

Maria Włodarczyk-Makula*

UTLENIANIE 4- i 5-PIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW W OBECNOŚCI WĘGLA AKTYWNEGO

Streszczenie

Celem pracy było określenie podatności na rozkład 4- i 5-pierścieniowych WWA podczas procesu utleniania oraz podczas procesu utleniania i adsorpcji prowadzonych symultanicznie. Badania technologiczne prowadzono z wykorzystaniem biologicznie oczyszczonych ścieków koksowniczych. Utlenianie prowadzono ditlenkiem diwodoru, natomiast adsorpcję – z wykorzystaniem węgla aktywnego. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne analizowano za pomocą układu złożonego z chromatografu gazowego i spektrometru masowego. Badania prowadzono przy stałej wartości pH środowiska reakcji i stałej temperaturze. Efektywność degradacji badanych węglowodorów w warunkach utleniania była w zakresie od 4 do 42%. W przypadku symultanicznego utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym stopień usunięcia WWA wahał się od 17 do 81% w zależności od węglowodoru.

Słowa kluczowe: WWA, utlenianie, ditlenek diwodoru, adsorpcja, węgiel aktywny, GC-MS

WSTĘP

W technologii ścieków w ostatnim czasie coraz częściej rozpatruje się trzeci stopień oczyszczania polegający na zastosowaniu dodatkowych procesów. Działania te są ukierunkowane na zwiększenie stopnia usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych i tym samym minimalizację ładunku zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska wraz ze ściekami oczyszczonymi w tych

* Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

obiektach. Efektywność działania oczyszczalni komunalnych określana jest poprzez stopień usunięcia związków organicznych wyrażanych wskaźnikami ChZT i BZT5 oraz zawiesin ogólnych, azotu ogólnego i fosforu ogólnego [Rozporządzenie Dz. U. 2014 poz. 1800]. W aktualnych przepisach prawnych pomija się mikrozanieczyszczenia organiczne takie jak WWA. Jednocześnie wymienia się te związki wśród zanieczyszczeń, które powinny być eliminowane ze ścieków ze względu na właściwości rakotwórcze i mutagenne na organizmy wodne. Dotychczasowe badania dotyczące ścieków oczyszczonych wskazały, że mimo wysokiego stopnia oczyszczania ścieków w zakresie w/w wskaźników to efektywność usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych nie jest zadowalająca [Włodarczyk-Makuła 2013, Włodarczyk-Makuła 2011]. Dotyczy to zarówno komunalnych jak i przemysłowych ścieków. W odniesieniu do ścieków przemysłowych, pewien ładunek mikrozanieczyszczeń jest usuwany w oczyszczalniach zakładowych. Jednak coraz wyższe wymagania stawiane jakości środowiska wymuszają zastosowanie metod i procesów usuwania lub rozkładu zanieczyszczeń. Dotyczy to głównie trudno rozkładalnych składników organicznych takich jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), chlorowcopochodne organiczne czy barwniki [Włodarczyk-Makuła 2012, Dąbek et al. 2013]. Niektóre z nich charakteryzują się rakotwórczym i mutagennym oddziaływaniem na organizmy i względną trwałością w środowisku. Dane literaturowe i badania własne wskazują, że w odniesieniu do WWA możliwe jest wykorzystanie procesu sorpcji jak również pogłębionego utleniania AOP (Advanced Oxidation Processes) [Smol et al. 2014, Ayranci et al. 2010, Brandli et al. 2008, Barbusiński 2013]. Jest to zgodne z Dyrektywą IED (Industrial Emissions Directive 2010/75/EU) mającą na celu zintegrowane zapobieganie i ograniczanie emisji zanieczyszczeń z przemysłu, gdzie wymagane jest stosowanie Najlepszych Dostępnych Technik BAT (Best Available Techniques) [Directive 2010/75/EU].

W odniesieniu do procesu sorpcji najszerze zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń organicznych mają węgle aktywne, w tym także otrzymanywane z różnych materiałów odpadowych. Zdolności sorpcyjne węgli aktywnych wynikają zarówno z ich charakterystycznej struktury porowatej jak chemicznej budowy powierzchni. Wśród licznych badań poświęconych tematyce sorpcji substancji organicznych na węglach aktywnych niewiele uwagi poświęca się zastosowaniu tego procesu do usuwania WWA ze ścieków ale wcześniejsze badania współautorskie potwierdziły możliwość usuwania WWA w tym procesie [Smol et al. 2014a, Smol et al. 2014b]. Efektywność adsorpcji węglowodorów rakotwórczych na węglu aktywnym sięgała 97%, natomiast na sorbentach mineralnych nie przekraczała 84%. Z przeglądu literatury [Pan et al. 2008, Huang et al. 2003, Nkansah et al. 2012] wynika, że węgle aktywne z powodzeniem mogą być stosowane do usuwania związków organicznych z roztworów wodnych. Należy jednak zauważyć, że w roztworach wodnych jakie są w środowisku (wody, ścieki, środowisko gruntowo-wodne) występuje mieszanina różnych związków organicznych, a tym

samym skuteczność sorpcji wybranych substancji może być ograniczona z uwagi na możliwość występowania sorpcji konkurencyjnej oraz obecności zawieszin. Dlatego analizuje się inne metody usuwania związków organicznych z roztworów wodnych, w tym utlenianie w procesach tzw. pogłębionego utleniania (AOP) [Yuan et al. 2010, Beltrán 1999].

