



Zastosowanie koagulacji do usuwania związków ropopochodnych po napowietrzaniu

Janina Piekutin^{}, Iwona Skoczko^{*}, Roman Wysocki^{**}*

^{}Politechnika Białostocka*

*^{**}Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin*

1. Wstęp

Produkty naftowe obejmują szereg substancji powstałych z ropy naftowej. Są to głównie związki organiczne złożone z węglowodorów, które w swej budowie zawierają od pięciu do kilkudziesięciu atomów węgla [2,6]. Substancje te różnią się pod kątem takich parametrów jak: toksyczność, kancerogenność, rozpuszczalność, gęstość czy zakresy temperatur wrzenia. Różnorodność właściwości chemicznych i fizycznych tych substancji wymusiła konieczność opracowania metod, które w możliwie w najbardziej efektywny sposób zlikwidują, bądź zniwelują zanieczyszczenia wywołane przez daną grupę węglowodorów [1,7,10,12].

W praktyce, najczęściej stosowanymi metodami fizycznymi, które służą do usuwania substancji ropopochodnych są [7]:

- sorpcja,
- procesy membranowe,
- z wykorzystaniem pulsacji ciśnienia.

Oprócz metod fizycznych służących do usuwania substancji ropopochodnych ze środowiska, stosowane są także metody chemiczne. Metody te w głównej mierze polegają na dawkowaniu odpowiednich reagentów chemicznych w wyznaczonych ilościach do oczyszczanego medium. Wśród metod chemicznych wyróżniamy między innymi [5,7]:

- chemiczne utlenianie,

- metoda wykorzystująca procesy żelowania,
- metoda wykorzystująca środki rozpraszające zanieczyszczenia.

Napowietrzanie jest najczęściej procesem poprzedzającym chemiczną koagulację i ma za zadanie spowodować oddzielenie ze ścieków zdypergowanych substancji ropopochodnych. Chemizm procesu opiera się o rozbicie długich łańcuchów węglowodorowych poprzez wprowadzenie cząsteczek tlenu do wolnych wiązań węglowodorowych powodując rozbicie ich łańcuchów na drobniejsze łańcuchy. Następnie w procesie koagulacji, za pomocą dodanego środka chemicznego wiązania te są ponownie łączone w duże agregaty, które sedimentują bądź flotują [1,7–9,11].

Wśród czynników wpływających na efekt koagulacji, głównie na usunięcie materii organicznej, Edzwald i Tobiasson [4] wymienia się: stężenie i charakter rozpuszczonego węgla organicznego, dawkę koagulantu oraz pH i zasadowość wody. Do istotnych właściwości cząsteczek materii organicznej zalicza się obecność grup funkcyjnych, nadających im ujemny ładunek, rozmiar i masę cząsteczkową oraz hydrofobowość [4].

W omawianej pracy zajęto się badaniem usuwania związków ropopochodnych z wody w układzie dwóch rodzajów metod: napowietrzanie – koagulacja.

2. Materiały i metody badań

Do badań zastosowano wodę modelową, czyli wodę destylowaną z dodatkiem mieszaniny oleju napędowego i benzyny w stosunku 3:1. Badania wykonano w 6 seriach o różnym stężeniu początkowym wyrażonym jako indeks oleju mineralnego (IOM):

- seria I: 399,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM – 0,02 cm^3 mieszaniny na litr wody modelowej,
- seria II: 417,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM0 – 0,05 cm^3 mieszaniny na litr wody modelowej,
- seria III: 426,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM – 0,075 cm^3 mieszaniny na litr wody modelowej,
- seria IV: 511,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM0 – 0,10 cm^3 mieszaniny na litr wody modelowej,
- seria V: 614,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM0 – 0,125 cm^3 mieszaniny na litr wody modelowej,

- seria VI: 1152,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM0 – 0,150 cm^3 mieszaniny na litr wody modelowej.

