



Usuwanie związków organicznych i wybranych węglowodorów aromatycznych ze ścieków koksowniczych

*Agnieszka Turek, Maria Włodarczyk-Makula, Anna Nowacka
Politechnika Częstochowska*

1. Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią grupę związków chemicznych zawierającą dwa lub więcej skondensowanych pierścieni aromatycznych. Mają odmienne struktury, w których pierścienie benzenu przyjmują różne wzajemne położenie oraz aktywność chemiczną. Wszystkie atomy węgla w pierścieniu benzenu i innych związków aromatycznych mają hybrydyzację orbitali atomowych sp^2 . Spośród trzech hybryd każdego atomu węgla cząsteczki benzenu, dwie tworzą wiązania z sąsiednimi atomami węgla, a trzecia – z orbitalem s atomu wodoru. Są to wiązania σ . Dodatkowo każdy atom węgla o hybrydyzacji sp^2 zawiera jeden niezhybrydowany orbital p_z z jednym elektronem. Boczne nakładanie się tych orbitali powoduje powstanie wiązań π . W pierścieniu benzenu, który składa się z sześciu atomów węgla, znajduje się więc sześć elektronów tworzących wiązania π , nazywanych elektronami π [1].

WWA obecne są w powietrzu, glebie, ściekach, wodach powierzchniowych, odpadach [m.in. 2,7,12,23,29]. Ze względu na właściwości rakotwórcze i mutagenne powinny być eliminowane ze środowiska. Coraz częściej poszukuje się nowych innowacyjnych metod usuwania tych związków. Skuteczność procesu usuwania węglowodorów aromatycznych zależy od wielu czynników. Przykładowo w literaturze prace prof. Piecucha i zespołu opisują metodę selektywnej redukcji katalitycz-

nej. Decydującym parametrami prowadzenia procesu była temperatura. Przy wzroście temperatury w zakresie 433–573 K następowało zwiększenie skuteczności redukcji NO_x około 14% do maksymalnej wartości około 88% [2–5].

Ścieki koksownicze nawet w wysokim stopniu oczyszczone nadal zawierają WWA [6–8]. Proponuje 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. Procesy te często prowadzi się w obecności katalizatorów, np. tytanowego TiO_2 [9–14].

W dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. podano środowiskowe normy jakości dla substancji priorytetowych oraz dla niektórych innych substancji wśród których znajdują się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [15]. Te związki wymienia się również w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r., które dotyczy klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [16].

Celem badań było określenie skuteczności usuwania związków organicznych wyrażanych wskaźnikami ogólnymi ChZT oraz OWO oraz wybranych WWA (acenaftylenu – Acyl, acenaftenu – Ac, fluorenu – Flu, fenantrenu – Fen, pirenu – P, benzo(a)antracenu – B(a)A i chryzenu – Ch) ze ścieków koksowniczych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru. Ponadto podczas procesu utleniania kontrolowano zmiany stężenia związków azotu.

2. Metodyka badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych, które odprowadzane są z zakładowej biologicznej oczyszczalni. W skład oczyszczalni wchodzi następujące urządzenia: komora denitryfikacji, komora napowietrzania, oraz komora nitryfikacji. Próbkę ścieków pobrano

jako chwilowe i wstępnie scharakteryzowano oznaczając podstawowe wskaźniki takie jak:

- ChZT metodą amerykańską-skróconą,
- OWO i N_{ogólny} – analizator Multi N/C 2100,
- pH metodą potencjometryczną,
- N-NO₃⁻ metodą chromatografii jonowej, chromatograf firmy Dionex,
- N-NH₄⁺ metodą analizy przepływowej (CFA I FIA) z detekcją spektrofotometryczną.

W ściekach pobranych z oczyszczalni zakładowej oznaczono sumaryczne stężenie wybranych 7 WWA (Acyl, Ac, Flu, Fen, P, B(a)A, Ch) w ściekach uznając je jako początkowe. Do opisu wyników węglowodory podzielono na dwie grupy. Pierwsza zawierała związki, które zaliczane są do 3- pierścieniowych takie jak: acenaftylen, acenaften fluoren i fenantren. W strukturze tych węglowodorów występuje od 12 do 14 atomów węgla. Do drugiej grupy zaliczono węglowodory posiadające cztery pierścienie benzenowe, od 16 do 18 atomów węgla w cząsteczce – piren, benzo(a)antracen i chryzen. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości tych węglowodorów.

