

*słowa kluczowe: oczyszczanie wody, koagulacja objętościowa, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, HPLC*

Anna NOWACKA\*, Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA\*\*

## **USUWANIE WYBRANYCH WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH Z WODY W PROCESIE KOAGULACJI**

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zaliczane są do grupy mikrozanieczyszczeń organicznych pochodzenia antropogenicznego. Do źródeł tych związków w wodach powierzchniowych zaliczane są m. in.: spływy powierzchniowe oraz ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące usuwania wybranych 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych (naftalen, acenaften, fluoren, fenantren oraz antracen) z wody w procesie koagulacji objętościowej i sedymentacji. Do badań wytypowano pięć koagulantów glinowych: siarczan(VI)glinu oraz koagulanty wstępnie zhydrolizowane – PAX XL 19H, FLOKOR 1,2A, FLOKOR 1ASW/B oraz FLOKOR 105V. Do próbek wody pobranej po procesie ozonowania wstępnego (sezon jesienny) w wybranym zakładzie uzdatniania wody dozowano badane koagulanty w wyznaczonych wcześniej dawkach optymalnych (1,2; 1,8 mg Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>). Proces prowadzono przy optymalnych parametrach: szybkie mieszanie – 3 min, 200 obr/min, wolne mieszanie – 10 min, 30 obr/min, sedymentacja – 60 min. Największą efektywność uzyskano dla preparatu FLOKOR 1ASW/B. Stężenie naftalenu w wodzie po ozonowaniu wstępnym wynosiło 3,55 ng/dm<sup>3</sup>. W przypadku  $\Sigma$ 3-pierścieniowych WWA stężenie wynosiło 15,89 ng/dm<sup>3</sup>. Po procesie koagulacji w większości przypadków odnotowano wzrost stężenia naftalenu (poza preparatem PAX XL 19H). We wszystkich próbkach wody po badanym procesie technologicznym stężenie antracenu było poniżej granicy oznaczalności. Największą skuteczność w usuwaniu  $\Sigma$ 3-pierścieniowych WWA uzyskano po aplikacji preparatów PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B (ubytek odpowiednio o 56% i 49,3%).

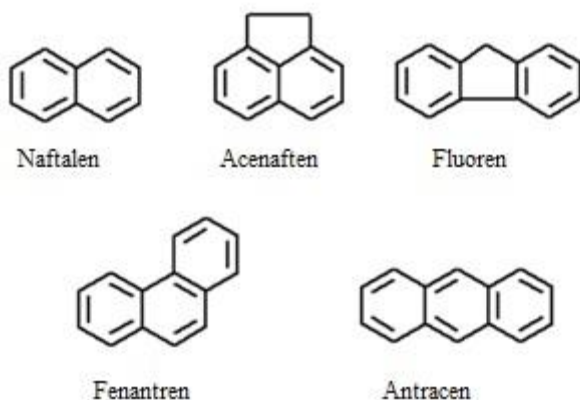
---

\* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa.

\*\* Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, ul. J.H. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

## 1. WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zalicza się do podstawowych zanieczyszczeń środowiska ze względu na ich właściwości toksyczne, mutagenne oraz kancerogenne [5, 6, 12, 17]. Obecnie w środowisku rozpoznanych jest ponad 300 różnych związków zaliczanych do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [20]. Najczęściej oznaczanych jest 16 związków z tej grupy [13]. Do antropogenicznych źródeł WWA w wodach powierzchniowych zaliczane są m. in.: spływy powierzchniowe, ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe, odcieki ze składowisk oraz opady atmosferyczne [10, 11, 16]. WWA są grupą związków chemicznych zawierającą dwa lub więcej skondensowanych pierścieni aromatycznych o różnym ułożeniu pierścieni benzenowych w cząsteczce. Struktury chemiczne wybranych małych cząsteczkowych węglowodorów aromatycznych przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wzory strukturalne wybranych 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Węglowodory aromatyczne występują w postaci cieczy lub ciał stałych [20]. WWA są przykładem związków słabo rozpuszczalnych w wodzie. Dobrze rozpuszczają się natomiast w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: benzen, heksan, cykloheksan, aceton [8]. Wykazują również stosunkowo wysokie temperatury wrzenia. WWA są mało reaktywne chemicznie. Ich reaktywność i polarność może się jednak zmieniać w zależności od rodzaju i obecności grup funkcyjnych [11]. WWA charakteryzują się zbliżonymi własnościami fizyczno-chemicznymi. Właściwości wybranych do badań 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [19]

Związek	Wzór sumaryczny	Liczba pierścieni	Masa cząsteczkowa [g/mol]	Rozpuszczalność w wodzie w 25°C [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]	logK <sub>OW</sub>
Naftalen	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2	128,17	31700	3,37
Acenaften	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	3	154,21	3900	4,33
Fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	3	166,20	1980	4,18
Fenantren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3	178,20	1290	4,57
Antracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3	178,20	73	4,54

