



Usuwanie związków ropopochodnych z wody

Janina Piekutin
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Skazenie środowiska glebowego i wodnego związkami organicznymi typu: ropą naftową, substancje ropopochodne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy też pestycydy [5, 8, 13] wynikające z działalności człowieka staje się w świecie coraz większym problemem. Przenikanie wylanej ropy i benzyny przez grunt i ich migracja następuje zarówno w układzie poziomym jak i pionowym i jest 6 do 10 razy szybsza od migracji wody [16]. Stanowi to realne zagrożenie dla wód, które w wielu sytuacjach są ujęciami wody pitnej. Przybiera ono różnorodne formy i obejmuje przede wszystkim rejony największych skupisk przemysłowych, a także rejony na których odbywa się działalność o dużym nasileniu (np. transport). Przedostawanie się niedostatecznie oczyszczonych ścieków rafinerijno-petrochemicznych lub innych pochodnych ropy naftowej do gleb i gruntów, otwartych zbiorników wodnych oraz awarie tankowców mogą powodować poważne następstwa, wynikające z silnie toksycznego charakteru tych substancji [5, 15, 16]. Zanieczyszczenie wód i gruntów produktami naftowymi wpływa niekorzystnie na produkcję roślinną, a także stwarza zagrożenie dla ludzi i zwierząt.

W naszym kraju największe zagrożenie dla środowiska naturalnego stanowią różnorodne, przeważnie małe, ale powszechnie występujące źródła emisji związków ropopochodnych do ziemi, wód powierzchniowych i kanalizacji [4]. Górnicza eksploatacja, a także transport, przerób i dystrybucja ropy i jej pochodnych, eksploatacja maszyn rolnictwa i leśnictwa stanowią główne źródła punktowego i obszarowego zanieczyszczenia ziemi i wód podziemnych. W związku z tym, iż ropa naftowa oraz jej

produkty wykazują toksyczność wobec organizmów żywych należy nieustannie monitorować stan środowiska pod względem występowania tych zanieczyszczeń jak i podejmować wszelakie działania mające na celu minimalizację występowania wypadków i awarii związanych z ropą naftową i jej pochodnymi [15].

W przypadku zanieczyszczenia wód gruntowych związkami ropopochodnymi wysoka toksyczność tych substancji w połączeniu z faktem, iż wody te często wykorzystywane są jako źródło wody pitnej, powoduje konieczność podejmowania zdecydowanych działań [8, 12]. Są one związane z eliminacją zagrożenia, jakie niesie za sobą zanieczyszczenie wód gruntowych węglowodorami ropopochodnymi. Mimo podjętych działań substancje ropopochodne pozostają w wodzie powierzchniowej i infiltrują do wody podziemnej.

Zawartość węglowodorów ropopochodnych w wodzie do picia w Polsce nie jest badana, natomiast przy ocenie klas wody podziemnej i powierzchniowej stężenie tych zanieczyszczeń jest monitorowane.

Świadomość przedstawionych pokrótce zagrożeń dla wód powierzchniowych i podziemnych skłania do poszukiwania efektywnych metod oczyszczania wody celem ochrony zdrowia konsumentów i zasobów wód naturalnych. Dobór metody oczyszczania zależy jest od ilości i jakości substancji ropopochodnych występujących w wodzie, przy czym należy wybrać metodę za pomocą której można osiągnąć wysoki stopień oczyszczania [8, 3, 6]. Z przeprowadzonych analiz ekonomicznych [3, 14] wynika, że stripping gazowy, w porównaniu z adsorpcją zanieczyszczeń z fazy ciekłej na granulowanym węglu aktywnym, jest tańszym rozwiązaniem, gdyż nie jest konieczne oczyszczanie gazów odlotowych. W literaturze [3, 9] dotyczącej strippingu gazowego można znaleźć kilka przykładów wykorzystania tego procesu w uzdatnianiu wody:

- usuwanie z wody do picia niepożądanych produktów ubocznych dezynfekcji,
- oczyszczanie wód podziemnych z zanieczyszczeń organicznych – węglowodorów (dotyczy terenów skażonych przez zakłady przemysłowe), stacje paliw.