Tabela 1. Charakterystyka badanych WWA

Table 1. Characteristics of the study of PAHs

WWA	Symbol	Masa cząstecz- stecz- kowa	Liczba			Rozpuszczalność w wodzie [mg/dm ³]	
			pierścieni	pierścieni benzeno- wych	elektro- nów π		
I gr.	Acyl	C ₁₂ H ₈	152,21	3	2	12	3,93
	Ac	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3	2	10	3,90
	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166,21	3	2	12	1,98
	Fen	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3	14	1,29
II gr.	P	C ₁₆ H ₁₀	202,60	4	4	16	0,135
	B(a)A	C ₁₈ H ₁₂	228,28	4	4	18	0,014
	Ch	C ₁₈ H ₁₂	228,28	4	4	18	0,002

Badania technologiczne polegały na wydzieleniu próbek reprezentatywnych oraz wprowadzeniu do nich ditlenku diwodoru w postaci 30% roztworu w wyznaczonych ilościach. Dawki reagenta wynosiły odpowiednio: 50 mg/dm³, 100 mg/dm³, 300 mg/dm³, 600 mg/dm³, 900 mg/dm³, 1000 mg/dm³, 2000 mg/dm³. Próbki wymieszano i pozostawiono w warunkach laboratoryjnych przez okres 60 minut. Po tym czasie oznaczono w/w WWA oraz powtórzono analizę wskaźników fizykochemicznych w ściekach.

2.1. Metodyka analityczna wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – WWA

Analiza WWA obejmowała wstępne przygotowanie próbek oraz ilościowe oznaczenie chromatograficzne. Wstępnym etapem była ekstrakcja substancji organicznych ze ścieków. Do 500 cm³ ścieków dodawano rozpuszczalniki: cykloheksan, dichlorometan w stosunku objętościowym 5:1. Następnie poddano wytrząsaniu przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Ekstrakty oddzielono od próbki ścieków poprzez odwirowanie. Ekstrakty oczyszczano w warunkach próżniowych (SPE) na kolumnkach wypełnionych żelalem krzemionkowym (kondycjonowanie wypełnienia prowadzono mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu v/v 1:5 trzykrotnie w ilości 3 cm³). Otrzymany ekstrakt zatężono do objętości 2 cm³ w strumieniu azotu. Końcowym etapem było oznaczenie ilościowe i jakościowe, które prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (GC-MS-QP2010 PLUS SHIMADZU). Analizę przeprowadzono na kolumnie ZB-5 ms o długości 30 m i średnicy 0,25 mm. Jako gazu nośnego używano helu, którego przepływ ustalono na 1,08 ml/min. Objętość nastrzyku wynosiła 1 µl, split 1:5. Początkowa temperatura kolumny ustalona na poziomie 140°C utrzymywana była przez 1 min. Następnie wzrastała do 240°C z szybkością 15°C/min., po czym z prędkością 4°C/min. do 275°C i ostatecznie z przyrostem 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 wzorec zewnętrzny 16 WWA o stężeniu 2000 µg/cm³. Zmiany stężenia WWA określono na podstawie analizy ścieków przed i po procesie utlenienia. Oznaczenia prowadzono w dwóch powtórzeniach. Do określenia istotności zmian stężenia WWA wykorzystano test *t-Studenta*. Przyjęto

przedział ufności wynoszący 0,95, stopień swobody 2. Dla wyników wykonywanych w dwóch powtórzeniach teoretyczna wartość t_d wyniosła 4,303 [17].

3. Wyniki badań i dyskusja wyników

3.1. Zmiany wartości wskaźników fizyko-chemicznych podczas badań technologicznych

Wyniki analiz wskaźników fizyczno-chemicznych przed i po procesie utleniania przedstawiono w tabeli 2.

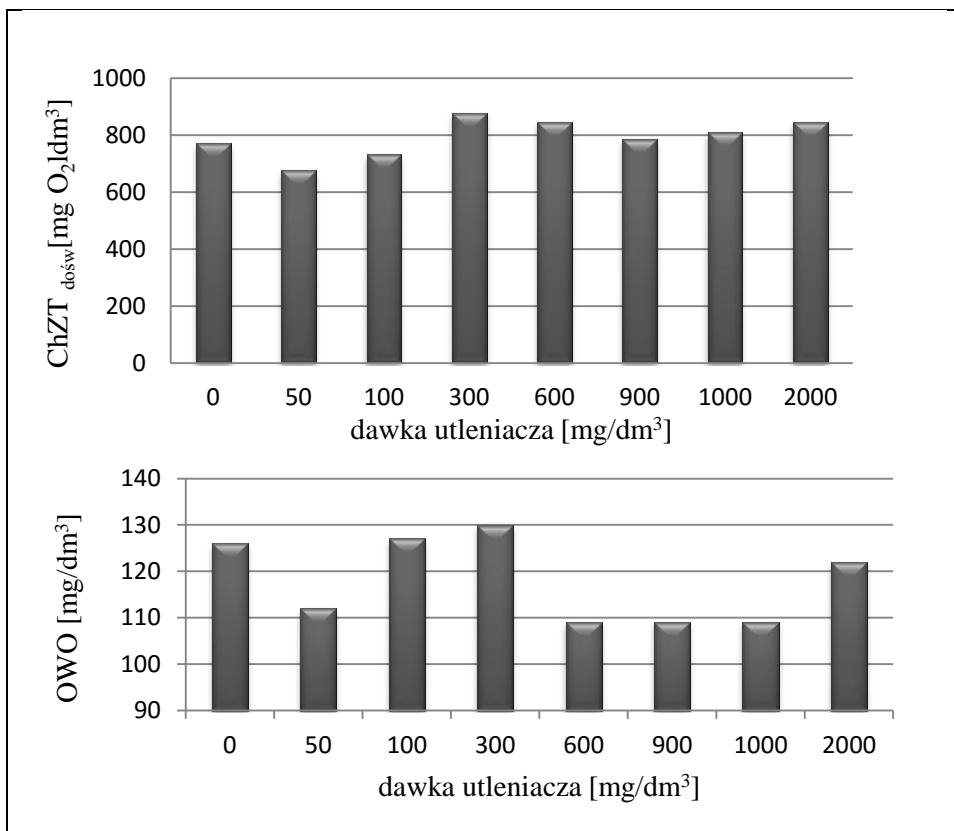
Tabela 2. Charakterystyka ścieków koksowniczych przed i po procesie utleniania

