



Wstępne usuwanie WWA ze ścieków koksowniczych

Marzena Smol, Maria Włodarczyk-Makuła*

W pracy przedstawiono wyniki badań zmian stężenia WWA w ściekach koksowniczych w procesie filtracji. W badaniach wykorzystano ścieki surowe odprowadzane z instalacji oczyszczania gazu koksowniczego, kierowane następnie do zakładowej oczyszczalni biologicznej. W celu oznaczenia ilościowego WWA zastosowano chromatograf gazowy ze spektrometrią mas (GC-MS). Oznaczeniu poddano 16 WWA zaleconych przez EPA jako konieczne do analizy w próbkach środowiskowych. Ścieki pobierano trzykrotnie i każdorazowo wstępnie charakteryzowano wykonując oznaczenia podstawowych wskaźników (pH, azot azotanowy, azot amonowy, ChZT, OWO). Proces filtracji prowadzono na złożu piaskowym. Sumaryczne stężenie 16 WWA w surowych ściekach koksowniczych wynosiło średnio $188,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Podczas procesu filtracji zaobserwowano tendencję spadkową stężeń badanych węglowodorów. Sumaryczne stężenie 16 WWA po procesie filtracji wynosiło średnio $92,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, co stanowiło 50% stężenia początkowego. Największy spadek, wynoszący średnio 82% odnotowano dla związków 4-pierścieniowych. Wyniki badań potwierdziły możliwość zastosowania filtracji jako procesu wstępnego do dalszego usuwania WWA ze ścieków.

Wstęp
 Ścieki koksownicze obciążone są w wysokim stopniu substancjami organicznymi takimi jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne, oleje, smoły oraz nieorganicznymi (cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, metale ciężkie) [7]. Szczególną uwagę należy zwrócić na WWA z uwagi na ich dużą toksyczność na organizmy, względną odporność na rozkład biochemiczny i bioakumulację. WWA stanowią obszerną grupę związków chemicznych o budowie pierścieniowej, charakteryzujących się zbliżonymi własnościami fizykochemicznymi. Zaliczane są do związków łatwo adsorbowanych, co potwierdzają wysokie wartości współczynnika podziału oktanol/woda. Z uwagi na właściwości hydrofobowe, w roztworach zawierających zawiesinę głównie występują w formie zaadsorbowanej na cząstkach stałych. Negatywny wpływ wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na stan środowiska wodnego, a także toksyczne oddziaływanie na organizmy wskazuje na konieczność usuwania tych związków, wraz z innymi związkami organicznymi, zanim ścieki wprowadzone zostaną do środowiska [1, 6, 10].

Istnieje niewiele doniesień literaturowych dotyczących badań WWA w ściekach, a opublikowane wyniki są trudne do porównania. Wynika to z odmiennej charakterystyki ścieków, a także różnych metod analitycznych stosowanych do oznaczania WWA. Badania zmiany stężeń WWA podczas procesu oczyszczania ścieków miejskich wykazała, iż w procesie sedimentacji w piaskownikach i osadnikach wstępnych ilość WWA może obniżyć się o około 45%, co głównie wynika z sorpcji WWA na cząstkach stałych (osadów). Podczas oczyszczania ścieków w procesach mechaniczno-biologicznych można uzyskać obniżenie stężenia WWA o około 85% [10]. Usuwanie WWA ze ścieków można prowadzić z wykorzystaniem filtracji, na przykład na złożu piaskowym. Pozwala to na usunięcie zawiesin, kolidów i różnorodnych domieszek rozpuszczonych, w tym

Tabela 1. Charakterystyka surowych ścieków koksowniczych

Oznaczenie	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki po procesie filtracji	Dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń ścieków [9]
pH	-	9,2-9,5	9,2-9,6	6,5-9,0
ChZT	mg O ₂ /dm ³	1920-3600	1607-3280	125
Azot azotanowy	mg NO ₃ -/dm ³	0-0,4	0,9-1,2	30
Azot amonowy	mg NH ₄ +/dm ³	220-361	205-322	10
OWO	mg C/dm ³	404-460	402-425	30



także WWA. Należy pamiętać, że filtracja nie jest procesem rozkładu WWA, lecz tylko przesunięciem ich do innego środowiska. [3, 4, 5, 10]. Celem pracy była analiza zmian stężenia WWA podczas wstępnego oczyszczania ścieków koksowniczych w procesie filtracji.

