowicie powierzchni przepływu przez wzbudnik kawitacji oraz sumarycznej wartości obwodu otworów w tarczy. Do oceny wpływu wymiarów geometrycznych poszczególnych wzbudników na intensywność przebiegu procesu kawitacji wykorzystano geometryczne liczby charakteryzujące warunki hydrodynamiczne przepływu α i β , opisane zależnościami (2) oraz (3).

$$\alpha = \frac{\text{sumaryczny obwód otworów w tarczy}}{\text{sumaryczne pole przekroju otworów w tarczy}}$$
(2)

$$\beta = \frac{\text{sumaryczne pole przekroju otworów w tarczy}}{\text{pole przekroju poprzecznego rurociagu}}$$
(3)

Efektywność procesu hydrodynamicznego rozkładu fenantrenu określono w stosunku do zmiany stężenia badanego związku w odniesieniu do stężenia początkowego, według zależności:

$$\xi = \frac{C_o - C_\tau}{C_o} \tag{4}$$

gdzie: C₀ – stężenie początkowe roztworu fenantrenu, µg/dm³; C_τ – stężenie początkowe roztworu fenantrenu po czasie τ trwania procesu kawitacji, µg/dm³.

Proces degradacji związków w układzie hydrokawitacyjnym zależy od stopnia cyrkulacji L_c (5). Uzyskanie wymaganego efektu rozkładu związków związane jest zazwyczaj z wielokrotnym powtórzeniem przepływu badanego roztworu przez strefę kawitacyjną. Wzrost stopnia cyrkulacji wiąże się ze zwiększonymi nakładami energetycznymi, dlatego bardzo ważny jest taki dobór parametrów pracy układu, aby stopień ten był jak najmniejszy.

$$L_{c} = \tau \cdot \frac{\dot{V}}{V_{u}}$$
(5)

gdzie: τ – czas trwania procesu kawitacji, s; V – objętościowe natężenie przepływu, [m³/s]; V_u – objętość układu badawczego, m³.

Analiza wyników badań

Przed przystąpieniem do właściwych badań dokonano analizy przebiegu procesu kawitacji w układzie badawczym. Uzyskane wyniki potwierdziły, że przebieg oraz rozwój kawitacji uzależnione są od parametrów hydrodynamicznych przepływu cieczy oraz konstrukcyjnych właściwości urządzenia. W zastosowanym w badaniach układzie hydrokawitacyjnym, kawitacja pojawia się przy ciśnieniu początkowym wynoszącym w przybliżeniu $p_0=3$ bar (liczba kawitacji w przypadku wszystkich wzbudników przyjmuje wartość K < 1). Wraz ze wzrostem ciśnienia następuje spadek wartości liczby kawitacji (K), co świadczy o intensyfikacji przebiegu procesu [22].

Wyniki badań degradacji fenantrenu w zmiennym układzie kawitacyjnym wskazują na zależność stopnia degradacji badanego związku od przebiegu procesu kawitacji (Rys. 3, 4). Potwierdzono wysoką skuteczność metody hydrokawitacyjnej w odniesieniu do redukcji stężenia fenantrenu. Już po jednym przejściu roztworu przez strefę kawitacji osiągnięto wysoki stopień degradacji fenantrenu, od 70–87% w zależności od zastosowanego wzbudnika kawitacji.



Rys. 3. Wpływ konstrukcji wzbudnika kawitacji na zmiany stopnia degradacji fenantrenu, $p_0=7$ bar, $t=30\pm 2^{\circ}$ C, $C_0=50 \mu g/dm^3$



Rys. 4. Wpływ stopnia cyrkulacji L_c i rodzaju wzbudnika na stopnień degradacji fenantrenu, $p_a=7$ bar, t=30±2°C, $C_a=50 \ \mu g/dm^3$

Cechy konstrukcyjne rektora mają istotny wpływ na skuteczność procesu degradacji badanego związku. Kolejno analizie poddano więc wpływ parametrów geometrycznych α oraz β na stopień degradacji fenantrenu (Rys. 5 i 6).