Table 2. Characteristics coking wastewater of before and after the oxidation process

Wskaźniki	Jednostka	Wartości wskaźników							
		przed utlenieniem	po utlenieniu						
			50	100	300	600	900	1000	2000
pH	-	8,3	8,4	8,5	8,7	8,8	8,8	8,7	8,8
Azot azotanowy	mg NO ₃ /dm ³	0,25	0,35	0,15	1,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Azot amonowy	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	616	541	598	691	610	500	521	596
Azot ogólny	mg N/dm ³	720	676	668	678	696	688	713	713
ChZT _{dośw}	mg O ₂ /dm ³	770	676	732	878	846	786	808	846
OWO	mg C/dm ³	126	112	127	130	109	109	109	122

Wyniki badań wskazują, że ścieki oczyszczone w oczyszczalni zakładowej nie spełniają odpowiednich warunków do wprowadzenia do odbiorników powierzchniowych ani warunków określonych dla kanalizacji. Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń są przekroczone z wyjątkiem wartości pH [18,19]. W czasie utleniania wartość pH utrzymywała się w zakresie od 8,3 do 8,8. W odniesieniu do wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT i OWO przed i po procesie utleniania należy uwzględnić wpływ resztkowego ditlenku diwodoru. Doniesienia literaturowe [20–22] wskazują, że przy zastosowaniu ditlenku diwodoru do usuwania związków organicznych ze ścieków, odnotowuje się wahania wartości ChZT w tym także wzrost wartości tego wskaźnika. Zatem do prawidłowej oceny efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych powinno się uwzględniać wskaźnik OWO. Wartość tego wskaźnika

nie zależy od dawki utleniacza, dlatego kontrola wartości ogólnego węgla organicznego jest lepszym wskaźnikiem i określa rzeczywistą zawartość substancji organicznych w ściekach. Rysunek 1 przedstawia wpływ ilości utleniacza na parametry $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i OWO.



Rys. 1. Wpływ ditlenku diwodoru na wartość wskaźników $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i OWO
Fig. 1. Influence of hydrogen peroxide on the value of $\text{COD}_{\text{dośw}}$ and TOC

Wstępna analiza wskaźników $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i OWO pozwoliła na określenie optymalnej dawki utleniacza. Wyniosła ona 50 mg/dm³, powodując 12%-e zmniejszenie wartości $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i 11% OWO. Zwiększenie ilości utleniacza wpłynęło gwałtownie na wzrost głównie wartości $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$. Przy ilości utleniacza wynoszącej 900 lub 1000 mg/dm³ zaobserwowano spadek wartości $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i OWO. Wartość ogólnego węgla organicznego przy dawkach ditlenku diwodoru 600, 900 i 1000 mg/dm³ osiągała naj-

mniejsze wartości tj. około 100 mg/dm^3 . W przypadku $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ przy tych samych ilościach utleniacza wartości tego wskaźnika po utlenianiu były na poziomie początkowego. Podwyższona wartość parametru $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ mogła być spowodowana obecnością nadmiaru ditlenku diwodoru. Dlatego w celu określenia wpływu resztkowego ditlenku diwodoru wyznaczono poprawkę uwzględniającą zmiany wartości OWO. Współczynnik obliczeniowy ChZT (f_i) wyznaczono według wzoru [20]:

$$f_i = \frac{(\text{ChZT}_0 - 0,011 \cdot R_i \cdot \text{ChZT}_0)}{\text{OWO}_i} \quad (1)$$

gdzie:

