

*utlenienie, H₂O₂, GC-MS, ścieki koksownicze,
katalizator platynowy, katalizator kobaltowy,
wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne*

Agnieszka TUREK, Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA*

USUWANIE 3-PIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH W PROCESIE KATALITYCZNEGO UTLENIANIA

Celem badań było określenie skuteczności usuwania wybranych WWA (acenaftylen - Acyl, acenaftenu - Ac, fluorenu - Flu, fenantrenu - Fen, antracenu - Antr, fluorantenu - Fl) ze ścieków koksowniczych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru w obecności katalizatorów kobaltowego i platynowego. Ponadto podczas procesu utleniania kontrolowano zmiany wartości ogólnych wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT, OWO i azotu ogólnego. Badania technologiczne polegały na wprowadzeniu do litra próbek ścieków koksowniczych 7,4 cm³ i 14,8 cm³ 30% roztworu ditlenku diwodoru oraz odpowiedniego katalizatora platynowego i kobaltowego. Zawartość WWA określono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym. Sumaryczne stężenie pięciu WWA w ściekach koksowniczych przed procesem utleniania wynosiło 14,8 µg/dm³. Największą 63%-ową skuteczność usuwania WWA (dla sumy stężeń) uzyskano przy zastosowaniu ditlenku diwodoru w ilości 14,8 cm³ na litr ścieków i w obecności katalizatora kobaltowego.

1. WSTĘP

Wykazano w badaniach i opisano w literaturze, że ścieki pochodzące z przeróbki paliw (koksownicze, petrochemiczne) są najbardziej obciążone zanieczyszczeniami organicznymi [1, 17] Obecność WWA w ściekach koksowniczych potwierdzają doniesienia literaturowe i badania własne [11, 12, 13, 15]. Ścieki koksownicze nawet w wysokim stopniu oczyszczone nadal zawierają WWA. Proponuje się zaawansowane metody utleniania zanieczyszczeń organicznych - AOP (Advanced Oxidation Process), polegające na wytworzeniu rodnika hydroksylowego, który pozwala na utlenienie związków organicznych do CO₂ i H₂O. Najczęściej stosowanymi czynnikami

* Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa, e-mail: agnieszkaturek2@interia.pl, mwm@is.pcz.czyst.pl

sprzyjającymi tworzeniu rodników hydroksylovych są ditlenek diwodoru, mangan(VII)potasu, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki lub łącznym działaniu reagenta chemicznego z naświetlaniem lub nadźwiękawianiem. Procesy te często prowadzi się w obecności katalizatorów, np. tytanowego TiO_2 [2, 4, 14].

Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie zawsze są skuteczne i efektywne, szczególnie w przypadku usuwania z nich związków trudno biodegradowalnych (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, fenoli i ich pochodnych, pestycydów). Zaawansowane metody utleniania stosuje się w celu zwiększenia efektywności usuwania trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych. Znanych jest obecnie cały szereg utleniaczy stosowanych w procesach pogłębionego utlenienia, które generują rodniki hydroksylovowe. Wykazują one szereg zalet umożliwiając obniżenie dawki podstawowego utleniacza, ilość toksycznych produktów ubocznych, utlenienie związków organicznych i substancji zawartych w wodzie i ściekach, prowadząc do ich pełnej mineralizacji. Ważny jest dobór nie tylko odpowiedniego utleniacza, lecz także i katalizatora do zanieczyszczeń obecnych w ścieków.

Metody zaawansowanego utleniania wydają się obiecującą metodą pozwalającą na doczyszczanie ścieków po biologicznym oczyszczeniu. Zarówno w kraju, jak i na świecie prowadzone są eksperymenty zmierzające do poznania mechanizmów przemian i usuwania WWA ze ścieków przemysłowych [3, 8, 10]. Uważa się, że utlenianie tych związków obecnych w ściekach z wykorzystaniem ditlenku diwodoru w obecności katalizatora pozwoli na podniesienie efektywności i skrócenie czasu trwania procesu usunięcia WWA. Konieczny jest jednak dobór odpowiednich parametrów procesu.

Celem badań było określenie skuteczności usuwania wybranych WWA (acenaftylenu - Acyl, acenaftenu - Ac, fluorenu - Flu, fenantrenu - Fen, antracenu - Antr, fluorantenu - Fl) ze ścieków koksowniczych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru w obecności katalizatorów kobaltowego lub platynowego. Ponadto podczas procesu utleniania kontrolowano zmiany wartości ogólnych wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT, OWO i azotu ogólnego.