Jednym z procesów stosowanych w oczyszczaniu wody do usuwania substancji wywołujących mętność i barwę oraz związków organicznych (do których należą również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) jest koagulacja. Jest to proces szeroko opisywany w literaturze zarówno polskiej, jak i światowej [2-4, 7, 18]. Koagulanty niezhydrolizowane (np. siarczan glinu) są coraz częściej wypierane przez koagulanty wstępnie zhydrolizowane. Uważa się, że wykazują one większą skuteczność w eliminowaniu związków powodujących barwę i mętność wody niż preparaty klasyczne [9,14,21]. Mimo coraz większego zainteresowania koagulantami wstępnie zhydrolizowanymi nie znaleziono w dostępnej literaturze informacji na temat skuteczności tych koagulantów w usuwaniu WWA z wody w procesie koagulacji.

Celem badań było określenie skuteczności wybranych koagulantów: siarcznanu(VI)glinu oraz preparatów glinowych wstępnie zhydrolizowanych w usuwaniu wybranych 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych (naftalenu – Nap, acenaftenu - Ace, fluorenu - Flu, fenantrenu – Phe oraz antracenu - Ant).

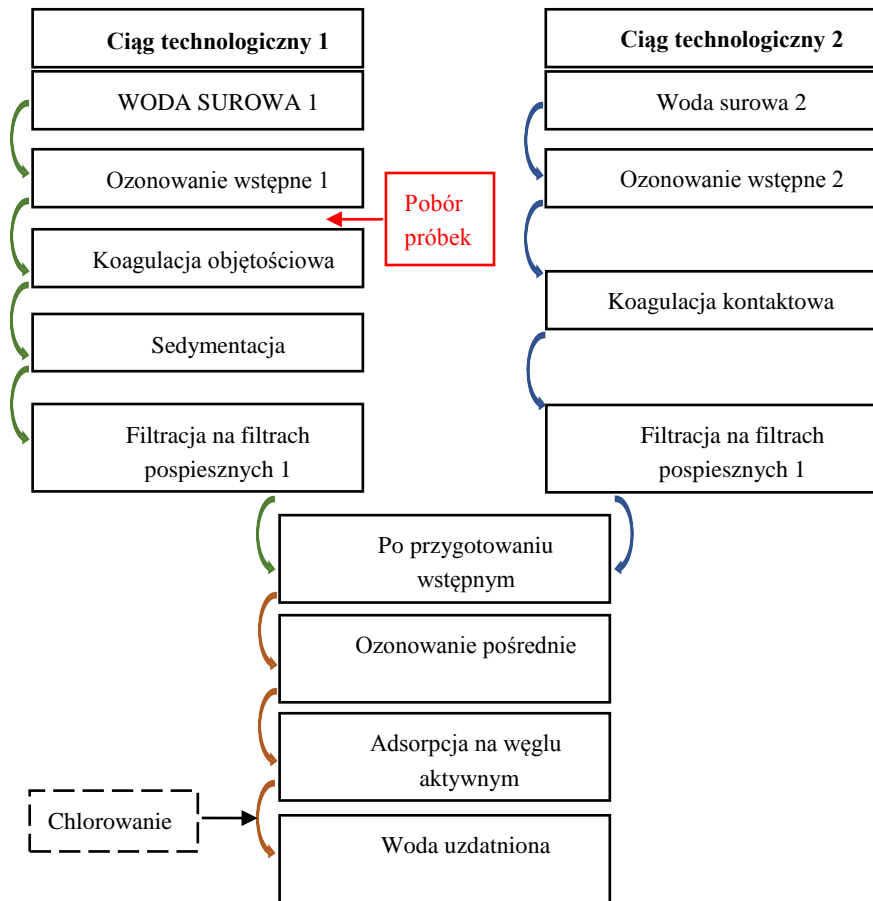
## 2. METODYKA BADAŃ

### 2.1. MATERIAŁY

Wodę do badań procesu koagulacji pobrano po procesie ozonowania wstępnego w wybranym zakładzie uzdatniania wody w województwie śląskim. Próbkę chwilową pobrano w sezonie jesiennym. W zakładzie pracują równoległe dwa ciągi technologiczne. Miejsce poboru próbek oraz schemat technologiczny zakładu zostały przedstawione na rys. 2.

Wskaźniki fizyczno-chemiczne wody pobranej z zakładu uzdatniania zestawiono w tabeli 2. Barwa rzeczywista nie przekraczała 5 mg Pt/dm<sup>3</sup>, a mętność wynosiła 5,95 NTU.