Rys. 5. Wpływ parametru α na stopień degradacji fenantrenu, $L_c = 1$, $p_o = 7$ bar, t=30±2°C, $C_o = 50 \ \mu g/dm^3$

CHEMIK nr 10/2013 • tom 67



Rys. 6. Wpływ parametru β na zmianę stężenia fenantrenu dla jednego stopnia recyrkulacji, p₀=7 bar, t=30±2°C, C₀=50µg/dm³

Uzyskane wyniki badań wskazują, że dla większych wartości parametru α uzyskuje się wyższy stopień rozkładu fenantrenu. Dla wzbudników charakteryzujących się podobnym stopniem zdławienia przepływającej cieczy – zbliżone wartości parametru β (wzbudniki 3, 4 i 5 oraz wzbudniki 1 i 2) stopień degradacji jest wyższy przy zastosowaniu wzbudników o większej liczbie otworków w tarczy, tj. charakteryzujących się większym sumarycznym obwodem otworków kawitacyjnych. Ze wzrostem stopnia zdławienia przepływającego przez wzbudnik kawitacji roztworu (mniejsze wartości β) uzyskuje się wyższą efektywność degradacji fenantrenu przypadający na jeden stopień recyrkulacji (Rys. 6). Po czasie τ =30 min trwanie procesu kawitacji, średni spadek stężenia fenantrenu przypadający na jeden cykl roboczy, dla wzbudnika o najwyższym stopniu zdławienia (wzbudnik I) wyniósł 8,22 µg/dm3, zaś dla wzbudników 3, 4, 5 (zbliżone wartości parametru β) zawierały się w granicach 1,45–1,63 μ g/dm³. Zwiększanie stopnia zdławienia wpływa się na spadek natężenia przepływającej przez układ cieczy; tym samym czas przebywania roztworu w strefie kawitacji jest dłuższy. Ilość zdegradowanego związku przypadająca na jeden cykl w określonej jednostce czasu, jest wyższa dla wzbudników o mniejszych wartościach parametru β . W przypadku wzbudników o bardzo zbliżonej powierzchni przepływu: 28,26 mm² (wzbudnik 3) oraz 30 mm² (wzbudnik 4) wyższy stopień rozkładu otrzymano w przypadku wzbudnika o większej liczbie otworów kawitacyjnych, tj. wzbudnika nr 3.

Na wykresie (Rys. 7) przedstawiono wpływ intensywności kawitacji (K) na stopień degradacji fenantrenu, w zależności od konstrukcji wzbudnika, przy stałym ciśnieniu początkowym p_0 . Wraz ze wzrostem liczby kawitacji, stopień degradacji fenantrenu wzrasta, po czym, osiągając maksimum stopniowo maleje. Istnieje zatem, w warunkach przeprowadzonych badań, optymalna wartość liczby K, dla której stopień degradacji fenantrenu jest najwyższy.



Rys. 7. Wpływ liczby kawitacji i rodzaju wzbudnika na stopień degradacji fenantrenu, $L_{z}=1$, $p_{a}=7$ bar, t=30±2°C, $C_{a}=50 \mu g/dm^{3}$

W kolejnej fazie badań, w układzie zastosowano wzbudnik 3, który zarówno w odniesieniu do stopnia cyrkulacji, jak i czasu trwania procesu, charakteryzował się bardzo wysoką efektywnością degradacji fenantrenu. Analizie poddano wpływ ciśnieniu wlotowego (p_o) na stopnień degradacji fenantrenu (Rys. 8).



Rys. 8. Zmiany stopnia degradacji fenantrenu w zależności od stopnia cyrkulacji L_c dla zmiennych wartości ciśnienia włotowego (p_o), wzbudnik 3, t=30±2°C, C_o =50 µg/dm³

Badania przeprowadzono dla zakresu ciśnień włotowych (p_0) od I do 7 bar. Dla wartości ciśnień $p_0 \le 2$ bar nie zaobserwowano zmiany stężenia badanego związku, co wynika z faktu, że dla ciśnień tych zjawisko kawitacji nie występuje (K > I) [22]. Natomiast w zakresie ciśnienia 3–7 bar stwierdzono wzrost stopnia degradacji fenantrenu wraz ze wzrostem ciśnienia włotowego (Rys. 9). Wzrost ciśnienia powoduje wzrost krotności przepływu przez aktywną strefę kawitacji, co w efekcie końcowym prowadzi do wzrostu stopnia degradacji fenantrenu.