2. METODYKA BADAŃ

Odczynniki:

- mieszanina wzorcowa 16 WWA (wyprodukowany przez Ultra Scientific);
- 30% roztwór ditlenku diwodoru CZDA (POCH, Polska);
- tlenek kobaltu (II, III), czarny (POCH, Polska);
- katalizator platynowy (5/64 alumina Ball Schimadzu Corporation).

Rozpuszczalniki:

- metanol, czystości do HPLC, CH₃OH - czystość 99,9% (POCH, Polska);
- dichlorometan, czysty do HPLC, CH₂Cl₂ - czystości 99,8% (POCH, Polska);
- cykloheksan, czysty do HPLC, C₆H₁₂ - czystości 99,5% (POCH, Polska).

Kolumnach wypełnionych żelalem krzemionkowym (J.T. Baker).

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych, które odprowadzane są z zakładowej biologicznej oczyszczalni. W skład czyszczalni 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.

W ściekach pobranych z oczyszczalni zakładowej oznaczono stężenie wybranych WWA (acenaftylen, acenaftenu, fluorenu, antracenu, fenantrenu) uznając je jako początkowe. Związki te mają od 12 do 14 atomów węgla w cząsteczce. Wśród nich antraceni i fluoranteny są zbudowane z trzech pierścieni benzenowych, natomiast acenaftylen, antraceni i fluoreny posiadają dwa pierścienie benzenowe i jeden cyklopentanowy. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości tych węglowodorów.

Tabela 1. Charakterystyka badanych WWA

Nazwa	Skrót	Wzór sumaryczny	Masa cząsteczkowa [u]	Liczba			Rozpuszczalność w wodzie [mg/dm ³]
				pierścieni	pierścieni benzenowych	elektronów π	
Acenaftylen	Acyl	C ₁₂ H ₈	152,21	3	2	12	3,93
Acenaftenu	Ac	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3	2	10	3,90
Fluorenu	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166,21	3	2	12	1,98
Antracenu	Antr	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3	14	0,073
Fenantrenu	Fen	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3	14	1,29

Badania technologiczne polegały na wprowadzeniu do ścieków ditlenku diwodoru w postaci roztworu oraz odpowiedniej ilości katalizatora kobaltowego lub platynowego. Dawkę utleniacza obliczono na podstawie wartości ChZT w ściekach pobranych z oczyszczalni (odpływających z biologicznej oczyszczalni). W pierwszej serii badań do objętości 1 litra ścieków koksowniczych dodano 7,4 cm³ i 14,8 cm³ ditlenku diwodoru (30% roztwór) oraz katalizator kobaltowy w ilości 2 g. W drugiej serii badań proces prowadzono przy zachowaniu tych samych dawek utleniacza lecz z dodatkiem katalizatora platynowego. Ścieki mieszano 30 minut ze stałą amplitudą na mieszadle magnetycznym i odstawiono na 12 godzin. Następnie ponownie oznaczono WWA oraz powtórzono analizy wskaźników fizyczno-chemicznych w ściekach.

2.1. METODYKA ANALITYCZNA OZNACZANIA 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: metanol, cykloheksan, dichlorometan w stosunku objętościowym 20:5:1. Następnie wytrząsano przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Ekstrakty oddzielono od ścieków poprzez odwirowanie. Następnie ekstrakty oczyszczano w warunkach próżniowych (SPE) na kolumnkach wypełnionych żelazem krzemionkowym (kondycjonowanie wypełnienia prowadzono mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu v/v 1:5 trzykrotnie w ilości 3 cm³). Otrzymane ekstrakty zatężono do objętości 1 ml w strumieniu azotu. Końcowym etapem było oznaczenie ilościowe i jakościowe, które prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym (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 zastrzyku wynosiła 1 μl, split 1:5. Początkowa temperatura pieca 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 wzorzec zewnętrzny 16 WWA o stężeniu 200 ng/ml. 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 wynosi 4,303 [16].