Dane literaturowe [Barbusiński 2013, Kornmüller et al. 2003, Trapido et al. 1995, Neyens et al. 2003] potwierdzają wysoką skuteczność metod AOP do usuwania substancji organicznych, w szczególności trudno biodegradowalnych. Podstawą tych metod jest utlenianie większości związków organicznych do CO_2 , H_2O z wykorzystaniem rodników hydroksylowych $\text{OH}\cdot$. Jednym z utleniaczy stosowanych w procesach AOP jest ditlenek diwodoru stosowany samodzielnie lub jako składnik odczynnika Fentona [Pouran et al. 2014, Soon et al. 2011, Toledo et al. 2003]. Wykorzystanie reakcji Fentona do utleniania wybranych WWA było przedmiotem wielu badań opisanych w pracy Rubio-Clemente [Rubio-Clemente et al. 2014]. Wyniki tych badań wskazują, że występuje ścisła zależność efektywności degradacji WWA od stężenia początkowego, dawki reagentów, wartości pH oraz temperatury. Ponadto wykazano, że podczas utleniania związków organicznych powstają produkty pośrednie często wykazujące większą toksyczność niż związki wyjściowe. Dlatego warunki utleniania powinny być tak dobrane aby minimalizować takie zjawisko. Wyniki dotychczasowych badań, dotyczące zaawansowanego utleniania WWA w większości przypadków realizowane były dla roztworów modelowych, zawierających pojedyncze lub co najwyżej kilka węglowodorów. Natomiast należy podkreślić, że WWA występują w środowisku w postaci mieszanin o zróżnicowanym składzie, a ich obecność potwierdzono we wszystkich elementach środowiska, także oddalonych od źródeł emisji.

W literaturze znajdują się także informacje na temat badań usuwania zanieczyszczeń organicznych realizowanych w procesie dwuetapowym złożonym z utleniania i sorpcji. Opisywane jest wstępne usuwanie związków organicznych w procesie sorpcji, a następnie utlenianie zaadsorbowanych substancji. Inny sposób integracji tych procesów to symultaniczny proces sorpcji i utleniania. W tym przypadku adsorbent (np. węgiel aktywny) równocześnie pełni funkcję sorbenta związków organicznych jak i katalizatora tworzenia rodników hydroksylowych odpowiedzialnych za utlenianie substancji organicznych. Dotyczy to związków rozpuszczonych jak i zaadsorbowanych [Beltrán 1999, Toledo et al. 2003].

Mimo wielu badań jakie opublikowano w zakresie zaawansowanych metod utleniania jak i adsorpcji, to jednak nie prowadzono badań rozkładu WWA w ściekach rzeczywistych w warunkach utleniania w obecności węgla aktywnego. Wcześniejsze badania współautorskie jakie prowadzono w tej tematyce obejmowały:

- utlenianie WWA, także w obecności katalizatorów w roztworach wodnych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru [Turek et al. 2016].

- fotoutlenianie WWA w oczyszczonych ściekach komunalnych i koksowniczych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru [Włodarczyk-Makuła 2011, Włodarczyk-Makuła 2012, Turek et al. 2016, Turek et al. 2014].

Ze względu na zadowalające efekty usuwania/ degradacji WWA zarówno w procesie sorpcji jak i utleniania podjęto wyznaczenia efektywności usuwania tych związków podczas połączenia obu tych procesów.

Celem pracy było określenie efektywności rozpadu wybranych WWA podczas symultanicznie prowadzonego utleniania z wykorzystaniem ditlenku diwodoru oraz sorpcji na węglu aktywnym.

METODYKA BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH

Material i przebieg badań

Badania technologiczne prowadzono z wykorzystaniem biologicznie oczyszczonych ścieków koksowniczych. Ścieki pobrano z zakładu jednorazowo i scharakteryzowano wstępnie określając ogólną zawartość związków organicznych za pomocą wskaźnika ChZT oraz początkowe stężenie WWA.