Celem prezentowanej pracy była ocena zastosowanej wieży strippingowej do usuwania z wody substancji ropopochodnych od C7 do C35 oraz określenie efektywności usunięcia substancji ropopochodnych. Za-

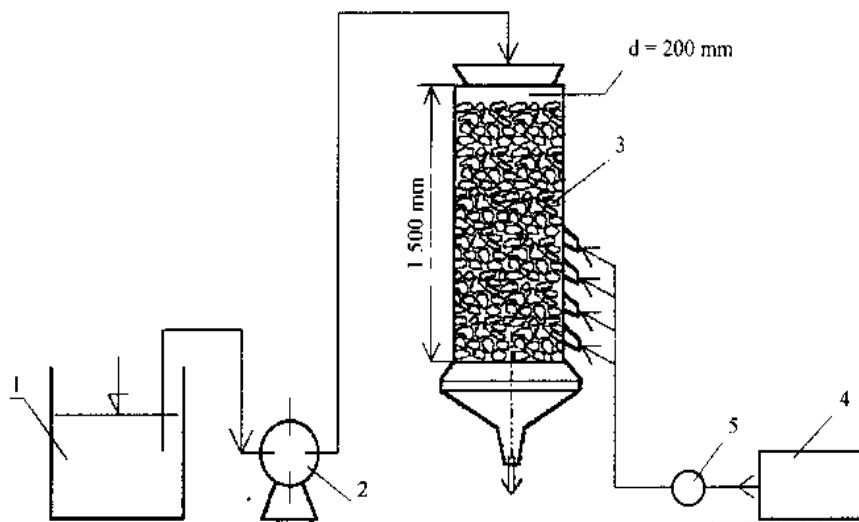
gadnieniem wymagającym rozwiązania na drodze doświadczalnej jest uzyskanie informacji o wpływie warunków pracy układu badawczego (parametrów technologicznych prowadzenia procesu uzdatniania wody) oraz wartości stężeń substancji ropopochodnych w wodzie. Zaprezentowane wyniki w pracy stanowią syntezę badań własnych autorki zrealizowanych w ramach badań własnych.

2. Materiały i metody badań

W prowadzonych badaniach proces usuwania węglowodorów ropopochodnych prowadzono w wieży strippingowej. Zanieczyszczoną wodę wprowadzano od góry, która przepływając przez złożę w kolumnie desorpcyjnej poddawano napowietrzaniu. Kolumna zawiera dyszę rozpylającą na szczycie, przez którą zanieczyszczona woda była wtryskiwana do wnętrza kolumny, wentylatory wywoływały ruch powietrza w kierunku przeciwnym do przepływu wody i osadnik w dnie, w którym zbiera się oczyszczona woda. Badania technologiczne prowadzono przy różnym stężeniu, stałej intensywności napowietrzania i obciążeniu hydraulicznym $1 \text{ [m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h]}$. Wypełnienie wieży stanowiły pierścienie Raschiga w celu zwiększenia efektywności procesów prowadzonych w kolumnie poprzez rozwinięcie powierzchni międzyfazowej obu stykających się mediów [3,9]. W procesie przepływu przez wypełnienie doprowadza się do ciągłego rozbijania kropli wody, co zapewnia znaczne zmniejszenie napięcia powierzchniowego, które jest najmniejsze w czasie ponownego formowania się kropli.