3. WYNIKI BADAŃ I DYDKUSJA

3.1. ZMIANY WARTOŚCI WSKAŹNIKÓW FIZYKO-CHEMICZNYCH PODCZAS BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH

W odniesieniu do wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT i OWO przed i po procesie utleniania należy uwzględnić wpływ resztkowego ditlenku diwodoru. Doniesienia literaturowe [6, 7, 9] wskazują, że przy zastosowaniu ditlenku diwodoru do usuwania związków organicznych ze ścieków, odnotowuje się wahania wartości ChZT w tym także wzrost wartości tego wskaźnika. Dlatego wartość ChZT

została przeliczona ponownie z uwzględnieniem tej poprawki. Wyniki analiz wskaźników fizyczno-chemicznych przed i po procesie utleniania przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka ścieków koksowniczych przed i po procesie utleniania

Wskaźniki	Jednostka	przed utlenieniem	Wartości wskaźników			
			po utlenieniu w obecności katalizatora			
			kobaltowego		platynowego	
			Ilość 30% ditlenku diwodoru [cm ³]			
			7,4	14,8	7,4	14,8
OWO	mg C/dm ³	185	138	181	178	186
ChZT	mg O ₂ /dm ³	1242	902	1124	1039	1147
Azot ogólny	mg/dm ³	889	927	929	915	902
Azot amonowy	mg/dm ³	685	726	618	660	660
Azot azotynowy	mg/dm ³	0,038	0,04	0,052	0,041	0,054
Azot azotanowy	mg/dm ³	3,5	2,9	3,1	3,4	2,8

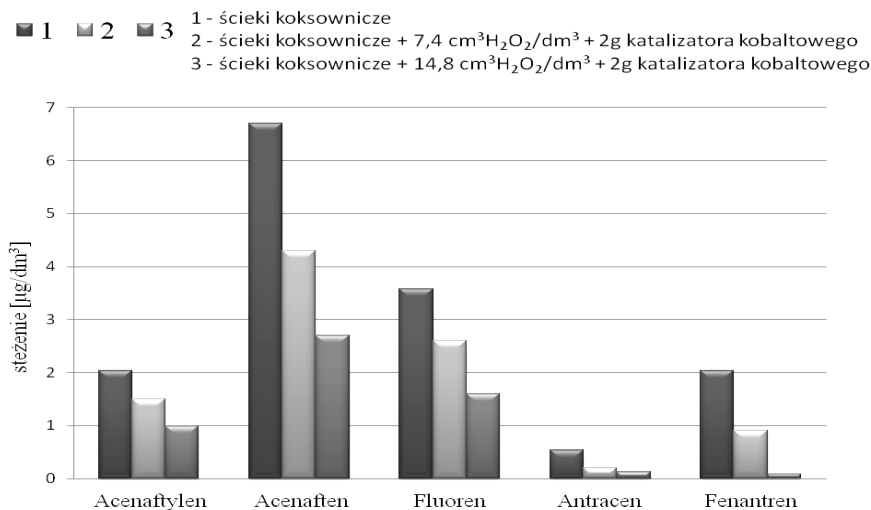
Badania wstępne ścieków koksowniczych wykazały, że zawartość zanieczyszczeń organicznych wyrażana wskaźnikiem ChZT wynosiła 1242 mg O₂/dm³. Zawartość ogólnego węgla organicznego była na poziomie 185 mg/dm³. Z badań tych wynika, że ścieki oczyszczone nie spełniały warunków określonych w prawodawstwie polskim i nie mogły być odprowadzane do odbiornika powierzchniowego [5]. W odniesieniu do wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT i OWO przed i po procesie utleniania, można stwierdzić, że uległy niewielkim zmianom. Po procesie utleniania wartość ChZT była mniejsza od 7,6% do 27%, w odniesieniu do początkowej. Natomiast wartość OWO ulegała niewielkim wahaniom na poziomie wartości oznaczonej jako początkowa w ściekach pobranych z odpływu oczyszczalni.

3.2. ZMIANY STĘŻENIA WYBRANYCH WWA

Początkowe stężenie pięciu badanych WWA w ściekach koksowniczych pobranych z oczyszczalni zakładowej (przed procesem utleniania) wynosiło 14,8 µg/dm³. Najwięcej było acenaftenu, który stanowił 45% sumarycznej zawartości, a najmniej antracenu (3%). Stężenie fluorenu przed procesem utleniania wynosiło 3,6 µg/dm³, stanowiąc 24% sumy pięciu węglowodorów. Zawartość acenaftyleny oraz fenantreny przed procesem utleniania wynosiła 14% każdego z nich.