Przygotowaną próbkę wody modelowej na bazie wody destylowanej o objętości 10 litrów wraz z zadaną dawką mieszaniny oleju napędowego i benzyny poddawano procesowi napowietrzania za pomocą pompy pneumatycznej przez okres 15 minut. Następnie napełniono pięć dodatkowych zlewek wcześniej napowietrzaną próbką, i dodano do nich kolejno koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ 5% w dawkach: 25 mg, 50 mg, 75 mg, 100 mg.

Dodane dawki zostały wyliczone na podstawie widma absorpcyjnego do określenia stężenia materii organicznej w wodzie w zakresie 250–350 nm. Stwierdzono, iż wraz ze wzrostem stężenia substancji organicznych rośnie wartość absorbancji. W badanych próbkach przeprowadzono również korektę pH. W obliczeniach uwzględniono zużycie zasadowości przez koagulant oraz niezbędną wartość do utrzymania równowagi węglanowo – wapniowej po procesie.

Tak przygotowane próby poddano procesowi mieszania na mieszadle magnetycznym w dwóch fazach:

- maksymalne obroty przez okres 1 minuty,
- wolne obroty przez okres 20 minut.

Otrzymane próbki wody zbadano pod kątem zawartości substancji ropopochodnych. Oznaczeń dokonano zgodnie z obowiązującą normą PN – EN ISO 9377-2 „Jakość wody – Oznaczanie indeksu oleju mineralnego – Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej”. W pracy substancje ropopochodne wyrażone są jako indeks oleju mineralnego (IOM).

3. Wyniki i dyskusja wyników

Woda surowa (tabela 1) o indeksie oleju mineralnego 399,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ poddana napowietrzaniu uzyskała po procesie 390,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Następnie poddana procesowi koagulacji przy dawce koagulantu 25 mg uzyskano w próbce po procesie 267,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ substancji ropopochodnych. Stosując 50 mg koagulantu otrzymano 273,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM, przy 75 mg zawartość substancji ropopochodnych wyniosła

280,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Natomiast przy koagulacji dawką 100 mg badana w próba stwierdzono 287,93 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM.

Przy zawartości (tab. 1) 417,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ substancji ropopochodnych w wodzie surowej, poddanej napowietrzaniu uzyskano 410 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM stosując następnie koagulację uzyskano substancji ropopochodnych (116,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) przy dawce koagulantu – 25 mg, stosując 50 mg koagulantu wartość ta wyniosła 217,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dawkując 75 mg siarczanu glinu zawartość substancji ropopochodnych wynosił 241,61 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Natomiast przy 100 mg koagulantu woda po procesie osiąga wartość 282,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Tabela 1. Zawartości substancji ropopochodnych (IOM) w badanych próbach laboratoryjnych

Table 1. Content of petroleum substances in the tested laboratory trials

Seria	Woda surowa [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Po napowie- trzeniu [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Po koagulacji [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]			
			25 mg	50 mg	75 mg	100 mg
I	399,9	390,6	267,4	273,0	280,0	287,9
II	417,6	410,0	116,6	217,5	241,6	282,0
III	426,0	415,4	200,9	221,4	279,9	278,4
IV	511,9	499,2	80,8	88,1	188,8	248,7
V	614,4	598,6	137,1	184,6	196,6	208,0
VI	1152,8	816,8	306,3	322,3	520,2	621,5