Badania przeprowadzono w czterech seriach. Wodę modelową stanowiła mieszanina wody destylowanej i mieszanki benzyny z olejem napędowym w stosunku 1:3. Wykonana mieszanka wynikała z ilości i rodzaju sprzedanych paliw na rynku krajowym w latach 2008–2010 [17]. Wodę do badań symulowano w czterech różnych stężeniach: $0,132 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$; $0,395 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$; $2,318 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $3,992 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zadane stężenia badanych węglowodorów reprezentowały wartości węglowodorów ropopochodnych stwierdzone w badanych wodach powierzchniowych [11]. Stężenia węglowodorów były symulowane poprzez dodanie odpowiednio: 1 ml, 2 ml, 3 ml i 4 ml mieszaniny benzyny i oleju napędowego na 1 litr wody. Dodaną mieszaninę paliw do wody przed dozowaniem na układ każdorazowo homogenizowano za pomocą wirnikowego homoge-

nizatora w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie wodę podawano na wieżę strippingową. Podczas procesu desorpcji próbkę wody do badań analitycznych pobierano co 15 minut. Monitorowanym parametrem była zawartość sumy węglowodorów od C7 do C35 i chemiczne zapotrzebowanie tlenu metodą chromianową (ChZT_{Cr}), które oznaczono na spektrofotometrze firmy MERCK.



Rys. 1. Laboratoryjna wieża strippingowa: 1 – zbiornik roztworu wyjściowego, 2 – pompka dozująca oczyszczane ścieki, 3 – model kolumny desorpcyjnej, 4 – sprężarka, 5 – rotametr

Fig. 1. Laboratory stripping tower: 1 – the output solution tank, 2 – metering pump treated sewage, 3 – stripper model, 4 – compressor, 5 – rotameter

Oznaczenia węglowodorów ropopochodnych wykonywano w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, zgodnie z Polską Normą PN-C-04643 na chromatografii gazowej sprężonej ze spektrometrem firmy VARIAN o symbolu 4000. Urządzenie wyposażone było w kolumnę VF-5MB o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Fazę stacjonarną stanowił polidimetylosiloksan z 5% udziałem grup fenolowych.

Parametry chromatografu jaki został wykorzystany do prowadzenia analizy zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry chromatografu wykorzystanego do analizy
Table 1. Parameters of chromatograph used for analysis

Parametr	Wartość
Objętość dozowanej próbki	1 μl – bez podziału strumienia gazu nośnego
Temperatura dozownika	250°C
Gaz nośny	Hel – czystość 5,0
Przepływ gazu	1 ml/min
Temperatura początkowa pieca	40°C – izoterma 5 min
Narost temperatury	10°C/min
Temperatura końcowa pieca	300°C – izoterma 20 min
Zakres mas	40–400 m/z
Temperatura linii transferowej	230°C
Temperatura źródła jonów	180°C

3. Wyniki i dyskusja wyników

Najwyższe stężenie substancji ropopochodnych (tab. 2) ($3,992 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) znajduje się w wodzie surowej, serii IV po dodanej ilości (4 ml/l) mieszanki benzyny i oleju napędowego (1:3), a najniższe stężenie ($0,132 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) wykazała woda surowa, serii I po dodaniu 1 ml mieszanki na litr wody destylowanej. Stężenia początkowe węglowodorów ropopochodnych w wodzie modelowej nie zwiększało się stopniowo mimo równomiernego zwiększania dodawanej mieszanki paliwowej. Prawdopodobnie wynikało to z czasu homogenizacji i poboru próbki do badań chromatograficznych, ponieważ po pewnym czasie krople paliwa pływały po powierzchni wody, co mogło wpływać na niejednorodność próbki wody.

Sposób zmniejszania się węglowodorów ropopochodnych (tab. 2) w wodzie potwierdza ChZT_{Cr} które charakteryzuje się podobnym trendem redukcji.