OWO_i – stężenie ogólnego węgla organicznego w próbce i ,

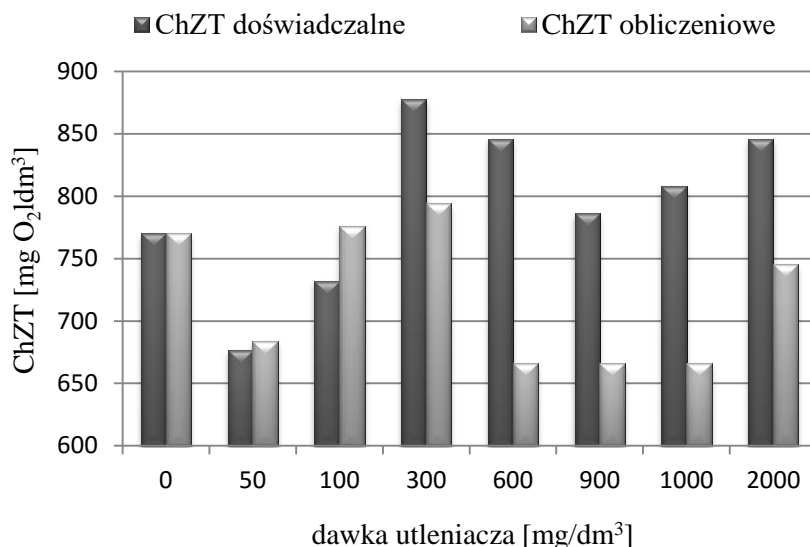
ChZT_0 – początkowa wartość wskaźnika ChZT

w próbce ścieków surowych,

R_i – zmniejszenie OWO w próbce i wyrażone w %.

Uwzględniając dane otrzymane w badaniach, współczynnik obliczeniowy $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ (f_i) dla danych warunków analitycznych dla ścieków koksowniczych wyniósł 6,11. Korzystając z zależności, że ChZT_{obl} jest iloczynem tego współczynnika (f_i) i wartości OWO [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] wyznaczono ChZT_{obl} , a uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 2.

Wyznaczając ChZT z uwzględnieniem wyznaczonego współczynnika, wartości ChZT_{obl} były mniejsze od oznaczonych o 10–21%. Zatem najkorzystniejsze dawki ditlenku diwodoru dla uzyskania najmniejszej wartości ChZT wynosiły od 600 do 1000 mg/dm^3 , gdzie wartość obliczeniowa ChZT była mniejsza od oznaczonej w 14% a OWO w 13% (rysunek 2).



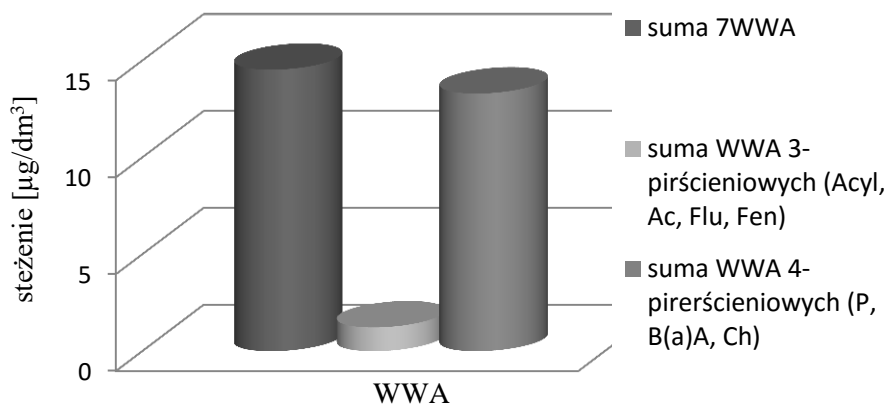
Rys. 2. Wpływ utleniacza na wartość wskaźnika ChZT

Fig. 2. Influence of hydrogen peroxide on the value of COD

3.2. Zmiany stężenia wybranych WWA

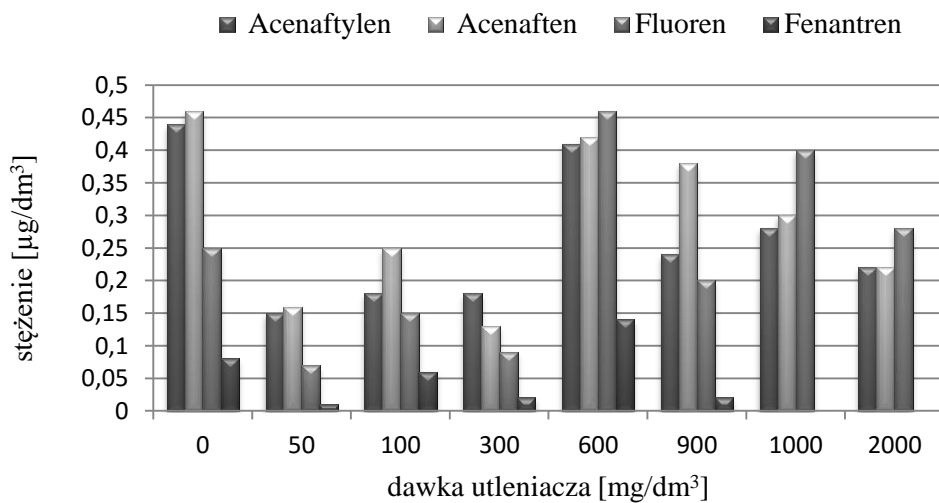
Początkowe stężenie 7 WWA w ściekach koksowniczych wynosiło $14,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w tym zawartość węglowodorów zaliczonych do grupy I stanowiła 8,5% (rysunek 3).