W pierwszym etapie badano wpływ katalizatora kobaltowego przy odpowiednio dobranych dawkach ditlenku diwodoru na stopień utlenienia wybranych węglowodorów aromatycznych. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężeń WWA w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania z zastosowaniem katalizatora kobaltowego i dwóch dawek utleniacza. Początkowe stężenie acenaftyleny w ściekach koksowniczych wynosiło 2,0 µg/dm³. Przy użyciu 30% ditlenku diwodoru w ilości 7,4 cm³/dm³ ścieków stopień usunięcia wynosił 26% a końcowe stężenie - 1,5 µg/dm³. Przy zwięks-

szanej dawce utleniacza dwukrotnie, uzyskano prawie 2-krotnie większy ubytek acenaftylenu, a końcowe stężenie nie przekraczało $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenie acenaftenu w ściekach pobranych z zakładu (przed utlenieniem) wynosiło $6,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a zastosowanie utleniacza przy dawce $7,4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ uzyskano 36% usunięcie. Zwiększenie dawki utleniacza spowodowało 60% redukcję acenaftenu, a końcowe stężenie było na poziomie $2,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Także w przypadku fluorenu korzystniejsze okazało się zastosowanie zwiększonej ilości ditlenku diwodoru, kiedy uzyskano 55% redukcję rozpatrywanego związku. Największą efektywność odnotowano dla antracenu (76%) uzyskując końcowe stężenie $0,13 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stopień usunięcia fenantrenu wyniósł od 56% do 69%, a końcowe stężenia wynosiły odpowiednio: $0,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $0,08 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Rozpatrując sumę 5 WWA 63%-owy ubytek uzyskano dla większej dawki utleniacza. Dla poszczególnych węglowodorów najkorzystniejsza także okazała się zwiększona dawka ditlenku diwodoru wynosząca $14,8 \text{ cm}^3$ na liter analizowanych ścieków koksowniczych (od 51% do 76%).

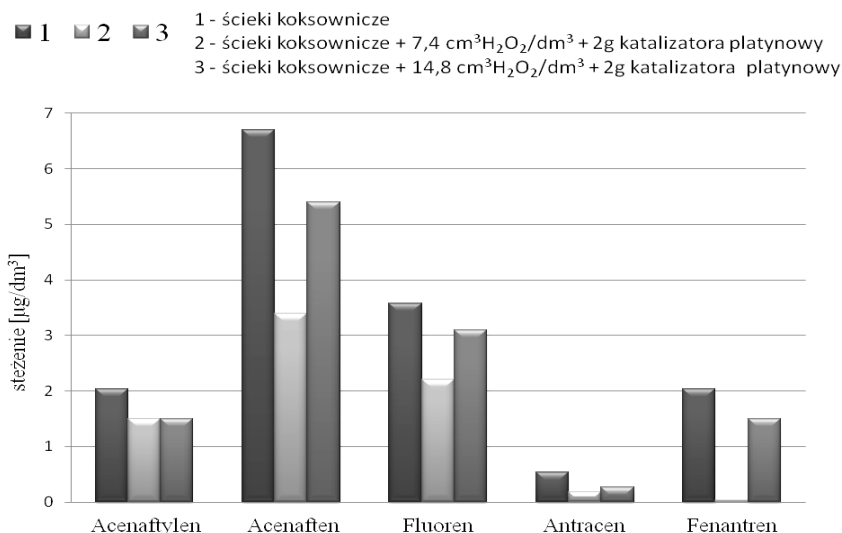


Rys. 1. Zmiany stężeń WWA w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania z zastosowaniem katalizatora kobaltowego

Reaktywność chemiczna zależy od budowy strukturalnej danego węglowodoru. Znaczącą reaktywność wykazał antraceni (76% usunięcie) oraz fenantren (69% usunięcie). W cząsteczce tych węglowodorów występują trzy pierścienie benzenowe mogące ulegać reakcji substytucji elektrofilowej. Wszystkie atomy węgla mają hybrydyzację sp^2 . W swej cząsteczce posiadają czternaście atomów węgla i dziesięć atomów wodoru. Posiadają 14 elektronów π , które tworzą zdelokalizowaną chmurę elektronową. Wiązania π są nietrwałe, dlatego szybko ulegają rozerwowaniu. Cząsteczka fluorenu zbudowana jest z pierścienia cyklopentanowego i dwóch pierścieni ben-

zenowych. W swej strukturze posiada 13 atomów węgla, gdzie 11 wykazuje 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. Z przeprowadzonego badania nasuwa się stwierdzenie, że reaktywność rozpatrywanych węglowodorów przy zastosowaniu katalizatora kobaltowego maleje w szeregu: antracen > fenentren > acenaften > fluoren > acenaftylen.