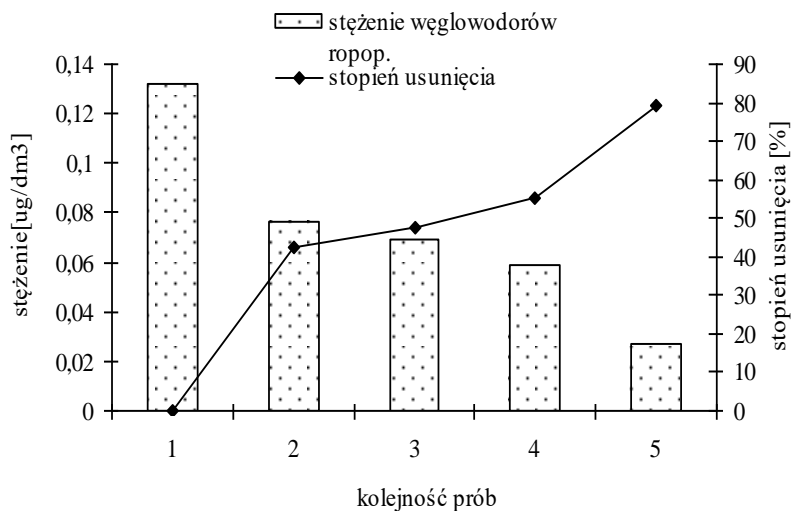
Dynamika usunięcia węglowodorów ropopochodnych w serii I (rys. 2, tab. 2) przy najniższym początkowym stężeniu na wieży desorpcyjnej jest największa po pierwszych 15 min, osiągnięto bowiem 42,4% efekt eliminacji, następnie zwiększa się o około 6% co 15 min przez następne 30 min, uzyskując po 30 min 47%, 45 min 55,3%. Godzinny proces uzdatniania wody na wieży strippingowej pozwolił na zredukowanie zawartości substancji ropopochodnych z wartości $0,132$ do $0,027 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ co

odpowiadało najlepszemu efektowi usunięcia, w tej serii wynoszącemu 79,5% i powodując 20% wzrost w stosunku do poprzedniej wartości.

Tabela 2. Otrzymane stężenia badanych parametrów w czterech seriach

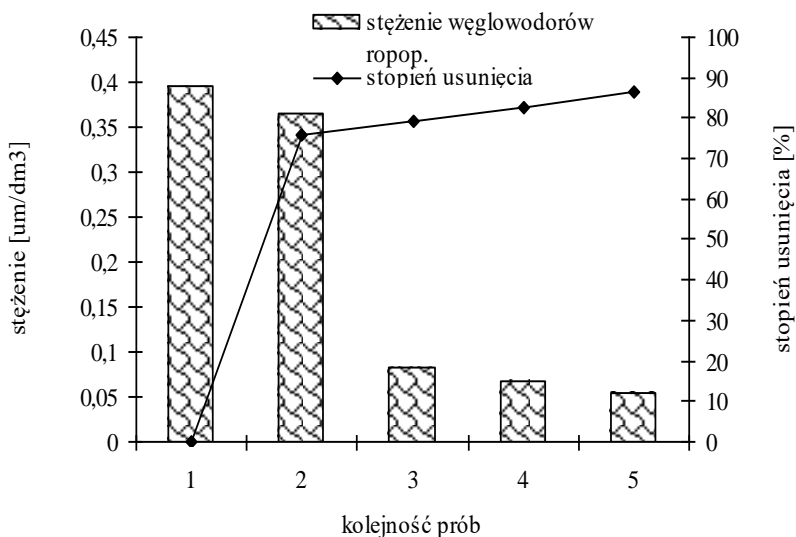
Table 2. Received concentrations of checked parameters in four series

	Czas poboru próbek	Zawartość węglowodorów ropopochodnych (indeks oleju mineralnego) [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	ChZT _{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]
I seria	0	0,132	32,2
	15	0,076	28,4
	30	0,069	20,2
	45	0,059	18,4
	60	0,027	16,3
II seria	0	0,395	35,2
	15	0,365	31,2
	30	0,083	23,6
	45	0,068	21,4
	60	0,054	18,6
III seria	0	2,318	55,3
	15	1,676	49,9
	30	1,348	47,5
	45	1,111	42,4
	60	0,978	40,1
IV seria	0	3,992	75,2
	15	1,302	41,4
	30	2,116	65,6
	45	1,455	47,4
	60	1,096	39,5



Rys. 2. Zestawienie wyników otrzymanych podczas badania stopnia usunięcia substancji ropopochodnych na wieży strippingowej (seria I)