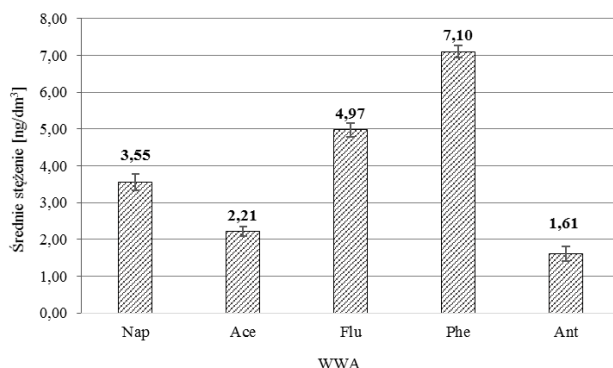
Zawartość wybranych 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodzie po ozonowaniu wstępnym przedstawiono na rys. 3. W wodzie przed koagulacją dominował fenantren (36,5%). Najniższe stężenie odnotowano dla antracenu.



Rys. 2. Miejsce poboru próbek wody oraz schemat technologiczny zakładu uzdatniania wody

Tabela 2. Wskaźniki fizyczno-chemiczne wody poddawanej koagulacji

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
pH	-	6,35
Zasadowość ogólna	mval/dm <sup>3</sup>	1,6
Barwa rzeczywista	mg Pt/dm <sup>3</sup>	5
Mętność	NTU	5,95
Absorbancja UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0,059
Glin	mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup>	0,083



Rys. 3. Średnie stężenia wybranych 2- i 3- pierścieniowych WWA w wodzie przed procesem koagulacji

Do badań wytypowano pięć koagulantów: siarczan(VI)glinu ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  w postaci stałej - ALK) oraz cztery koagulanty glinowe wstępnie zhydrolizowane (PAX XL 19H, FLOKOR 1,2A, FLOKOR 1ASW/B, FLOKOR 105V). ALK oraz PAX XL 19H zostały wyprodukowane przez firmę KEMIPOL Police, natomiast preparaty z grupy FLOKOR przez DEMPOL - EKO z Opola. Siarczan(VI)glinu jest powszechniej stosowanym preparatem w krajowych zakładach uzdatniania wody. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane coraz częściej jednak zastępują ten koagulant z uwagi m.in. na to, że pozwalają na zmniejszenie dawek stosowanych reagentów. Charakterystyka badanych koagulantów została przedstawiona w tabeli 3. Informacje o preparatach pochodzą z kart charakterystyk dostępnych u producentów.

Tabela 3. Charakterystyka stosowanych koagulantów

Parametr	Jednostka	ALK	PAX XL 19H	FLOKOR 1,2A	FLOKOR 1ASW/B	FLOKOR 105V
pH	-	3,4	3,5	4,2	3,9	3,5
Zasadowość	%	0,0	85,0	80,0	70,0	70,0
Al	% wag	9,1	12,5	11,0	8,0	6,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	% wag	17,2	23,6	20,79	15,12	12,28
Cl	% wag	0,0	8,5	7,0	5,2	4,5
Gęstość w 20°C	g/cm <sup>3</sup>	1,58	1,34	1,28	1,12	1,10
Moduł masowy Al/Cl	-	-	1,47	1,57	1,54	1,44

## 2.2. BADANIA TECHNOLOGICZNE

Badania prowadzono z wykorzystaniem koagulatora laboratoryjnego. Do próbek wody o objętości 2 dm<sup>3</sup> wprowadzono koagulanty w postaci roztworów o stężeniu 1% w dawkach optymalnych – wyznaczonych w trakcie wcześniejszych badań. Proces prowadzono przy optymalnych parametrach procesowych także wyznaczonych we

wcześniejszych badaniach własnych. Szybkie mieszanie odbywało się przez 3 minuty (200 obrotów/min.), a wolne - przez 10 minut (30 obrotów/min.). Próbkę wody odstawiono następnie na 60 minut do sedimentacji, po czym zdekantowano ( $1,2 \text{ dm}^3$ ) i poddano analizie.

W celu dokonania analizy wstępnej oznaczono takie wskaźniki jakości wody, jak: pH, zasadowość ogólna, barwa rzeczywista, mętność, absorbancja  $UV_{254}$  (po filtracji przez filtr membranowy) oraz stężenie glinu. W próbkach wody przed i po procesie koagulacji objętościowej oznaczono również wybrane wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, co było głównym celem badań autorów. Oznaczono stężenie 2 i 3-pierścieniowych WWA.

Optymalne dawki stosowanych koagulantów wynosiły:

- dla siarczanu(VI)glinu –  $1,8 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$ ,
- dla koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych –  $1,2 \text{ mg Al}^{3+}/\text{dm}^3$ .

Wszystkie testy koagulacji wykonano w temperaturze pokojowej, bez korekty pH (wyniki wcześniejszych badań wykazały, że korekta pH do wartości 5,50 oraz 7,50 nie wpływa na poprawę skuteczności procesu).