Metodyka badań

Badania technologiczne prowadzono z wykorzystaniem surowych ścieków koksowniczych, kierowanych następnie do zakładowej oczyszczalni biologicznej. Były nimi wody poprocesowe odprowadzane z instalacji oczyszczania gazu koksowniczego. Próbkę ścieków pobrano trzykrotnie i każdorazowo wstępnie scharakteryzowano wykonując oznaczenia podstawowych wskaźników, takich jak pH, azot azotanowy, azot amonowy, ChZT oraz OWO. Do badań wstępnych wykorzystano ogólnie przyjętą metodykę podaną przez Hermanowicza i współautorów. [4].

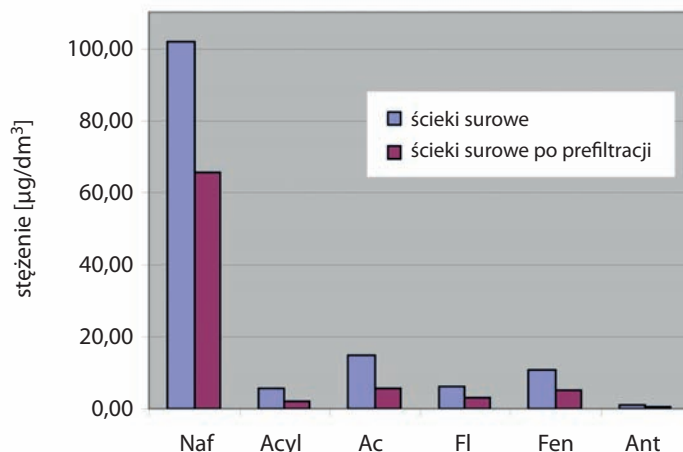
Z uwagi na wysoką temperaturę (odprowadzanych z instalacji oczyszczania gazu koksowniczego), dochodzącą do ok. 50°C, do badań technologicznych ścieki schładzano do temperatury pokojowej. Proces filtracji prowadzono na złożu piaskowym. Złoże walcowe składało się z dolnej warstwy żwiru o uziarnieniu $\varnothing=1,0$ cm. Na niej ułożona została warstwa żwiru o średnicy $\varnothing=0,6$ cm, górną warstwę złoża stanowił piasek. Wysokość warstwy filtracyjnej wynosiła 50 cm. Objętość złoża filtracyjnego wynosiła 25 dm³. Prędkość przepływu ścieków przez złoże wynosiła 40 dm³/h.

Metodyka analityczna WWA

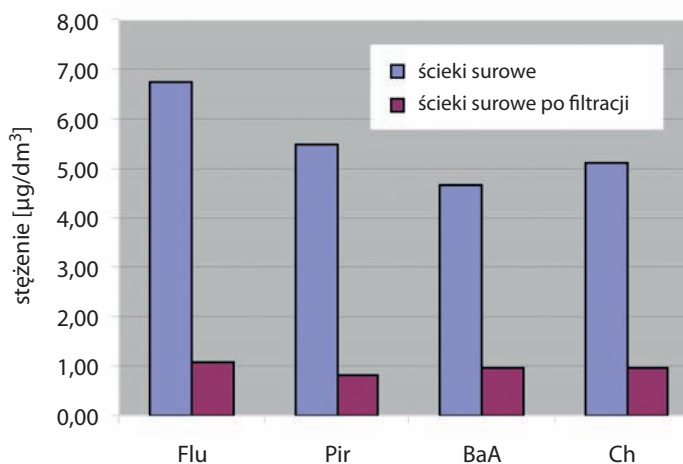
Wstępnym etapem przygotowania próbek ścieków do oznaczenia WWA było wyodrębnienie matrycy organicznej ze ścieków. Zastosowano ekstrakcję podając kolejno następujące rozpuszczalniki organiczne: metanol, cykloheksan oraz dichlorometan. W celu otrzymania ekstraktu oddzielano frakcję rozpuszczalnikową od ścieków w rozdzielaczu. Następnym etapem było oczyszczanie ekstraktu w komorach SPE na kolumnkach wypełnionych żelazem krzemionkowym. Uzyskany ekstrakt zatężano do objętości 2 ml w strumieniu azotu. Oznaczanie ilościowo-jakościowe 16 WWA prowadzono metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Oznaczono ilościowo: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3,c,d)piren oraz benzo(g,h,i)perylene. W oznaczeniu wykorzystano układ GC-MS firmy Fisons model GC 800/MS 800. Rozdziału WWA dokonano na kolumnie DB-5 o długości 30 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu 1 μ m. Zakres temperatury wynosił od 40 do 280°C, a czas analizy 60 minut.