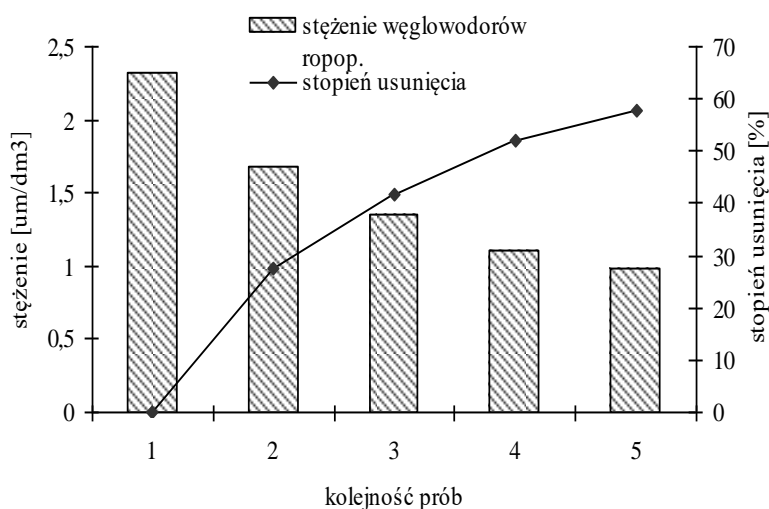
Fig. 2. Comparison of results received while researching the grade of removing petroleum-derived substances on the stripping tower (series I)



Rys. 3. Zestawienie wyników otrzymanych podczas badania stopnia usunięcia substancji ropopochodnych na wieży strippingowej (seria II)

Fig. 3. Comparison of results received while studying the grade of removing petroleum-derived substances on the stripping tower (series II)

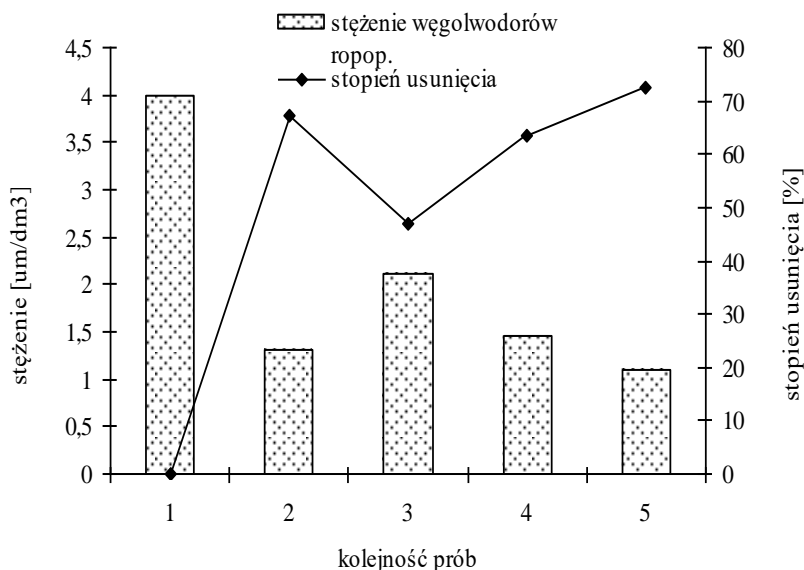
Analizując drugą serię (rys. 3) w której stężenie początkowe zwiększono do $0,365 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ po pierwszych 15 min uległo zmniejszeniu tylko 8%. Po upływie 30 minut zauważamy znaczną eliminację ilości związków ropopochodnych, których zawartość kształtowała się na poziomie $0,083 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, przy czym stopień usunięcia wzrósł do 79%. Kolejne 15 minut procesu strippingu także wpływa pozytywnie na zmniejszenie zawartości tych zanieczyszczeń do wartości $0,068 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (82,8%), w ostatniej próbce osiągnięto 86,6% stopień usunięcia uzyskując końcowe stężenie $0,054 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W serii II nie nastąpił na początku procesu tak gwałtowny wzrost jak przy serii I jednak osiągnięto wyższy stopień eliminacji o 7,1%.