### 2.3. METODYKA ANALITYCZNA

Fizyko-chemiczne wskaźniki jakości wody oznaczono następującymi metodami: pH – metodą potencjometryczną, zasadowość ogólna – metodą miareczkową, mętność - metodą nefelometryczną przy użyciu mętnościomierza. Barwę rzeczywistą wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 7887:2012E. Wykorzystano spektrofotometr M501 firmy Camspec LTD. Pomiar wykonywano w kuwetach kwarcowych o długości drogi optycznej 50 mm. Wartość absorbancji  $UV_{254}$  oznaczono według metody U.S. EPA, po uprzednim przefiltrowaniu próbki przez filtr membranowy o średnicy porów  $0,45 \mu\text{m}$  [15]. Do pomiaru zastosowano kувety kwarcowe o długości drogi optycznej 10 mm. Stężenie glinu wyznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Wykorzystano spektrometr emisji atomowej Optima 8000 firmy Perkin Elmer.

Stężenie wybranych małowcząsteczkowych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oznaczono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorymetryczną (HPLC-FTD). Do badań pobierano 500 ml wody przed i po procesie koagulacji (z wykorzystaniem różnych koagulantów). Do próby dodawano  $87,5 \text{ cm}^3$  2-propanolu ( $17,5 \text{ cm}^3$  na 100 ml próbki). Do wyizolowania analitów z ekstraktów od jednocześnie wyekstrahowanych pozostałych substancji organicznych wykorzystywano kolumnę ekstrakcyjną (C18 oktadecyl) zamontowaną na aparacie SPE. Przez kolumnę przepuszczano  $6 \text{ cm}^3$  heksanu. Następnie suszono w próżni przez 2 minuty. Przed wprowadzeniem ekstraktów kolumnę kondycjonowano metanolem ( $6 \text{ cm}^3$ ), a następnie wodą do HPLC ( $6 \text{ cm}^3$ ). Próbkę badaną przepuszczano przez kolumnę zachowując podciśnienie i prędkość aspiracji 10 ml/min. Następnie próbkę

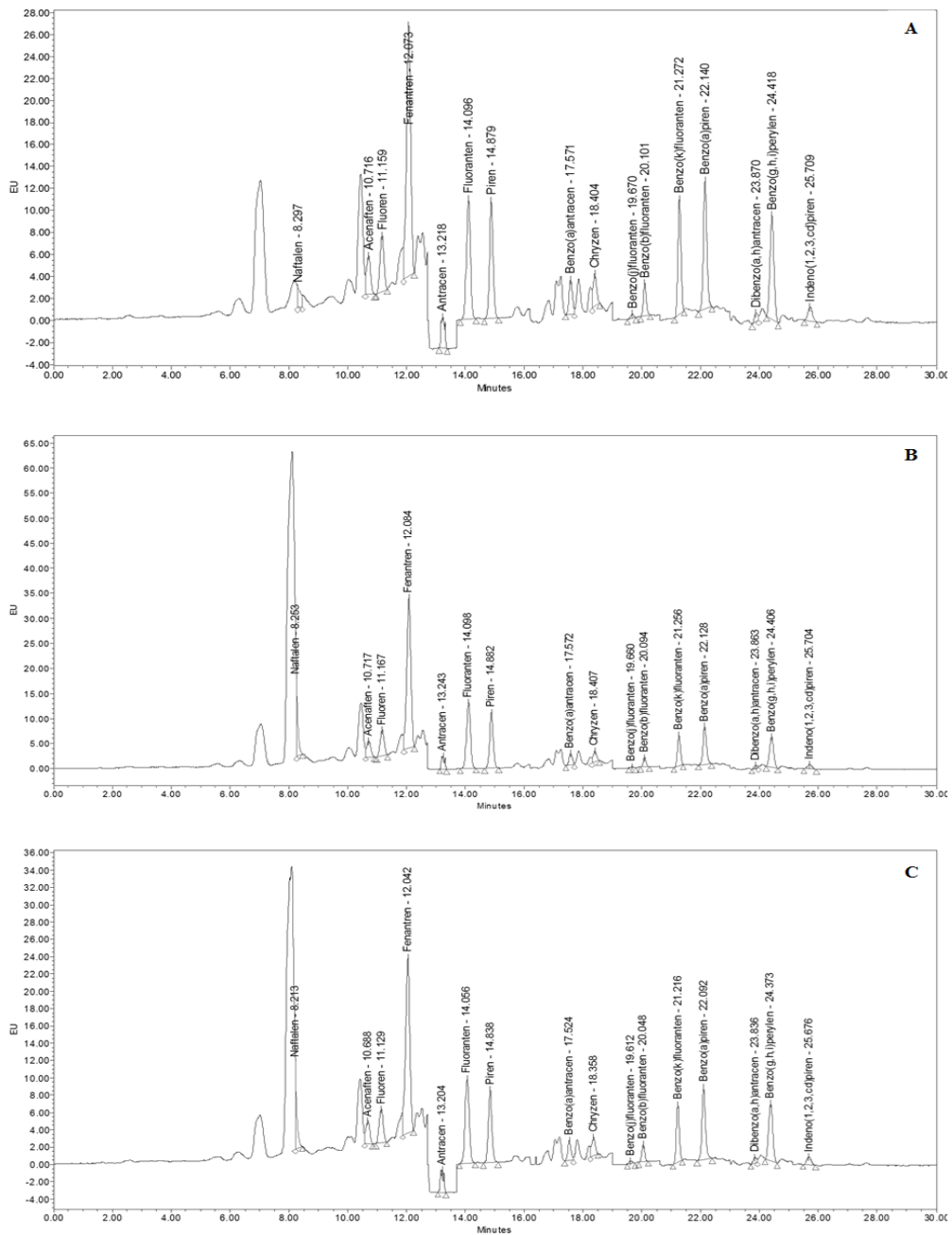
suszono próżniowo przez 30 minut i wmywano WWA za pomocą heksanu ( $3 \times 1 \text{ cm}^3$ ). Otrzymany eluat łagodnie odparowano do sucha w strumieniu azotu, a następnie dodano do próbki acetonitrylu w ilości  $1 \text{ cm}^3$ . Tak przygotowaną próbę poddano analizie HPLC. Oznaczenia wykonano na chromatografie cieczowym (Waters Alliance 2695 z kolumną Supelcosil LC-PAH  $15 \text{ cm} \times 4,6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ ). Oznaczenia WWA wykonano w dwóch powtórzeniach.