Wyniki badań i dyskusja

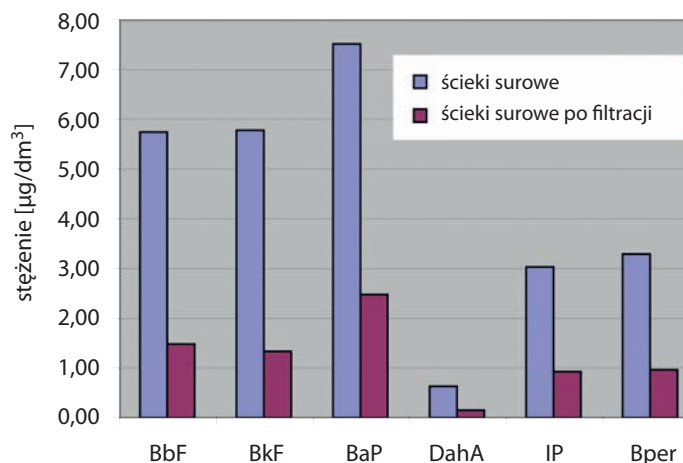
Surowe ścieki koksownicze pobrane do badań poddawano badaniom wstępnym, wykonując oznaczenia wybranych parametrów. W tabeli 1 podano zakres badanych



Rys. 1. Zmiany stężenia 2- i 3-pierścieniowych związków WWA w ściekach koksowniczych



Rys. 2. Zmiany stężenia 4-pierścieniowych związków WWA w ściekach koksowniczych



Rys. 3. Zmiany stężenia 5- i 6-pierścieniowych związków WWA w ściekach koksowniczych



wskaźników dla trzech próbek ścieków surowych oraz oznaczone po procesie filtracji. Oznaczone wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń w surowych ściekach koksowniczych są większe w porównaniu do wartości dopuszczalnych. Wartości pH utrzymywały się w zakresie 9,2-9,5 i były wyższe od podanych przez Bartkiewicza dla ścieków koksowniczych (7,5-9,1) [2]. W ściekach po procesie filtracji zaobserwowano wzrost stężenia azotu azotanowego do wartości 1,2 mg $\text{NO}_3^-/\text{dm}^3$ przy jednoczesnym spadku stężenia azotu amonowego. Może to wskazywać na proces nitrifikacji. Jednak końcowe stężenie było na poziomie 205 mg $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$ co znacznie przekraczało wartości dopuszczalne dla ścieków wprowadzanych do odbiorników powierzchniowych oraz do kanalizacji (200 mg $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$) [8]. Nieznaczne obniżenie stężenia (12%) odnotowano dla związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT i OWO. Zgodnie z dany-

mi podawanymi przez Bartkiewicza utlenialność ścieków koksowniczych może osiągać wartość 10000 mg/dm³, natomiast BZT₅ – 1900 mg/dm³, natomiast stężenie azotu ogólnego – w granicach od 980 do 6500 mg/dm³ [2]. Zmiany stężenia 16 analizowanych WWA przedstawiono graficznie na rysunkach 1-3. Sumaryczne średnie stężenie WWA w ściekach surowych wynosiło 188,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W procesie filtracji na złożu piaskowym odnotowano obniżenie tego stężenia o 50% i stężenie końcowe wynosiło 92,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największe stężenie spośród badanych węglowodorów w surowych ściekach koksowniczych miał naftalen (120,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). W procesie filtracji zaobserwowano, iż procentowe usunięcie tego związku było najmniejsze i wyniosło 36%. Sumaryczne stężenie związków 3-pierścieniowych w ściekach surowych dochodziło do 39,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast po procesie filtracji obniżyło się do 16,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największy spadek procento-

wej zawartości, odnotowano dla związków 4-pierścieniowych (82%) Dla poszczególnych związków ubytki te wynosiły od 81% dla benzo(a)antracenu do 85% dla pirenu. Stężenia tych związków wahały się w granicach od 3 do 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ przed filtracją do 0,6-1,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ po filtracji. Stężenia związków 5- i 6-pierścieniowych, charakteryzujących się najmniejszą rozpuszczalnością w wodzie, w ściekach surowych utrzymywały się w zakresie od 1,0 do 14,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W ściekach przefiltrowanych oznaczono stężenia w granicach od 0,3 do 5,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stopień usunięcia tych związków wahał się w granicach od 67% dla benzo(a)pirenu do 79% dla dibenzo(a,h)antracenu. Podczas procesu filtracji zmienił się udział procentowy poszczególnych węglowodorów w sumarycznej zawartości. W ściekach surowych naftalen stanowił ponad 60% sumarycznej zawartości WWA, a po procesie filtracji udział tego związku sięgał 71%.