Średnia zawartość sumaryczna acenaftyleny, acenaftenu, fluorenu oraz fenantrenu (4 WWA) w badanych próbach ścieków surowych wynosiła $1,23 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Po procesie utleniania zanotowano mniejsze stężenia tych związków. Największe ubytki odnotowano dla dawek wynoszących 50, 100 i $300 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Stężenie sumaryczne tych czterech węglowodorów było w zakresie od $0,39 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $0,42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dla dawek ditlenku diwodoru wynoszących: 900, 1000 i $2000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ średni procent usunięcia tych związków był w granicach od 39 do 50%. Natomiast dodanie utleniacza do ścieków w ilości $600 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nie wywołało zmian w sumarycznej ilości 4 WWA (acenaftyleny, acenaftenu, fluorenu oraz fenantreny) (tabela 3).



Rys. 3. Zawartość poszczególnych WWA w ściekach koksowniczych przed procesem utleniania

Fig. 3. The content of individual PAHs in the wastewater before the process of oxidation of coke



Rys. 4. Zmiany stężeń WWA (I grupa) w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania

Fig. 4. Changes in concentrations of PAHs (group I) in wastewater of coke during the oxidation process

Zawartość acenaftyleny w badanych próbach ścieków wynosiła $0,44 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największy ubytek, sięgający 66%, uzyskano przy dawce utleniacza wynoszącej $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Również przy zastosowaniu ditlenku diwodoru w ilościach 100, 300 i $2000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ spadek stężenia był rzędu 50%.

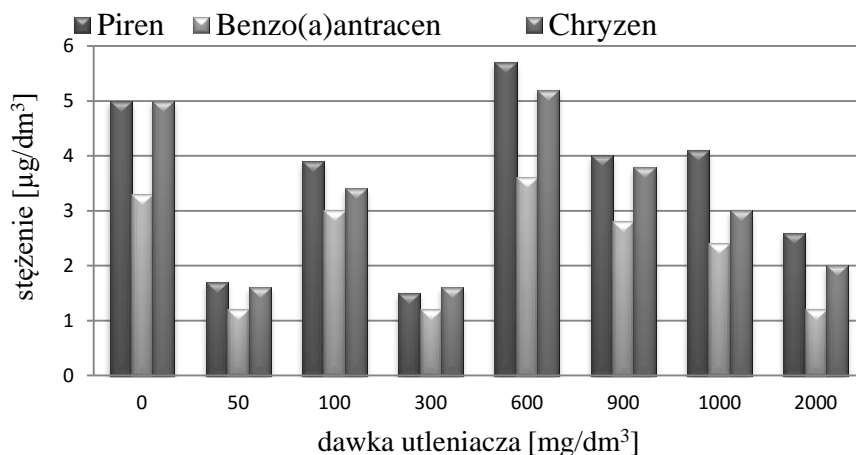
Acenaften był dominującym związkiem wśród pierwszej grupy analizowanych WWA. Początkowe stężenie w ściekach koksowniczych wynosiło $0,46 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ stanowiąc 37% sumy czterech analizowanych węglowodorów. Stopień usunięcia tego węglowodoru był zróżnicowany. Przy użyciu ditlenku diwodoru w ilości $600 \text{ mg}/\text{dm}^3$ stężenie pozostało na tym samym poziomie (8,7%). Przy dawce utleniacza wynoszącej $300 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nastąpiło 72%-e usunięcie acenaftenu, a stężenie końcowe było na poziomie $0,13 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenie fluoreny w próbkach ścieków pobranych z zakładu (przed utlenieniem) wynosiło $0,25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (stanowiąc 20% sumy czterech rozpatrywanych węglowodorów). Zastosowanie utleniacza w dawkach 600, 1000 i $2000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nie wywołało znaczących zmian stężenia fluoreny. Ditlenek diwodoru dodany do ścieków w ilości $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ oraz $300 \text{ mg}/\text{dm}^3$ spowodował spadek fluoreny odpowiednio o 72 i 64%, a stężenie końcowe nie przekroczyło $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenie fenantrenu w ściekach koksowniczych przed procesem utleniania wynosiło $0,08 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ co stanowiło jedynie 6,5% sumy czterech węglowodorów (grupa I). Całkowite usunięcie tego związku odnotowano dla ilości utleniacza wynoszącej 1000 i $2000 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Z analizy poszczególnych WWA z pierwszej grupy można stwierdzić, że największa ilość usuniętych WWA wyniosła przy dawce utleniacza $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Zaobserwowano, że ze wzrostem ilości ditlenku diwodoru powyżej $900 \text{ mg}/\text{dm}^3$ usunięcie węglowodorów rosło podobnie jak wartości ChZT.