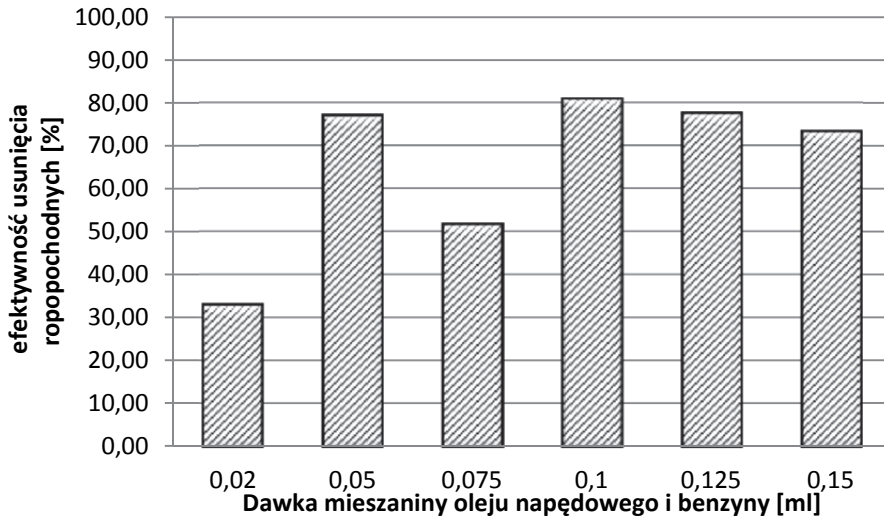
Przy stężeniu początkowym w wodzie surowej (tab 1.) 426,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM, po napowietrzaniu uzyskano 415,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM. Po dodaniu 25 mg koagulantu otrzymano po procesie 201,00 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM, przy 50 mg koagulantu uzyskano 221,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM, stosując 75 mg siarczanu glinu zawartość substancji ropopochodnych wynosiła 280,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Natomiast dawka 100 mg koagulantu to wartość 278,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ IOM w wodzie.

Stwierdzono (tab.1) iż przy wzrastającej ilości IOM w wodzie surowej 511,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 614,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 1152,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ stosując zmienne dawki koagulantu usuwanie substancji ropopochodnych zachodziło jak przy niższych stężeniach początkowych w wodzie surowej.

Rysunek 1 przedstawia najlepsze efekty usunięcia substancji ropopochodnych przy dawce koagulantu – 25 mg. Proces koagulacji przebiegł najbardziej korzystnie przy dawce mieszaniny oleju napędowego i benzyny 0,1 ml, gdzie efektywność usunięcia ropopochodnych wyniosła 81,02%. Ponad to koagulacja w analizowanych próbach, do których dodano odpowiednio 0,05ml oraz 0,125 ml mieszaniny oleju napędowego i benzyny przebiegła również korzystnie, ponieważ efektywność usunięcia ropopochodnych wyniosła 77,23% oraz 77,68% w obu badanych próbach. Najmniejsze efekty usunięcia substancji ropopochodnych (33,13%), zaszły przy dawce mieszaniny 0,02 ml. Dodatkowo dawkę koagulantu 25 mg można uznać za najbardziej efektywną do usuwania substancji ropopochodnych, ponieważ w otrzymanych badaniach wykazano, iż 25 mg dawka siarczanu glinu charakteryzuje się największym stopniem redukcji ropopochodnych.

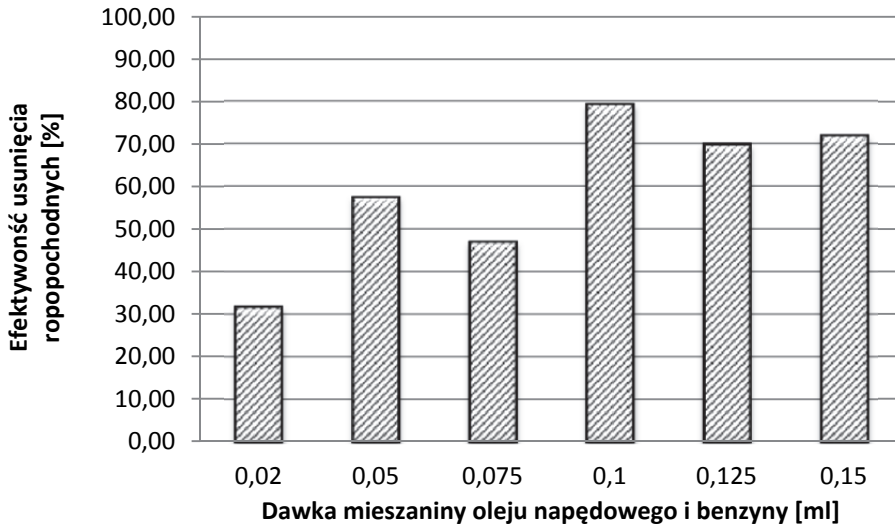
Na podstawie analizy rysunków 1 oraz 2 można zauważyć, iż efektywność usuwania substancji ropopochodnych zmniejsza się wraz ze wzrostem dawki koagulantu. Przy dawce 50 mg siarczanu glinu, efekty usunięcia ropopochodnych zachodzą analogicznie jak w przypadku dawki 25 mg, jednakże stopień usunięcia ropopochodnych jest nieco niższy.