Jak wskazują dane literaturowe [17, 26], wartość stężenia początkowego roztworu wpływa na stopień degradacji związków. Wykonano badania w układzie hydrokawitacyjnym o stałych cechach konstrukcyjnych (wzbudnik 3) i dla ciśnienia włotowym $p_0=7$ bar, dla trzech wartości stężenia początkowego roztworu fenantrenu $C_0=5$, 50 oraz 500 µg/dm³. Wyniki badań (Rys. 9) wskazują, że stężenie początkowe roztworu wpływa na stopień rozkładu fenantrenu. Dla stopnia cyrkulacji $L_c=1$, w przypadku roztworu o stężeniu początkowym $C_0=5$ µg/dm³, stopień degradacji fenantrenu wynosi 83%, zaś w przypadku roztworu o stężeniu $C_0=500$ µg/dm³, tylko 13%.



Rys. 9. Wpływ stężenia początkowego i stopnia cyrkulacji na zmiany stopnia degradacji fenantrenu, wzbudnik 3, $p_0=7$ bar, t=30±2°C

Podsumowanie i wnioski

Uzyskane wyniki badań potwierdziły występowanie fizykochemicznych efektów kawitacji. Cechy konstrukcyjne reaktora oraz parametry prowadzonego procesu w istotny sposób wpływają na przebieg oraz efektywność procesu degradacji fenantrenu. Parametry charakteryzujące wzbudnik kawitacji, tj. współczynniki geometryczne α i β oraz liczba kawitacji K, mogą być wykorzystane do optymalizacji układów hydroawitacyjnych do rozkładu trudnobiodegradowalnych związków organicznych.

Literatura

- Arrojo S., Benito Y., Martinem Taryfa A.: A parametrical study of disinfection with hydrodynamic cavitation. Ultrasonics Sonochemistry 2008, 15, 903–908.
- Benito Y., Arrojo S., Hauke G., Vidal P.: Hydrodynamic cavitation as low-cost AOP for wastewater treatment: preliminary results and a new design approach. Water Resources Management III, Ecology and the Environment 2005, 80, 495–503.
- Countway R., Dickhut R., Canuel E.: Polycyclic aromatic hydrocarbon (AH) distribution and association with organic matter in surface waters of the York River. VA Estuary, Organic Geochemistry 2003, 34, 209–224.
- Dudzińska M., Czerwiński J.: Persistent Organic Polutants (POP's) in leachates from municipal landfills. International Journal of Environmental Engineering 2011, 3, 3–4, 253–268.
- Franke M., Braeutigam P., Wu ZL., Ren Y., Ondruschka B.: Enhacment of chloroform degradation by the combination of hydrodynamic and acoustic cavitation. Ultrasonics Sonochemistry 2011, 18, 888–894.
- Gogate P.R., Pandit A.B.: A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future. Ultrasonics Sonochemistry 2005, 12, 21–27.
- Gogate P.R.: Application of cavitational reactors for water disinfection: Current status and path forward. Journal of Environmental Management 2007, 85, 801–815.
- Hirooka K., Asano R., Yokoyama A., Okazaki M., Sakamoto A., Nakai Y.: Reduction in excess sludge production in a dairy wastewater treatment plant via nozzle-cavitation treatment: Case study of on-farm wastewater treatment plant. Bioresource Technology 2009, 100, 3161–3166.
- Ledakowicz S., Miller J., Olejnik D.: Oxidation of PAHs in water solution by ozone combined with ultrafiolet radiation. International Journal of Photoenergy 2001, 3, 95–101.
- Litvinienko A., Nekroz A., Łukasik K.: Technologiczne zastosowanie kawitacji hydrodynamicznej – doświadczenia i perspektywy. Lubelskie Towarzystwo Naukowe, 2005.
- Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A.: Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study. Science of the Total Environment 2009, 407, 3746–3753.
- Moholkar V.S., Kumar P.S., Pandit A.: Hydrodynamic cavitation for sonochemical effects. Ultrasonic Sonochemistry 1999, 6, 53–65.
- Morrison R.T., Boyd R.N.: Chemia organiczna Tom 2. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1985.
- Munter R.: Advanced oxidation processes current status and prospects. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry 2001, 50, 2, 59–80.
- Ozonek J.: Application of hydrodynamic cavitation in environmental engineering. Boca Raton: CRPress, 2012.
- Perkowski J., Ledakowicz S.: Wykorzystanie ozonu w procesach zaawansowanego utleniania. Zastosowania Ozonu, Polska Akademia Nauk, 2005, Oddział w Łodzi, 120–169.
- Psillakis E., Goula G., Kalogerakis N., Mantzavinos D.: Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. Journal of Hazardous Materials, 2004, B108, 95–102.
- Puglisi E., Cappa F., Fragoulis G., Trevisan M.: Bioavalibility and degradation of phenanthrene In kompost amended soils. Chemposphere 2007, 67, 548–556.
- Schmid A.: MTBE degradation by hydrodynamic induced cavitation. Water Science and Technology 2010, 61.10, IWA Publishing, 2591–2594.
- Sivakumar M., Pandit A.: Wastewater treatment: a novel energy efficient hydrodynamic cavitation technique. Ultrasonic Sonochemsitry 2002, 9, 123–131.
- Srogi K.: Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. Environmental Chemistry Letters 2007, 5, 169–195.
- Szulżyk-Cieplak J., Fijałkowski S., Ozonek J.: Zastosowanie kawitacji hydrodynamicznej do rozkładu antracenu i fenantrenu. Materiały III Kongresu Inżynierii Środowiska, tom 2, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska 2009, 58, 162–169.