Reaktywność chemiczna zależna jest od budowy strukturalnej danego węglowodoru. Największą reaktywność wykazał fenantren. W cząsteczce tego węglowodoru występują trzy pierścienie benzenowe mogące ulegać reakcji substytucji elektrofilowej. Wszystkie atomy węgla mają hybrydyzację sp^2 . Acenaftylen i acenaften to bardzo podobne związki pod względem budowy. Zawierają po dwa pierścienie benzenowe. Pierwszy z nich zawiera pierścień cyklopentenowy, a drugi cyklopentanowy. Różnica w nasyceniu wiązań w tych pierścieniach może wpływać na ich reaktywność chemiczną. Fluoren wykazał najmniejszą reaktywność chemiczną. Jego cząsteczka zbudowana jest z pierścienia cyklopen-

tanowego i dwóch pierścieni benzenowych. W swej strukturze osiadają 13 atomów węgla, gdzie 11 wykazuje hybrydyzację sp^2 . Z przeprowadzonego badania nasuwa się stwierdzenie, że reaktywność czterech węglowodorów grupy I maleje w szeregu: fenentren > acenaftylen > acenaften > fluoren.

Do drugiej grupy analizowanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zaliczono: piren, benzo(a)antracen i chryzen. Na rysunku 5 przedstawiono zależność stężenia poszczególnych węglowodorów od ilości dodawanego utleniacza.



Rys. 5. Zmiany stężeń WWA (II grupa) w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania

Fig. 5. Changes in concentrations of PAHs (group II) in wastewater of coke during the oxidation process

W ściekach przed procesem utleniania sumaryczne stężenie tych węglowodorów wynosiło $13,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największy 66 i 68% ubytek WWA odnotowano dla dawek wynoszących 50 i 300 $\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ a stężenie końcowe wynosiło odpowiednio $4,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $4,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wprowadzenie utleniacza do ścieków w ilości $600 \text{mg}/\text{dm}^3$ nie wywołało zmian w usuwaniu tych węglowodorów. Dla dawek ditlenku diwodoru na poziomie: 100, 900, 1000 i 2000 mg/dm^3 , stopień usunięcia tych związków był w granicach od 20 do 56%. Wśród 4-pierścieniowych węglowodorów piren i chryzen występowały w ściekach w podobnych stężeniach. Stężenie pirenu w ściekach przed utlenieniem wynosiło

5,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Po wprowadzeniu ditlenku diwodoru w ilościach 100, 600, 900 i 1000 mg/dm^3 odnotowano ubytek zawartości tego związku, nie większy jednak niż 22%. Zastosowanie utleniacza w dawkach 50 i 300 mg/dm^3 spowodowało usunięcie pirenu w 66–70%, a stężenie końcowe było na poziomie 1,5–1,7 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wśród tej grupy analizowanych WWA, chryzen został usunięty w 68% przy użyciu ditlenku diwodoru w ilości 50 oraz 300 mg/dm^3 . Nieco mniejszy stopień usunięcia (60%) zaobserwowano po wprowadzeniu do ścieków utleniacza w ilości 2000 mg/dm^3 . Gdy natomiast ilość ditlenku diwodoru wynosiła 100 mg/dm^3 , 900 mg/dm^3 oraz 1000 mg/dm^3 odnotowano usunięcie chryzenu w granicach od 24% do 40%. Zawartość procentowa benzo(a)antracenu w drugiej grupie rozpatrywanych WWA w badanych próbach ścieków wynosiła 25% (3,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Największy ubytek sięgający 64%, uzyskano przy dawce utleniacza wynoszącej 50, 300 i 2000 $\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, a końcowe stężenie nie przekroczyło 1,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Z analizy poszczególnych WWA z drugiej grupy można stwierdzić, że optymalna dawka utleniacza dla danego procesu technologicznego wyniosła 300 mg/dm^3 . Zaobserwowano również, że ze wzrostem ilości ditlenku diwodoru powyżej 900 mg/dm^3 następował wzrost stopnia usunięcia węglowodorów. Była to tendencja zbieżna z wstępną analizą zmian wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT_{obl} i OWO.

Rozpatrując reaktywność chemiczną węglowodorów zaliczonych do II grupy można stwierdzić, że każdy z nich posiada po cztery pierścienie benzenowe, w których każdy atom węgla posiada hybrydyzację sp^2 . Reaktywność chemiczna tych węglowodorów maleje zgodnie z szeregiem: chryzen > piren > benzo(a)antracen.

W tabeli 3 przedstawiono procent usunięcia poszczególnych związków oraz zawartość procentową w sumarycznej zawartości WWA w zależności od dawki utleniacza.

Wyniki przedstawione w tabeli 3 wskazują, że zawartość procentowa poszczególnych węglowodorów w sumarycznej ilości WWA nie ulegała znaczącym zmianom podczas procesu technologicznego. Następował jednak ubytek stężeń wszystkich siedmiu analizowanych węglowodorów jednak w sposób nieregularny. Największy spadek sumarycznej ilości 7 WWA zaobserwowano przy dawce utleniacza wynoszącej 50 i 300 mg/dm^3 . Efektywność tego procesu była podobna: dla węglowodo-

rów zaliczonych do I grupy była w zakresie 68–73%, dla związków II grupy – 66–67%. W tabeli 4 przedstawiono wartości rozkładu *t-Studenta* dla analizowanych WWA.