Rysunek 3. przedstawia efekty usunięcia substancji ropopochodnych przy dawce siarczanu glinu – 75 mg. Z powyższego wykresu wynika, iż wartości efektywności usunięcia substancji ropopochodnych zmniejszają się wraz ze wzrastającą dawką siarczanu glinu. W porównaniu z wykresem 2. wartości efektywności przy poszczególnych dawkach mieszaniny oleju napędowego i benzyny zmniejszyły się od kilku do kilkunastu procent.



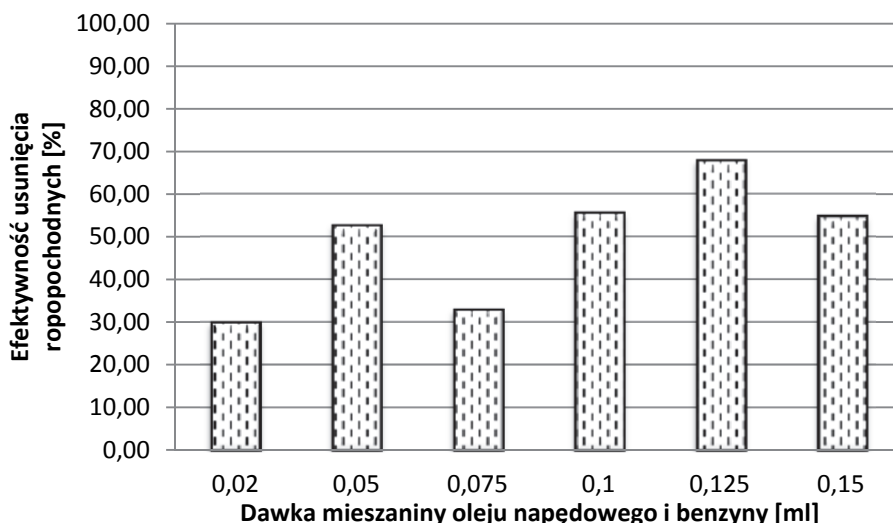
Rys. 1. Efektywność usunięcia substancji ropopochodnych w zależności od dawki koagulantu – 25 mg

Fig. 1. The effects of the removal of petroleum substances according to dose of coagulant – 25 mg



Rys. 2. Efektywność usunięcia substancji ropopochodnych w zależności od dawki koagulantu – 50 mg

Fig. 2. The effects of the removal of petroleum substances according to dose of coagulant – 50 mg



Rys. 3. Efektywność usunięcia substancji ropopochodnych w zależności od dawki koagulantu – 75 mg