Drugi etap badań dotyczył określenia wpływu katalizatora platynowego i ditlenku diwodoru na usunięcie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków. Rysunek 2 przedstawia zmiany stężenia węglowodorów w obecności katalizatora platynowego i ditlenku diwodoru w przyjętych dawkach.



Rys. 2. Zmiany stężeń WWA w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania z zastosowaniem katalizatora platynowego

Zastosowanie katalizatora platynowego okazało się skuteczne przy zmniejszonej ilości utleniacza wynoszącego 7,4 cm³ na liter analizowanych ścieków. Stopień usunięcia acenaftyleny wniósł 25% przy zastosowaniu dwóch dawek utleniacza, uzyskując końcowe stężenie 1,5 µg/dm³. Stężenie acenaftenu w próbkach ścieków po procesie utleniania osiągnęło wartość 3,4 µg/dm³ oraz 5,4 µg/dm³. Zwiększenie dawki ditlenku diwodoru nie wpłynęło na efektywność procesu. Zastosowanie utleniacza w dawce 7,4 cm³/dm³ ścieków skutkowało 49% usunięciem acenaftenu. W przypadku fluorenu osiągnięto 39% redukcję także przy mniejszej dawce utleniacza. Stężenie fluorenu oznaczono na poziomie 2,2 µg/dm³. W największym stopniu zostały usunięte węglo-

wodory zawierające w swej cząsteczce trzy pierścienie benzenowe – antraceni i fenantren. Stopień usunięcia antracenu wyniósł 67%, natomiast fenantrenu 98%. Rozpatrując sumę 5 WWA 51% redukcję uzyskano dla dawki 30% ditlenku diwodoru wynoszącego $7,4 \text{ cm}^3$, a końcowe stężenie wynosiło $7,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Na podstawie wyników utleniania węglowodorów w obecności katalizatora platynowego również można uszeregować według malejącej reaktywności: fenantren > antraceni > acenaften > fluoreni > acenaftylen. Największą reaktywność wykazał fenantren i antraceni, czyli podobnie jak w przypadku zastosowania katalizatora kobaltowego. Wynika to jak już wcześniej opisano z budowy cząsteczki i obecności największej ilości elektronów zdelokalizowanych z pośród analizowanych związków. Aktywność pozostałych węglowodorów przy zastosowaniu katalizatora platynowego jest taka sama jak w przypadku zastosowania katalizatora kobaltowego.

W tabeli 3 przedstawiono wartości rozkładu t-Studenta dla analizowanych WWA.

Tabela 3. Wartości rozkładu t – Studenta ($t_d = 4,303$) dla WWA

WWA	Ilość utleniacza [cm^3]			
	7,4	14,8	7,4	14,8
	katalizator kobaltowy		katalizator platynowy	
Suma 5 WWA	7,5	7,3	12	1,9
Acenaftylen	2,6	5,3	1,6	1,9
Acenaften	4,2	7,5	67	4,6
Fluoreni	3,5	4,3	11	0,74
Antraceni	6,0	49	8,0	2,5
Fenantren	4,9	41	20	1,1

Obliczenia statystyczne wykazały, że zmiany sumarycznego stężenia 5 WWA były istotne przy zastosowaniu katalizatora platynowego tylko przy zmniejszonej ilości utleniacza. Zastosowanie katalizatora kobaltowego było istotne dla obu dawek ditlenku diwodoru. Porównując stężenia poszczególne węglowodory, obliczenia statystyczne wykazały, że zastosowanie katalizatora kobaltowego w zwiększonej dawce ditlenku diwodoru były istotne dla każdego ze związków.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Stężenie sumaryczne pięciu 3-pierścieniowych WWA w ściekach koksowniczych wynosiło $14,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.
- Skuteczność usuwania WWA (dla sumy stężeń) była największa i wynosiła 63% przy zastosowaniu ditlenku diwodoru w ilości $14,8 \text{ cm}^3$ na litr ścieków i w obecności katalizatora kobaltowego.