W celu zweryfikowania przyjętej procedury wyznaczono wartości odzysków dla małocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych. W tym celu do próbki wody destylowanej wprowadzono mieszaninę standardową 16 WWA Restek PAHs MIX i przeprowadzono oznaczenie ilościowo-jakościowe WWA zgodnie z opisaną wyżej procedurą. Odzysk wahał się w zakresie od 42,2% (naftalen) do 192,1% (fenantren). Warto dodać, że w obliczeniach stężenia uwzględniono wartości odzysków.

Tabela 4. Odzysk wybranych WWA z próbek wody

Związek	Odzysk, %
Naftalen	42,2
Acenaften	65,7
Fluoren	93,3
Fenantren	192,1
Antracen	67,3

Przykładowe chromatogramy uzyskane dla próbek wody przed koagulacją (po ozonowaniu wstępnym) i po procesie koagulacji siarczanem(VI)glinu oraz preparatem FLOKOR 105V przedstawiono na rys. 4 (A-C).



Rys. 4. Przykładowe chromatogramy dla próbek wody: przed koagulacją - A, po koagulacji siarczanem(VI)glinu - B, FLOKOREM 105V - C



### 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA WYNIKÓW

#### 3.1. ZMIANY WARTOŚCI WYBRANYCH WSKAŹNIKÓW JAKOŚCI WODY PODCZAS PROCESU KOAGULACJI

Wyniki analiz wskaźników fizyczno-chemicznych po koagulacji przedstawiono w tabeli 5. Po procesie z wykorzystaniem wszystkich badanych koagulantów (przy optymalnych dawkach oraz optymalnych parametrach prowadzenia procesu) odnotowano wzrost wartości pH w porównaniu do wody po ozonowaniu wstępnym. Najniższe pH uzyskano w próbkach wody po zastosowaniu siarczanu(VI)glinu. Wartość pH w wodzie po procesie z zastosowaniem koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych wynosiła od 7,18 do 7,28. Dla tych preparatów zaobserwowano niższe zużycie zasadowości wody niż w przypadku koagulantu klasycznego. Dla wszystkich stosowanych koagulantów uzyskano porównywalne efekty w usuwaniu substancji wywołujących barwę rzeczywistą wody.

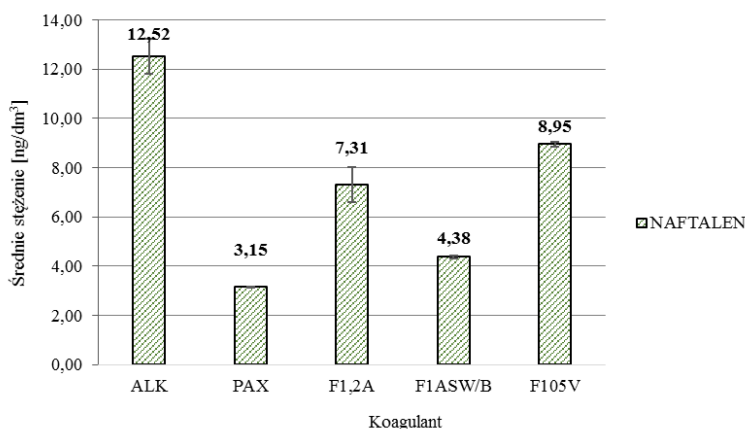
Tabela 5. Charakterystyka jakości wody po procesie koagulacji