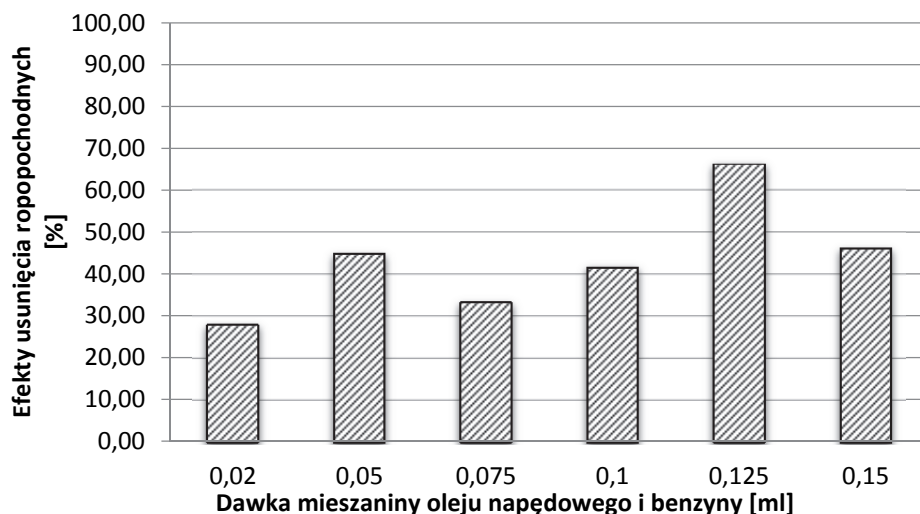
Fig. 3. The effects of the removal of petroleum substances according to dose of coagulant – 75 mg

Rysunek 4 przedstawia efekty usunięcia substancji ropopochodnych przy dawce koagulantu – 100 mg. Stwierdza się dalszy spadek efektywności usuwania substancji ropopochodnych wraz ze wzrostem dawki koagulantu. Odnosząc się do rysunku 3 obserwowany jest stały spadek efektywności usuwania substancji ropopochodnych wraz ze wzrostem dodawanego koagulantu.

Przeprowadzone doświadczenia na wodzie modelowej w układzie napowietrzanie koagulacja pozwoliły na zbadanie usuwania związków ropopochodnych. Wszystkie z analizowanych prób, charakteryzowały się zmienną zawartością substancji ropopochodnych w zależności od dawki mieszaniny oleju napędowego i benzyny w danej serii.

Efektywność napowietrzania wody modelowej z mieszaniną oleju napędowego i benzyny w przeprowadzonych powyżej badaniach laboratoryjnych charakteryzuje się mniejszą efektywnością usunięcia substancji ropopochodnych z wody. Na podstawie badań przeprowadzonych przez Steligę [11] wynika iż, efektywność napowietrzania wody zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi z kopalni Równe po 4 godzinach

napowietrzania wynosi 76%. Natomiast średnia wartość efektywności usunięcia substancji ropopochodnych z badanej wody modelowej w przeprowadzonym badaniu laboratoryjnym wynosi 6,8%. Wartość ta zasadniczo różni się od badań przeprowadzonych przez autorkę powyżej przywołanego artykułu naukowego. Należy jednak podkreślić fakt, iż w istotny sposób różni się okres napowietrzania próbek wody. Czas napowietrzania w przeprowadzonym badaniu laboratoryjnym wynosił 15 minut, natomiast czas napowietrzania przeprowadzony przez Steligę [11] wyniósł aż 240 minut. Dlatego też odnotowano tak dużą różnicę w efektywności usuwania substancji ropopochodnych. Ponadto w przeprowadzonym przez Steligę badaniu napowietrzano ścieki, w których obecne były także inne substancje oprócz ropopochodnych. Natomiast w przeprowadzonym badaniu laboratoryjnym badano wodę modelową, na którą składały się woda destylowana i określona dawka mieszaniny substancji ropopochodnych.



Rys. 4. Efekty usunięcia substancji ropopochodnych w zależności od dawki koagulantu – 100 mg

Fig. 4. The effects of the removal of petroleum substances according to dose of coagulant – 100 mg

Powyższy przykład napowietrzania ścieków pochodzących z kopalni, świadczy o tym, iż prowadzenie dynamicznego napowietrzania stanowi prostą metodę do obniżenia zawartości substancji ropopochodnych. Prawdopodobnie stosując kilkugodzinny proces napowietrzania w badaniach laboratoryjnych osiągnięto by wyższą redukcję zanieczyszczeń. Efekt napowietrzania byłby większy gdyby obok procesu napowietrzania zastosowano dodatkowo substancje powierzchniowo-czynne, które skutecznie wpływają na obniżenie napięcia powierzchniowego na granicach faz ciecz-gaz.