Rys. 4. Zestawienie wyników otrzymanych podczas badania stopnia usunięcia substancji ropopochodnych w wieży strippingowej (seria III)

Fig. 4. Comparison of results received while studying the grade of removing petroleum-derived substances on the stripping tower (series III)

W trzeciej serii (rys. 4) stężenie początkowe węglowodorów ropopochodnych jest około sześciokrotnie wyższe niż w drugiej serii. Natomiast efektywność usuwania badanych związków kształtowała się od 27,7% do 57,85%. Biorąc pod uwagę wielokrotność zwiększonego stężenia redukcja węglowodorów ropopochodnych kształtowała się na wysokim poziomie.

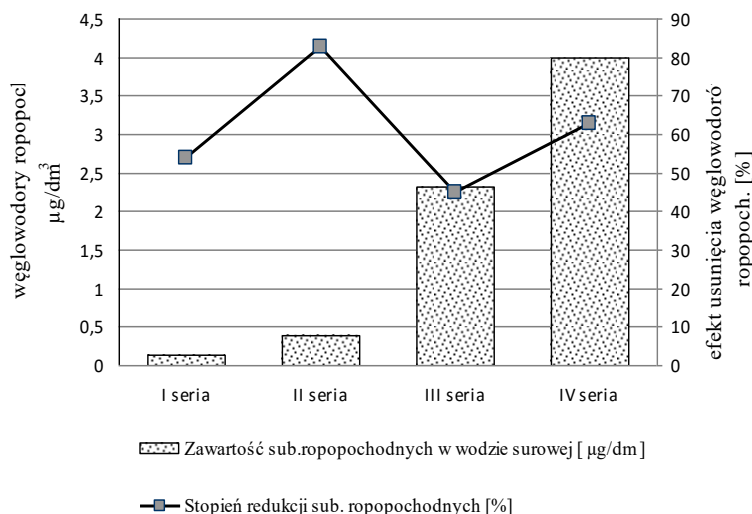


Rys. 5. Zestawienie wyników otrzymanych podczas badania stopnia usunięcia substancji ropopochodnych w wieży strippingowej (seria IV)

Fig. 5. Comparison of results received while studying the grade of removing petroleum-derived substances on the stripping tower (series IV)

W czwartej serii (rys. 5) stężenie początkowe węglowodorów ropopochodnych zostało zwiększone do $3,992 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i było 30 krotnie większe niż stężenie początkowe w serii I. Po 15 minutach procesu odpędzania stwierdzono znaczną eliminację równą 67,4% osiągając stężenie $1,302 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ węglowodorów ropopochodnych w badanej próbce. Jednak kolejne 15 minut procesu strippingu nie wpływa pozytywnie na zmniejszenie zawartości tych zanieczyszczeń tak jak w poprzednich trzech seriach. Zawartość substancji ropopochodnych po 30 minutach procesu ma tendencję wzrostową, zwiększyła się z wartości 1,302 do $2,116 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a stopień usunięcia substancji ropopochodnych po 30 minutach procesu ma tendencję malejącą, gdzie z 67,4% zmniejszył się do 47%. Przyczyną takiego wzrostu zanieczyszczeń ropopochodnych po uprzedniej jej znacznej eliminacji prawdopodobnie był proces koalescencji. Dane literaturowe donoszą [3], iż na hydrodynamikę barbotażu wywierają fizyczne właściwości fazy ciekłej a szczególnie te, które decydują o koalescencji pęcherzy gazu. Woda modelowa (woda destylowana plus mieszanina paliw do samochodów) na bazie której prowadzono badania ma wysokie

właściwości koalescencyjne, co mogło spowodować nagły spadek. Finalny stopień usunięcia w tej serii po upływie 60 minut wynosi $1,096 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (72,5%).