Tabela 3. Zawartość procentowa oraz procent usunięcia WWA w zależności od dawki utleniacza

Table 3. The percentage and the percentage of removal of PAH in a dose-dependent oxidant

H ₂ O ₂ [mg/dm ³]		I grupa WWA				II grupa WWA			Średni % usunięcia	
		Acyl	Ac	Flu	Fen	P	B(a)A	Ch	I gr.	II gr.
0	R ¹	36	37	20	7	37,5	25	37,5		
50	R	38	41	18	3	38	28	35	73	66
	U	66	65	72	88	66	64	68		
100	R	28	39	23	10	38	29	33	43	25
	U	59	46	40	25	22	9,1	32		
300	R	43	31	21	5	35	28	37	68	67
	U	59	72	64	75	70	64	68		
600	R	29	29	32	10	39	25	36	3,9	0
	U	6,8	8,7	0	0	0	0	0		
900	R	28	45	24	3	38	26	36	39	20
	U	45	17	20	75	20	15	24		
1000	R	28	31	41	0	43	25	32	42	28
	U	36	35	0	100	18	27	40		
2000	R	30,5	30,5	39	0	45	21	34	50	56
	U	50	52	0	100	45	64	60		

¹⁾ R – zawartość procentowa (100% przyjęto dla I grupy Σ 4 WWA (Acyl, Ac, Flu, Fen); dla II grupy Σ 3 WWA (P, B(a)A, Ch)),

²⁾ U – procent usunięcia

Tabela 4 Wartości rozkładu *t* – Studenta ($t_d = 4,303$) dla grup WWA

Table 4. The values of *t* - Student ($t_d = 4.303$) for groups of PAH

WWA	Dawka utleniacza [mg/l]							
	50	100	300	600	900	1000	2000	
I grupa	77	58	7,1	2,6	5,3	2,8	2,7	
II grupa	7,1	5,4	23	4,0	2,5	5,1	15	

Obliczenia statystyczne wykazały, że zmiany sumarycznego stężenia sześciu WWA były istotne przy dawkach utleniacza od 50 do 300

mg/dm³ (wyznaczona wartość t_d była większa od wartości krytycznej). Po wprowadzeniu ditlenku diwodoru do ścieków koksowniczych w ilości 1000 i 2000 mg/dm³ ubytki stężenia badanych WWA były istotne jedynie dla II grupy związków.

Należy podkreślić, iż badane ścieki charakteryzują się zróżnicowaną matrycą organiczną, co potwierdza literatura i badania własne [23–28]. Przy zastosowaniu zbyt małych dawek utleniacza lub zbyt krótkim czasie kontaktu, w ściekach mogą powstawać pośrednie produkty utleniania. Identyfikacja tych produktów pośrednich będzie prowadzona w dalszych badaniach. Również dalsze badania będą ukierunkowane na wspomaganie procesu utleniania poprzez wprowadzanie ozonu lub ekspozycji na promieniowanie UV.

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Ze względu na występowanie resztkowego ditlenku diwodoru w procesie utleniania konieczne jest wyznaczenie współczynnika przeliczeniowego OWO na ChZT, który dla analizowanych ścieków koksowniczych wynosił 6,11,
- Najmniejsze wartości ChZT oraz OWO w ściekach po procesie utleniania oznaczono w przypadku gdy dawka ditlenku diwodoru była w zakresie od 600 do 1000 mg/dm³,
- Na podstawie zmian stężenia węglowodorów, najkorzystniejsza dawka H₂O₂ do efektywnego usuwania WWA była na poziomie 300 mg/dm³,
- Usunięcie WWA ze ścieków po wprowadzeniu ditlenku diwodoru (w przyjętych dawkach) sięgało 73% dla związków 3-pierścieniowych i 67% dla węglowodorów 4-pierścieniowych,
- Reaktywność chemiczna węglowodorów 3-pierścieniowych malała w szeregu: fenentern > acenaftylen > acenaften > fluoren,
- Ze względu na reaktywność chemiczną węglowodorów 4-pierścieniowych można je uszeregować następująco: chryzen > piren > benzo(a)antracen.