- Szulżyk-Cieplak J., Ozonek J.: Badania wpływu wybranych parametrów układu hydrokawitacyjnego na stopień degradacji antracenu i fenantrenu w środowisku kwitującej cieczy. Annual Set the Environment Prorotection 2013, 15, 996–1010.
- Traczewska T.: Biotoksyczność produktów mikrobiologicznych przemian antracenu i fenantrenu w wodzie oraz możliwość ich usuwania. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2003.
- Włodarczyk-Makuła M.: Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografie, 2007, 126.
- Xikui X., Li G., Yang Z., Chen Y., Huang G.: Effects of fulvic acid concentration and origin pn photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: Importance of active oxygen. Environmental Pollution 2009, 157, 1352–1359.

Dr inż. Joanna SZULŻYK-CIEPLAK jest absolwentką Wydziału Budownictwa i Inżynierii Sanitarnej Politechniki Lubelskiej (1994). Od chwili ukończenia studiów związana jest z tą uczelnią. Pracę doktorską obroniła na Wydziałe Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej (2012). Zainteresowania naukowe: metody pogłębionego utleniania w oczyszczaniu ścieków, zjawisko kawitacji hydrodynamicznej we wspomaganiu degradacji związków organicznych w środowisku wodnym.

e-mail: j.szulzyk-cieplak@pollub.pl

Prof. dr hab. inż. Janusz OZONEK ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Obecnie pracuje na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska. Specjalność – inżynieria chemiczna, inżynieria i ochrona środowiska, chemia plazmy niskotemperaturowej.

e-mail: j.ozonek@wis.pol.lublin.pl



CHEMIK nauka•technika•rynek

Miesięcznik CHEMIK nauka•technika•rynek to źródło rzetelnych i fachowych informacji dla naukowców, inżynierów i kadry zarządzającej w przemyśle chemicznym. Jest uznanym od 68 lat łącznikiem nauki z przemysłem i biznesem.

CHEMIK nauka-technika-rynek, to m.in.:

- publikacje naukowo-techniczne, problemowe, przeglądowe
- opinie ludzi nauki i przemysłu warto wiedzieć, co inni mają do powiedzenia
- rzetelne źródło informacji o firmach, inwestycjach, konferencjach, targach naukowo-technicznych

www.miesiecznikchemik.pl/prenumerata



CHEMIK nr 10/2013 • tom 67