Wskaźnik	Jednostka	Wartości wskaźników po koagulacji				
		ALK	PAX XL 19H	FLOKOR 1,2A	FLOKOR 1ASW/B	FLOKOR 105V
pH	-	7,12	7,19	7,23	7,28	7,18
Zasadowość ogólna	mval/dm <sup>3</sup>	1,4	1,6	1,5	1,6	1,5
Barwa rzeczywista	mg Pt/dm <sup>3</sup>	1	1	1	1	1
Mętność	NTU	2,41	2,77	2,65	1,95	2,10
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0,048	0,052	0,050	0,043	0,046
Glin	mg Al <sup>3+</sup> /dm <sup>3</sup>	0,379	0,477	0,441	0,438	0,431

Stopień usunięcia substancji wpływających na mętność wody wahał się w granicach od 53,4 do 67,2%. Największą efektywność uzyskano dla preparatów z grupy FLOKOR: 1ASW/B oraz 105V. Również najlepsze efekty w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych wyrażonych wskaźnikiem UV<sub>254</sub> otrzymano po zastosowaniu tych dwóch koagulantów. Stężenie glinu w wodzie po procesie koagulacji jedynie w przypadku aplikacji siarczanu(VI)glinu nie przekroczyło wartości 0,380 mg Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup>. Dla pozostałych koagulantów było w zakresie od 0,431 (FLOKOR 105V) do 0,477 mg Al<sup>3+</sup>/dm<sup>3</sup> (PAX XL 19H). Na podstawie analizy wybranych wskaźników jakości wody, oznaczonych po procesie koagulacji objętościowej i sedymentacji, stwierdzono największą efektywność procesu po zastosowaniu FLOKORU 1ASW/B w porównaniu do pozostałych czterech koagulantów.

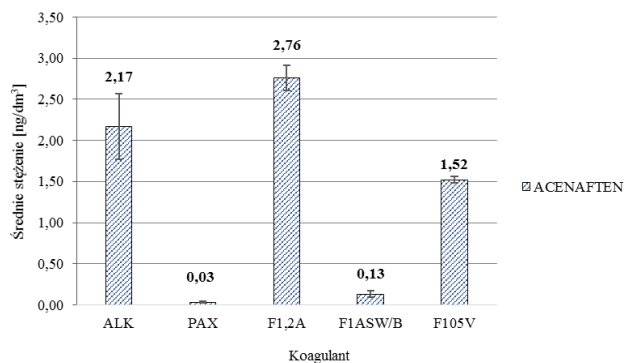
### 3.2. ZMIANY STĘŻENIA 2 I 3-PIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH PO PROCESIE KOAGULACJI

Zmiany stężenia 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych po koagulacji z zastosowaniem optymalnych dawek siarczanu(VI)glinu oraz koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych i przy optymalnych parametrach technologicznych procesu zostały przedstawione na rys. 5-8. W próbkach wody po koagulacji siarczanem(VI)glinu odnotowano nieznaczny ubytek stężenia acenaftenu (1,8%). Stężenie antracenu było poniżej granicy oznaczalności. Dla pozostałych dwóch węglowodorów 3-pierścieniowych odnotowano wzrost stężenia w zakresie 15,1-16,0%.

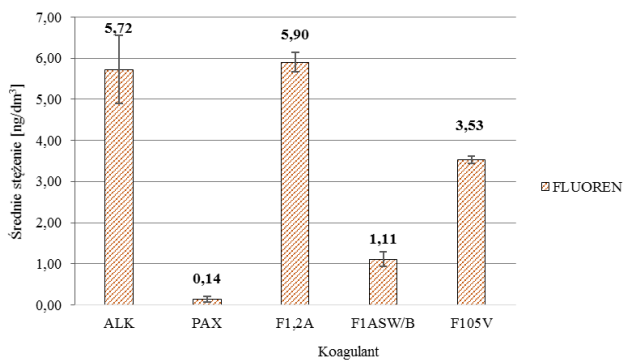


Rys. 5. Średnie stężenie naftalenu po koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów

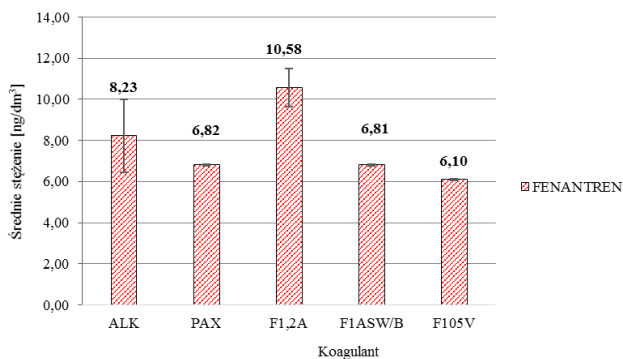
Najniższe stężenie naftalenu zaobserwowano po aplikacji PAX XL 19H (3,15 ng/dm<sup>3</sup>). Największą efektywność w usuwaniu acenaftenu z wody otrzymano po zastosowaniu PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B (odpowiednio 98,6 i 94,3%). Po koagulacji preparatem FLOKOR 105V stężenie acenaftenu było o 31,3% niższe niż przed procesem. Również w przypadku fluorenu najlepsze efekty uzyskano po aplikacji PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B (odpowiednio 97,2 i 77,6%). Najniższy stopień usunięcia spośród analizowanych WWA otrzymano dla fenantrenu, gdyż nie przekroczył 15%. Podobnie, jak w przypadku siarczanu(VI)glinu, również po zastosowaniu koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych, stężenie antracenu w wodzie było poniżej granicy oznaczalności.