Rys. 6. Efekt usunięcia po uśrednieniu czterech serii

Fig. 6. The effect of removal after averaging four series

Analizując wszystkie serie stwierdzono, że średni efekt redukcji w serii I, II i IV kształtuje się na poziomie od 53,9 do 82,7%, najniższe efekty osiągnięto w serii III 44,8%. Za zmniejszenie skuteczności usuwania węglowodorów ropopochodnych może odpowiadać zbyt duża prędkość wody, mała prędkość powietrza i niska temperatura badanej wody [7, 18]. Dane literaturowe [2, 3, 8] donoszą o 83–90% efekcie usuwania substancji ropopochodnych z wody. W celu zwiększenia efektywności pracy wieży strippingowej podwyższa się temperaturę wprowadzanego powietrza [4] lub według LaBranche [2] proponowany stosunek wody do powietrza powinien wynosić 1:6 natomiast według Hwanga [7] 1:9. Prowadzone badanie było zaś przy stosunku wody do powietrza 1:5, co prawdopodobnie wpłynęło na skuteczność procesu.

Zastosowanie wieży strippingowej do odpędzania zanieczyszczeń ropopochodnych związana jest z wieloma problemami eksploatacyjnymi i wpływem na środowisko [1]. Duże różnice między wodą, a powietrzem prowadzą do powstania mgieł zawierających substancje ropopochodne,

czego następstwem może być zanieczyszczenie atmosfery lotnymi związkami organicznymi (LZO). W pobliżu wież obserwuje się zwiększone stężenie LZO w powietrzu, które maleje wraz ze wzrostem odległości do niej. W analizowanej technologii, aby uniknąć zanieczyszczenia powietrza lub odzyskać odpędzany składnik często dodatkowo stosuje się węgle aktywne do adsorpcji zanieczyszczeń czy też scrubbery [3, 9, 10]. Stosowanie tego rodzaju urządzeń wymaga jednak analizy ekonomicznej. Użycie wymiennego (jednorazowego) sproszkowanego węgla aktywnego do usuwania nietlotnych (i innych wysoko wrzących zanieczyszczeń organicznych) z wody po desorpcji gazowej (*air-stripping*), podniesie jakość wody w stopniu umożliwiającym jej ponowne wykorzystanie lecz w rezultacie nie zwiększy odzysku rozpuszczalnika [15]. Przeprowadzony stripping węglowodorów ropopochodnych z wody do powietrza potwierdza stosunkowo skuteczną metodę umożliwiającą obniżenie ich zawartości do bezpiecznego poziomu. Proces ten może być stosowany w uzdatnianiu wód podziemnych i powierzchniowych przy szerokim zakresie stężeń [1, 2, 3].

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Badania wykazały skuteczność usuwania węglowodorów ropopochodnych na badanym modelu. Na zwiększenie efektywności pracy wieży wpłynie prawdopodobnie podwyższenie intensywności napowietrzania.
2. Zmienny sposób skuteczności usuwania badanych związków od stopniowej poprawy efektywności w serii III i natychmiastowego wzrostu redukcji seria II i IV wymaga przeanalizowania badanego procesu pod kątem usuwania rodzaju węglowodorów wchodzących w skład węglowodorów ropopochodnych.
3. Nagły spadek efektywności w serii IV, po 30 min należy przeanalizować pod kątem zjawisko koalescencji.