- Najkorzystniejszą dawką dla katalizatora kobaltowego jest 14,8 cm³ 30% ditlenku diwodoru na litr analizowanych ścieków.
- Reaktywność chemiczna rozpatrywanych węglowodorów maleje w szeregu: antracen > fenentren > acenaften > fluoren > acenaftylen.
- Najkorzystniejszą dawką dla katalizatora platynowego jest 7,4 cm³ 30% ditlenku diwodoru na litr analizowanych ścieków.
- Reaktywność chemiczna rozpatrywanych węglowodorów maleje w szeregu: fenentren > antracen > acenaften > fluoren > acenaftylen

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

LITERATURA

- [1] BARTULEWICZ E., BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., *Oznaczanie WWA w wodzie i ściekach*; Materiały Konferencyjne Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach, PZH, Warszawa 1997, 95-109.
- [2] BROWN S., BARTON L.L., THOMSON B.M., *Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons*, Waste Management, 2003, 23, 737-740.
- [3] CHAN P. Y., EL-DIN M., BOLTON J., *A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process*, Water Research, 2012, 46, 5672-5682.
- [4] 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, 2002, 958, 1-7.
- [5] 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.
- [6] GÖKHAN E.Ü., KUTLU S., AKAL SOLMAZ A., BIRGÜL A., *Regeneration of industrial district wastewater Using a combination of Fenton process and ion exchange- A case study*, Resources, Conservation and Recycling, 2007, 52, 425-440.
- [7] JANIGA M., MICHNIWEICZ 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.
- [8] 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, 2011, 193, 164-170.
- [9] LOPEZ A., PAGANO M., VOLPE A., DI PINTO A.P., *Short Communication Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate*, Chemosphere, 2004, 54, 1005-1010.
- [10] 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, 2003, 301, 1-3.
- [11] MIELCZAREK K., BOHDZIEWICZ J., KWARCIAK-KOZŁOWSKA A., *Porównanie efektywności oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych z zastosowaniem procesów koagulacji oraz pogłębionego utleniania*, Inżynieria Ekologiczna, 2011, 4, 184-194.
- [12] TUREK A., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Usuwanie WWA (C13-C16) ze ścieków przemysłowych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru*; Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Seria: Inżynieria Środowiska, 2012, 145, 25, 56-65.

- [13] TUREK A., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Removal of priority PAHs from coking wastewater*, Civil and Environmental Engineering Reports, 2013, 10, 139-147.
- [14] WĄSOWSKI J., PIOTROWSKA A., *Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utlenienia*, Ochrona Środowiska, 2002, 2, 85, 27-32.
- [15] WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania*, Rocznik Ochrona Środowiska, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2011, 13 cz.2, 1093-1104.
- [16] ZGIRSKI A., GONDKO R., *Obliczenia biochemiczne*, PWN, Warszawa, 1998.
- [17] 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, 2006, 41, 1475-1483.

REMOVAL OF SOME 3-RING AROMATIC HYDROCARBONS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER IN THE PROCESS OF CATALYTIC OXIDATION

The purpose study was to determine the effectiveness of the removal of selected PAHs (acenaphthylene - Acyl, acenaphthene - Ac, fluorene - Flu, phenanthrene - Fen, anthracene - Antr, fluoranthene - Fl) of coking wastewater using dihydrogen dioxide in the presence of cobalt and platinum catalysts. In addition, during the oxidation process was monitored changes in the general indicators of organic pollutants such as COD, TOC and total nitrogen. Technology research consisted in the introduction to the collected samples of wastewater accepted amount of 30% solution of hydrogen dioxide dihydrogen (7.4 cm³ and 14.8 cm³). Analysis of PAHs include sample preparation and quantitative and qualitative chromatographic determination, which was carried out using a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer. The total concentration of PAHs in the effluent five coke before oxidation was 14.8 µg/dm³. The highest 63 % relative efficiency of removing PAH (for sum of the concentrations) obtained using dihydrogen dioxide in an amount of 14.8 cm³ per liter of waste water and in the presence of a cobalt catalyst.