Rys. 6. Średnie stężenie acenaftenu po koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów

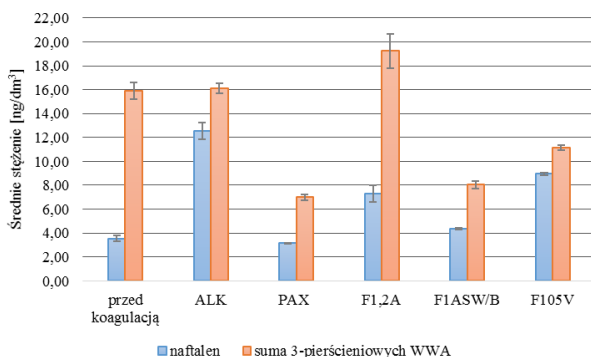


Rys. 7. Średnie stężenie fluorenu po koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów



Rys. 8. Średnie stężenie fenantrenu po koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów

Zastosowanie preparatu FLOKOR 1,2A nie przyniosło spodziewanych efektów w usuwaniu małowcząsteczkowych węglowodorów aromatycznych. Odnotowano wzrost stężenia wszystkich analizowanych WWA po procesie koagulacji. Być może dawka optymalna wyznaczona na podstawie wartości wskaźników barwy rzeczywistej, mętności oraz absorbancji  $UV_{254}$  nie była dawką odpowiednią do usunięcia analizowanych WWA. Konieczne będzie przeprowadzenie dodatkowych badań przy innych dawkach w celu określenia przydatności tego koagulantu w usuwaniu 2 i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych.



Rys. 9. Średnie stężenia naftalenu oraz  $\Sigma$ 3-pierścieniowych WWA przed i po procesie koagulacji z wykorzystaniem badanych koagulantów

W przypadku naftalenu jedynie po zastosowaniu preparatu PAX XL 19H odnotowano nieznaczny ubytek (o 11,3%) tego związku po procesie koagulacji i sedymentacji. Dla pozostałych koagulantów glinowych (zarówno zhydrolizowanych, jak i niezhydrolizowanego) zaobserwowano wzrost stężenia. Może to być związane z najwyższą, wynoszącą 31,7 mg/dm<sup>3</sup>, rozpuszczalnością naftalenu w wodzie oraz współczynnikiem podziału oktanol/woda równym 3,37 - świadczy to o małej zdolności do sorbowania naftalenu na powierzchni kłaczków. Najlepsze efekty w usuwaniu  $\Sigma$ 3-pierścieniowych WWA z wody uzyskano po zastosowaniu preparatów PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B (ubytek odpowiednio o 56% i 49,3%). Po aplikacji siarczanu(VI)glinu i FLOKOR 1,2A nie otrzymano obniżenia stężenia  $\Sigma$ 3-pierścieniowych WWA (rys. 9).

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań w przyjętych warunkach doświadczenia można sformułować następujące wnioski:

- największą skuteczność w usuwaniu wybranych 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych uzyskano po aplikacji preparatów PAX XL 19H oraz FLOKOR 1ASW/B, o czym świadczą: ubytek stężenia acenaftenu odpowiednio o 98,6 i 94,3% oraz obniżenie zawartości fluorenu o 97,2 i 77,6%,
- po zastosowaniu preparatu PAX XL 19H odnotowano nieznaczny ubytek (o 11,3%) naftalenu po procesie koagulacji i sedymentacji,
- wybrane koagulanty glinowe wstępnie zhydrolizowane wykazują większą skuteczność w usuwaniu z wody 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych, przy jednoczesnym zmniejszeniu stosowanych dawek, w porównaniu do klasycznego, niezhydrolizowanego siarczanu(VI)glinu,
- analiza ogólnych wskaźników jakości wody wskazuje na najwyższą efektywność procesu koagulacji po zastosowaniu koagulantu FLOKOR 1ASW/B (najmniejsze zużycie zasadowości wody, obniżenie mętności o 67,2%, najniższa zawartość związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem absorbancji  $UV_{254}$ ).