Udział węglowodorów kancerogennych (benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, indeno(1,2,3,c,d)pirenu, benzo(g,h,i)perylene)) wyniósł 19% ogólnej zawartości WWA w ściekach surowych. Po procesie filtracji odnotowano obniżenie udziału tych węglowodorów do około 11%. Na podstawie przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski: Średnie sumaryczne stężenie WWA w surowych ściekach koksowniczych utrzymywało się na poziomie 188,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, i w procesie filtracji stężenie badanych związków obniżyło się o 50%. Efektywność usunięcia związków kancerogennych w procesie filtracji wynosiło 74%. Sumaryczne stężenie tych związków w ściekach surowych wynosiło 35,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a w ściekach oczyszczonych – 9,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Podczas procesu filtracji zaobserwowano tendencję

LAB PORTAL.PL

**Aktualności
Oferty pracy
Przetargi
Baza firm i laboratoriów
Szkolenia
...i wiele więcej**



spadkową stężeń badanych węglowodorów w ściekach kokosowniczych oraz spadek udziału węglowodorów pogrupowanych według liczby pierścieni w cząsteczce, w odniesieniu do udziału początkowego.

Osiągnięty stopień usunięcia WWA ze ścieków w czasie filtracji wskazuje na możliwość wykorzystania tego procesu jako wstępnego, poprzedzającego inny (na przykład membranowy) proces oczyszczania ścieków.

Badania przeprowadzono w ramach BW-402-201/09/P

Literatura

[1] Alloway B. J., Ayres D. C., Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska, PWN, Warszawa 1999

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

[3] Caban-Pabian B., Badania samooczyszczania wód kopalnianych z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, Archiwum Ochrony Środowiska, Nr 28, 57–66, 2003

[4] Dojlido J., Dożańska W., Hermanowicz W., Koziorowski B., Zerbe J., Fizyczno – chemiczne badanie wody i ścieków, ARKADY, Warszawa 1999

[5] Kaleta J., Proces sorpcji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Budownictwo i Inżynieria Środowiska, Nr 43, 17–30, 2007

[6] Kowal A. L., Świdarska – Bróż, Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia, PWN, Warszawa 2007

[7] Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciać-Kozłowska A., Porównanie efektywności oczyszczania poprocesowych wód kokosowniczych z zastosowaniem procesów koagulacji oraz pogłębionego utleniania, Inżynieria Ekologiczna, Nr 4, 184-194, 2011

[8] Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U. Nr 136 poz. 964, 2006)

[9] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 137, poz. 984, 2006 ze zmianami Dz. U. Nr 27, poz. 169, 2009)

[10] Włodarczyk-Makuła M., Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografie Nr 126, Częstochowa 2007

* Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa; e-mail: marzena.smol@wp.pl; mwm@is.pcz.czyst.pl

•Funkcjonalność •Bezpieczeństwo •Redukcja kosztów •Ekologia



MTCE Media

czołowy polski producent oprogramowania do terminali sieciowych (*)



Oferujemy:

1. Oprogramowanie terminalowe LaNeo.
2. Terminale sieciowe czołowych europejskich producentów NTT i Wortmann.
3. Dedykowane serwery do rozwiązań terminalowych.

info@laneo.pl
www.laneo.pl

MTCE Media sp z o.o.
31-035 Kraków, ul. Starowiślna 68/11
e-mail: biuro@mtce.pl
tel. +48 012 399 44 36
fax +48 012 399 44 39

(*) Terminal to narzędzie do zdalnej pracy na serwerze. Terminal przyjmuje dane i wyświetla wyniki na monitorze. Terminal może obsługiwać drukarki, skanery, inne urządzenia peryferyjne i laboratoryjne. Systemy terminalowe oparte są na tzw. architekturze „thin client/server”. Aplikacje uruchamiane są zdalnie i wykonywane w 100% na serwerze, podczas gdy komputer użytkownika działa jako monitor (prezentujący zdalny pulpit użytkownika) oraz jako narzędzie do wprowadzania danych (mysz, klawiatura). Klient takiej architektury określany jako „thin” (ang. „cienki”), ze względu na jego niskie zapotrzebowanie na pasmo komunikacyjne oraz niewielkie wymagania sprzętowe.