Praca napisana w ramach S/WBiIŚ/4/2011

Literatura

1. **Gavaskar A., Kim B.C., Rosansky S.H., Say K., Ong S.K., Marchand E.G.:** *Crossflow air stripping and catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons from groundwater*. Environmental Progress, Vol.14, Issue 1, 33–40 (1995).
2. **LaBranche D.F., Collins R.M.:** *Stripping Volatile Organic Compounds and Petroleum Hydrocarbons from Water*. Water Environment Research, Vol. 68, No. 3, pp. 348–358 (1996).
3. **Biń A.K., Machniewski P.:** *Modelowanie desorpcji lotnych zanieczyszczeń organicznych z wody do powietrza*. Ochrona Środowiska 1(68), 21–25 (1998).
4. **Bućko J.:** *Oczyszczanie ścieków w rafinerii nafty Jedlicze*. Inżynieria Ekologiczna, Nr 2, 89–96 (2000).
5. **Graczyk T., Piskorski Ł.:** *Ochrona Środowiska morskiego przed zanieczyszczeniami ropopochodnymi*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin, 1996.
6. **Dąbrowski W., Puchlik M.:** *Udział frakcji ChZT w ściekach mleczarskich w oczyszczalni stosującej intensywne usuwanie związków węgla, azotu i fosforu*. Roczn. Ochr. Środ. (Annual Set the Environment Protection), 12, 735–746 (2010).
7. **Hwang Y.L., Keller II G.E., Olson J.D.:** *Steam Stripping for Removal of Organic Pollutants From Water. 1. Stripping Effectiveness and Stripper Design*. Ind. Eng. Chem. Res, 31 (7), 1753–1759 (1992).
8. **Kalata J.:** *Proces koagulacji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, nr 240, Rzeszów, 2004.
9. **Kowal A.L.:** *Odnowa wody: podstawy teoretyczne procesów*. Wyd. II Politechnika Wroclawska, Wrocław, 1997.
10. **Pehlivan M., Beaty N., Dixon T., Ek S., Coffman R.:** *Mtbe and btex stripping during bubblexsm two-phase extraction* Poster Presentation, Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. The Second International Conference, Monterey, 2000.
11. **Piekutin J.:** *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi*. Roczn. Ochr. Środ. (Annual Set the Environment Protection), 13, 1905–1916 (2011).
12. **Plaza G., Ulfing K., Worsztynowicz A., Malina G., Krzemińska B., Brignon L.:** *Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons*. Environmental Technology, Nr 26, 161–169 (2005).
13. **Skoczko I.:** *Analiza wybranych dopływów zanieczyszczających rzekę Biebrzę*. Roczn. Ochr. Środ. (Annual Set the Environment Protection), 6, 245–263 (2004).

14. **Siddiqui M.S., Amy G.L.:** *Factors affecting DBP formation Turing ozone – bromide reactions.* Journal AWWA, 85, 63–72 (1993).
15. **Siuta J.:** *Podstawy biodegradacji ropopochodnych składników w glebach i w odpadach. Technologie odolejania gruntów, odpadów, ścieków.* Wyd. Ekoinżynieria, 119–130 (1997).
16. **Surygała J., Śliwka E.:** *Charakterystyka produktów naftowych w aspekcie oddziaływań środowiskowych.* Chemia i inżynieria ekologiczna, Nr 6 (2–3), 131–145 (1999).
17. **Waśkiewicz J., Radzimirski S., Chłopek Z., Taubert S.:** *Opracowanie metodologii prognozowania zmian aktywności sektora transportu drogowego (w kontekście ustawy o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji).* Opracowanie wykonane na zlecenie Ministerstwa Infrastruktury Instytut Transportu Samochodowego, Zakład Badań Ekonomicznych Warszawa, 2011.
18. **Wu F., Wu Sh.:** *Removal of Trihalomethanes From Drinking Water by Air Stripping.* Energy and Environment Technology, ICEET '09. International Conference, 695–698 (2009).

Removal of Petroleum Hydrocarbons from Water

Abstract

Subject of this work was carrying out researches on removal of petroleum derivatives in laboratory stripping tower. In researches model water was used, which was mixture of distilled water and petrol and diesel fuel mix in ratio of 1 to 3, next it was submitted to aeration. Repelling of petroleum derivatives was med in 4 series, starting researches from minimal concentration $0,132 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ to $3,992 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Level of each concentration resulted from concentrations found in underground and superficial water based on researches made by authoress. As a result of stripping process outcomes were between 53,9 and 82,7%, lowest effects were achieved in III series – 44,8%. Observation was made, that during the process petroleum derivatives was removed gradually in III series, meanwhile in other series from the beginning high level of reduction was reached. Carried out stripping of petroleum hydrocarbons from water to air confirms relatively efficient method enabling lowering of their content to safe level. This process can be used to treatment of underground and superficial water with wide range of concentrations.