Pracę zrealizowano w ramach BS/MN-402-304/12

#### LITERATURA

- [1] BIŁYK A., KABSCH-KORBUTOWICZ M., *Przemiany naftalenu, acenaftyleny i antracenu w procesie utleniania chlorem*, Ochrona Środowiska, 1994, Vol. 2, No. 53, 3–5.
- [2] CHENGA W.P., CHI F.H., *A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method*, Water Research, 2002, Vol. 36, No. 18, 45833–4591.
- [3] DUAN J., GREGORY J., *Coagulation by hydrolysing metal salts*, Advances In Colloid and Interface Science, 2003, Vol. 100-102, 475–502.
- [4] GUMIŃSKA J., KŁOS M., *Doświadczenia z eksploatacji układu dwustopniowej koagulacji podczas oczyszczania wody zanieczyszczonej naturalną materią organiczną*, Technologia wody, 2011, No. 3, 52–55.
- [5] KABZIŃSKI A.K.M., CYRAN J., JUSZCZAK R., *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water (including drinking water) of Łódź*, Polish Journal of Environmental Studies, 2002, Vol. 11, No. 6, 695-706.
- [6] KANCHANAMAYOON W., TATRAHUN N., *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by solid phase extraction and gas chromatography*, World J. Chem., 2008, Vol. 3, No. 2, 51–54.
- [7] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa 2009.
- [8] KUBIAK M.S., *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i żywności*, Problemy Higieny i Epidemiologii, 2013, Vol. 94, No. 1, 37–40.

- [9] LOUA I., GONG S. HUANG X., LIU Y., *Coagulation optimization for low temperature and low turbidity source water using combined coagulants: a case study*, Desalination and Water Treatment, 2012, Vol. 46, 107–114.
- [10] MAITERA O.N., OGUGBUAJA V.O., BARMINAS J.T., *An assessment of the organic pollution indicator levels of river Benue in Adamawa state, Nigeria*, Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2010, Vol. 2, No. 7, 110–116.
- [11] MIELCZAREK K., BOHDZIEWICZ J., KWARCIAK-KOZŁOWSKA A., *Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym łączącym proces koagulacji z ciśnieniowymi technikami membranowymi*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2011, Tom 13, 1965–1984.
- [12] NOWACKA A., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in water during preparation processes*, Polycyclic Aromatic Compounds, 2013, Vol. 33, No. 5, 430–450.
- [13] PEREZ S., GUILLAMON M., BARCELO D., *Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment*, Journal of Chromatography, 2001, Vol. 938, No. 1-2, 57–65.
- [14] PERNITSKY D., EDZWALD J., *Selection of alum and polyaluminum coagulants: Principles and applications*, Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 2006, Vol. 55, No. 2, 121–141.
- [15] POTER B.B., *Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water*, USEPA 2005.
- [16] SKUPIŃSKA K., MISIEWICZ I., KASPRZYCKA-GUTTMAN T., *Polycyclic aromatic hydrocarbons: physicochemical properties, environmental appearance and impact on living organisms*, Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research, 2004, Vol. 61, No. 3, 233–240.
- [17] STEIN E.D., TIEFENTHALER L.L., SCHIFF K., *Watershed-based sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban storm water*, Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, Vol. 25, No. 2, 373–385.
- [18] ŚWIDERSKA R., ANIELAK A.M., *Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2004, Tom 6, 139–158.
- [19] WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*, Monografie 126, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [20] WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2013.
- [21] ZIMOCZ I., KOTLARCZYK B., SOŁTYSIK A., *Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych do intensyfikacji oczyszczania wody w wodociągu Czaniec*, Ochrona Środowiska, 2007, Vol. 29, No. 3, 45–49.

#### REMOVAL OF SELECTED POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM WATER IN COAGULATION PROCESS

Polycyclic aromatic hydrocarbons are classified as group of organic micro-pollutants of anthropogenic origin. The paper presents results of research on the removal of selected 2 and 3-ring aromatic hydrocarbons (naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene and anthracene) from water in the volumetric coagulation and sedimentation process. Five coagulants such as: aluminum(VI)sulfate and pre-hydrolyzed coagulants - PAX XL 19H, FLOKOR 1.2 A, FLOKOR 1ASW/B and FLOKOR 105V were chosen to analyses. Water samples subjected to coagulation were collected from selected water treatment plant after the pre-ozonation process. Research have been conducted in the autumn season. Tested coagulants were dosed at optimal doses (1.2; 1.8 mg Al<sup>3+</sup>/L). Process was carried out at optimum parameters:

rapid-mixing - 3 min at the rotational speed of 200 rpm, slow mixing - 10 min at 30 rpm, sedimentation - 60 min. The concentration of naphthalene in water after pre-ozonation amounted to 3.55 ng/L. In the case of  $\Sigma$  3-ring PAHs concentration was at the level of 15.89 ng/L. Only after application of the PAX XL 19H there was no increase in the concentration of naphthalene. Anthracene concentration after the coagulation process was below the quantification limit in all examined water samples. The highest efficiency in the removal of  $\Sigma$  3-ring PAHs were obtained after the application of PAX XL 19H and FLOKOR 1ASW/B (reduction by 56% and 49.3%, respectively).