Badania wykonano w ramach: BS/MN-402-303/12, BS-PB-402-301/11

Literatura

1. **Kupryszewski G.:** *Wstęp do chemii organicznej*, WN PWN, Warszawa 1994.
2. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 2, 11–37 (2000).
3. **Piecuch T., Dąbrowski T., Dąbrowski J., Lubierski M., Juraszka B.:** *Analiza pracy spalarni odpadów Szpitala Wojewódzkiego w Koszalinie – spaliny, ścieki, wtórny odpad*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 5, 163–189, (2003).
4. **Piecuch T., Dąbrowski T.:** *Mathematical Description of Combustion Process of Selected Groups of Waters*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 253–268 (2011).
5. **Dąbrowski J., Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Laboratory Studies on the Effectiveness of NO_x Reduction by Selective Catalytic Reduction SCR Method*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 301–313 (2013).
6. **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, 41, 1475–1483 (2006).
7. **Bartulewicz E., Bartulewicz J., Gawłowski J.:** *Oznaczanie WWA w wodzie i ściekach*; Materiały Konferencyjne Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach, PZH, 95–109, Warszawa 1997.
8. **Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A.:** *Porównanie efektywności oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych z zastosowaniem procesów koagulacji oraz pogłębionego utleniania*, Inżynieria Ekologiczna, 4, 184–194 (2011).
9. **Wąsowski J., Piotrowska A.:** *Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania*, Ochrona Środowiska, Vol. 2, Nr 85, 27–32 (2002).
10. **Brown S., Barton L.L., Thomson B.M.:** *Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons*, Waste Management, 23, 737–740 (2003).
11. **Dugay A., Herrenknecht C., Czok M., Guon F., Pages N.:** *New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis*, Journal of Chromatography, 958, 1–7 (2002).
12. **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, 301, 1–3 (2003).

13. **Liao X., Zhao D., Yan X.:** *Determination of potassium permanganate demand variation with depth for oxidation-remediation of soils from a PAHs-contaminated coking plant*, Journal of Hazardous Materials, 193, 164–170 (2011).
14. **Chan P. Y., El-Din M., Bolton J.:** *A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process*, Water Research, 46, 5672–5682 (2012).
15. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE.
16. **DzU Nr 257, 1545, 2011,** *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości substancji priorytetowych*.
17. **Zgirski A., Gondko R.:** *Obliczenia biochemiczne*, PWN, Warszawa 1998.
18. **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*.
19. **Dz. U 136, 964, 2006,** *Rozporządzenie Ministra Budownictwa w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych*.
20. **Janiga M., Michniwiecz M.:** *Zastosowanie nadtlenu wodoru w procesie podczyszczania wód technologicznych i ścieków z produkcji papieru, IBWCh, sprawozdanie z I etapu pracy o symbolu P-22, Łódź 2007*.
21. **Gökhan E.Ü., Kutlu S., Akal Solmaz A., Birgül A.:** *Regeneration of industrial district wastewater Rusing a combination of Fenton process and ion exchange- A case study*, Resources, Conservation and Recycling Vol. 52, 425–440 (2007).
22. **Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.P.:** *Short Communication Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate*, Chemosphere 54, 1005–1010 (2004).
23. **Smol M, Włodarczyk-Makula M.:** *Wstępne usuwanie WWA ze ścieków koksowniczych*, LAB Laboratorium Aparatura Badania, Vol. 17, 1, 28–31 (2012).
24. **Turek A., Włodarczyk-Makula M.:** *Utlanianie małowzrostekowych WWA w ściekach przemysłowych*. LAB Laboratorium Aparatura Badania. 3, 14–17 (2012).
25. **Włodarczyk-Makula M.:** *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografie 126, Częstochowa 2007.
26. **Włodarczyk-Makula M.:** *Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania*. Rocznik Ochrona Środowiska, (Annual Set The Environment Protection) 13, 1093–1104 (2011).

27. **Wei X., Zhang Z., Yuan X., Guo D.:** *The effect of treatment stages on the coking wastewater hazardous compounds and their toxicity*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 239–240, 135–141 (2012).
28. **Yuan X., Sun H., Guo D.:** *The removal of COD from coking wastewater using extraction replacement–biodegradation coupling*, Desalination, 289, 45–50 (2012).
29. **Rosik-Dulewska Cz., Ciesielczuk T., Ramus K.:** *Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) content in urban waste composting process*. Management of Pollutant Emission from Landfill and Sludge. Taylor and Francis Group, 85-91. London 2008.

Removal of Organic Substances and Selected Aromatic Hydrocarbons from Coke Oven Wastewater

Abstract

The aim of this study was to determine the effectiveness of the removal of selected 7 PAHs (naphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, pyrene, benzo (a) anthracene, chrysene) from coke wastewater. Hydrogen dioxide is used as the oxidant at doses of 50, 100, 300, 600, 900, 1000, 2000 mg/L. PAH removal efficiency was based on the initial concentration in the wastewater coke. Examined changes in general indicators of organic pollutants such as COD, TOC in the process. TOC conversion ratio were determined at COD. amounted to 6.11. On the basis of the parameters COD_{obl} and TOC the optimal dose for the oxidation process was from 600 to 1000 mg/L. Quantitative and qualitative analysis of PAH was performed using a gas chromatograph mass spectrometer. The optimal dose for 7 PAHs was 300 mg/L. PAH removal from wastewater 73% for the 3-ring compounds and 67% for the 4-ring hydrocarbons.

Słowa kluczowe: ścieki koksownicze, węglowodory aromatyczne, proces utleniania

Key words: coke oven wastewater, aromatic hydrocarbons, oxidation process