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych określono dawkę koagulantu, przy której proces koagulacji przebiega najbardziej efektywnie. Stwierdzono, iż dawka 25 mg siarczanu glinu najefektywniej usuwa ropopochodne z badanej wody modelowej. Wraz ze wzrostem dawki koagulantu spada efektywność usuwania substancji ropopochodnych, natomiast wzrasta liczba powstałych odpadów po koagulacyjnych. Wzrasta również ilość wprowadzanych do wody jonów koagulantu [3,11–13].

W przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych średnia efektywność usunięcia substancji ropopochodnych wyniosła 54,43%, co w porównaniu do badań przeprowadzonych przez Steligę [11], który uzyskał 74,5% można uznać za wynik zadowalający. Zastosowanie poszczególnych dawek koagulantu miało na celu neutralizowanie ładunku elektrycznego warstwy podwójnej elektronowych cząsteczek oleju, które zazwyczaj mają ładunek ujemny. Powstałe w ten sposób wodorotlenki $\text{Al}(\text{OH})_3$, jako produkty hydrolizy koagulantów wpływały na zmniejszenie dyspersji oleju. W efekcie cząsteczki oleju mogły sorbować się na powierzchni wodorotlenków [5].

W badaniach nad optymalizacją parametrów koagulacji Santo [9] podaje, iż zastosowanie koagulantu w postaci siarczanu glinu charakteryzuje się zdecydowanie większą efektywnością usuwania substancji ropopochodnych z wody niż w przypadku zastosowania innych koagulantów jak na przykład: siarczan żelaza. Analogiczną sytuację w swoich badaniach przedstawia Demirci [3] twierdząc, że koagulacja siarczanem glinu jest efektywniejsza w porównaniu do siarczanu żelaza oraz chlorku żelaza w usuwaniu substancji ropopochodnych z wody.

Na efektywność szybkość i stopień hydrolizy koagulantu w procesie koagulacji wpływa również zasadowość wody. Wraz ze wzrostem zasadowości wody rośnie szybkość hydrolizy koagulantu, a co za tym idzie zwiększa się udział reakcji koagulantu z substancjami organicznymi, tzn. obniża się stopień wykorzystania koagulantu w bezpośredniej destabilizacji związków organicznych. Związane jest to ze spadkiem stężenia kationów i produktów pośrednich hydrolizy typu $\text{Me}(\text{OH})_2^+$, $\text{Me}(\text{OH})_2$ lub Me^{3+} . Najprawdopodobniej powstają wówczas koloidy o znaku dodatnim, destabilizujące związki organiczne (ZWO) na zasadzie koloidu o przeciwnym znaku. Powoduje to spadek stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych, gdyż destabilizacja koloidów następuje w sposób pośredni [13]. W badaniach nie przeprowadzono badań porównawczych do prób bez korekty pH, co nie pozwala wyciągnąć wniosków jak wpłynęło to na końcowy efekt.

Alternatywą dla stosowania dużych dawek koagulantu może być zastosowanie jedynie samego procesu napowietrzania. Dla lepszych efektów usunięcia substancji ropopochodnych z wody, można wydłużyć czas napowietrzania, ponieważ zgodnie z badaniami Steligi [10] efektywność usunięcia substancji ropopochodnych rośnie wraz z czasem napowietrzania. Należy jednak zauważyć, iż Steliga usuwała je ze ścieków. Podsumowując zamieszczone wyniki badań przez autorów poszczególnych artykułów w porównaniu z wynikami badań, które zostały przedstawione w powyższej pracy można stwierdzić, iż badanie usuwania substancji ropopochodnych w układzie napowietrzanie – koagulacja zostało przeprowadzone w sposób zadowalający.

4. Wnioski

Wykonanie badań w układzie napowietrzanie koagulacja pozwoliło na zestawienie poszczególnych stopni redukcji substancji ropopochodnych w każdej z tych serii, jednocześnie stwierdzając, iż:

1. Czas napowietrzania próbki należy wydłużyć, aby potwierdzić tezę, że istnieje możliwość większego usunięcia substancji ropopochodnych z wody.
2. Wraz ze wzrostem dawki koagulantu w postaci siarczanu glinu, zmniejsza się efektywność usuwania substancji ropopochodnych.
3. Najbardziej efektywną dawką koagulantu w usuwaniu substancji ropopochodnych jest dawka 25 mg siarczanu glinu.

4. Na podstawie badań oraz danych literaturowych, stwierdzono, iż stosowanie dużych dawek koagulantu charakteryzuje się mniejszą efektywnością usuwania ropopochodnych, ponadto generowana jest większa ilość osadów po koagulacyjnych.

Praca napisana w ramach S/WBiIS/3/2014

Literatura

1. **Bućko J.:** *Oczyszczanie ścieków w rafinerii ropy naftowej w Jedliczu.* Inżynieria Ekologiczna. 2, 89–96 (2000).
2. **Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska Cz.:** *Wykorzystanie kompostów z odpadów komunalnych i sorbentów handlowych do degradacji zanieczyszczeń ropopochodnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 766–779 (2013).
3. **Demirci S., Erdogan B., Ozcimder R.:** *Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids.* Water Research. 12(11), 32, 3193–3207 (1998).
4. **Edzwald J.K., Tobiason J.E.:** *Enhanced coagulation: US Requirements and a broader view.* Water Science and Technology. 40(9), 63–70 (1999).
5. **Kalata J.:** *Proces koagulacji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych.* Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. 240, Rzeszów 2004.
6. **Piekutin J.:** *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 1905–1916 (2011).
7. **Piekutin, J., Skoczko I.:** *Use of stripping tower and reverse osmosis in removal of petroleum hydrocarbons from water.* Desalination and Water Treatment. 52(19–21), 3714–3718 (2014).
8. **Plaza G., Ulfing K., Worsztynowicz A., Malina G., Krzemińska B., Brigmon L.:** *Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons.* Environmental Technology. 26, 161–169 (2005).
9. **Santo C., Vitor J., Cidalia M., Bhatnagar A., Kumar E., Boaventura R.:** *Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant.* Chemical Engineering Journal. 183, 117–123 (2012).
10. **Skoczko I.:** *Analiza wybranych dopływów zanieczyszczających rzekę Biebrzę.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 6, 245–263 (2004).
11. **Steliga T.:** *Sposoby oczyszczania ścieków i wód złożowych z kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego.* Inżynieria Ekologiczna. 2, 14–22 (2000).

12. **Surygała J., Śliwka E.:** *Charakterystyka produktów naftowych w aspekcie oddziaływań środowiskowych*. Chemia i inżynieria ekologiczna. 6(2–3), 131–145 (1999).
13. **Chmiel A.:** *Wpływ biochemicznych przemian zanieczyszczeń na ich podatność na koagulację*. Praca doktorska, Politechnika Wroclawska 2009.

Application of Coagulation Process for Removal of Petroleum Hydrocarbons After Aeration

Abstract

Aeration is the preceding process in chemical coagulation and it is applied to cause separation of dispersed petroleum hydrocarbons from wastewater. Chemistry of this process is based on long-chain hydrocarbons molecules breakdown by introducing oxygen to dangling bonds of hydrocarbon chains resulting in a breakdown into smaller chains. Then, in coagulation process by means of an added chemical bonding agent smaller hydrocarbons are recombined into large aggregates that sediment or flotage. Chemical and physical properties diversity of these substances has forced the need to develop methods that in most possible and efficient will obviate or reduce pollution caused by petroleum products. In this study the aeration – coagulation system was examined in petroleum products disposal from water. In laboratory research average petroleum products removal efficiency amounted to 54.43%.

Słowa kluczowe:

napowietrzanie, koagulacja, woda, substancje ropopochodne

Keywords:

aeration, coagulation, water, petroleum hydrocarbons