Należy dodać, że ścieki koksownicze pochodzące z procesów technologicznych kierowane są do oczyszczalni zakładowej. Jest to oczyszczalnia biologiczna oparta o technologię osadu czynnego, w której oprócz utleniania związków organicznych prowadzi się nityfikację azotu amonowego. Badania technologiczne prowadzono z wykorzystaniem silnego utleniacza jakim jest di tlenek diwodoru. Stosowano roztwór 30%. Dawka tego utleniacza, która została ustalona we wcześniejszych badaniach wynosiła 10 ml/L [Turek et al. 2014, Turek et al. 2016]. Sorpcję natomiast prowadzono z wykorzystaniem pylistego węgla aktywnego. Czas trwania procesu symultanicznego utleniania i adsorpcji był stały i wynosił 1 godzinę. Następnie oznaczano ponownie stężenie wybranych węglowodorów oraz stężenie związków organicznych mierzone ogólnym wskaźnikiem ChZT.

Metodyka analityczna WWA

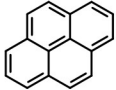
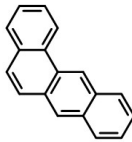
W celu oznaczenia WWA, wstępne przygotowanie próbek ścieków polegało na ekstrakcji substancji organicznych metodą ciecz – ciecz. Do próbki ścieków dodano cykloheksan i dichlorometan w mieszaninie (v/v – 5:1).

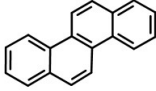
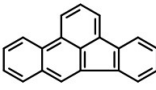
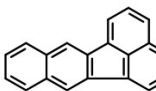
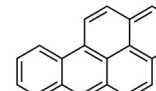
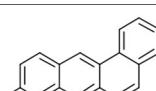
W przypadku próbek zawierających węgiel aktywny próbkę filtrowano przez sączek i analizowano zarówno roztwór jak i zawiesinę. W tym przypadku zawiesinę zalewano w/w mieszaniną rozpuszczalników. Kolejnym etapem była ekstrakcja. Ekstrakcję prowadzono poprzez intensywne mieszanie próbek ciekłych lub sączków zawierających zawiesinę na wytrząsarce poziomej przez 1 godzinę. Następnie ekstrakt oddzielano od ścieków w rozdzielaczu szklanym, przepłukując kilkakrotnie ścianki rozdzielacza lub dekantowano nad sączka. Następnie do

ekstraktów dodawano bezwodny siarczan sodu, który pozwalał na związanie resztkowych ilości ścieków. Następnie prowadzono oczyszczanie ekstraktów na żelu krzemionkowym w warunkach próżniowych w komorze SPE Baker. Oczyszczone ekstrakty zatężano w strumieniu azotu do stałej objętości wynoszącej 2 ml. Przygotowane ekstrakty poddano jakościowo-ilościowej analizie z wykorzystaniem układu chromatograficznego złożonego z chromatografu gazowego firmy Fisons i spektrometru masowego (układ GC-MS). Czas trwania analizy wynosił 50 minut. Prędkość przepływu próbki wynosiła 1,5 ml/min. Dla roztworu wyjściowego wyznaczono wartości odzysku dla poszczególnych WWA. Na tej podstawie obliczono średnie stężenie poszczególnych WWA. W próbkach oznaczono stężenie takich WWA jak : piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b,k)fluoranten, benzo(a)piren oraz dibenzo(ah)antracen. Związki te zawierają od 16 do 20 atomów węgla w cząsteczce i 10 lub 12 atomów wodoru. Związki te należą do najslabiej rozpuszczalnych w wodzie. Wyróżniają się stosunkowo wysokimi wartościami współczynnika podziału:oktanol/woda. W tab.1 przedstawiono wybrane właściwości WWA z punktu widzenia zdolności tych związków do sorbowania się na materiałach porowatych oraz szybkości utleniania w środowisku wodnym. Węglowodory czteropierścieniowe zbudowane są z czterech pierścieni benzenowych (piren, benzo(a)antracen, chryzen) oraz z trzech pierścieni benzenowych i jednego cyklopentanowego (benzo-fluoranteny). Kolejne związki benzo(a)piren i dibenzo(ah)antracen są natomiast zbudowane w pięciu pierścieni benzenowych. Wymienione węglowodory należą do trwałych związków organicznych, wykazujących działanie rakotwórcze na organizmy wskaźnikowe, a niektóre – dla człowieka.

Tabela 1. Właściwości wybranych WWA

Table 1. Properties of selected PAHs

WWA	Skrót		¹ L	² R μg/L	³ Log k _{ow}	Struktura cząsteczki
Piren	P	C ₁₆ H ₁₀	4/0	140	5,32	
Benzo (a) anthracen	B(a)A	C ₁₈ H ₁₂	4/0	12	5,61	

Chryzene	Ch	C ₁₈ H ₁₂	4/0	2	5,61	
Benzo (b) fluoranten	B(b)F	C ₂₀ H ₁₂	4/1	1,2	6,57	
Benzo (k) fluoranten	B(k)F	C ₂₀ H ₁₂	4/1	0,55	6,84	
Benzo (a) piren	B(a)P	C ₂₀ H ₁₂	5/0	3,8	6,04	
Dibenzo(a, h) antracen	D(ah)A	C ₂₀ H ₁₂	5/0	0,50	6,75	

¹ - Liczba pierścieni benzenowych /cyklopentanowych

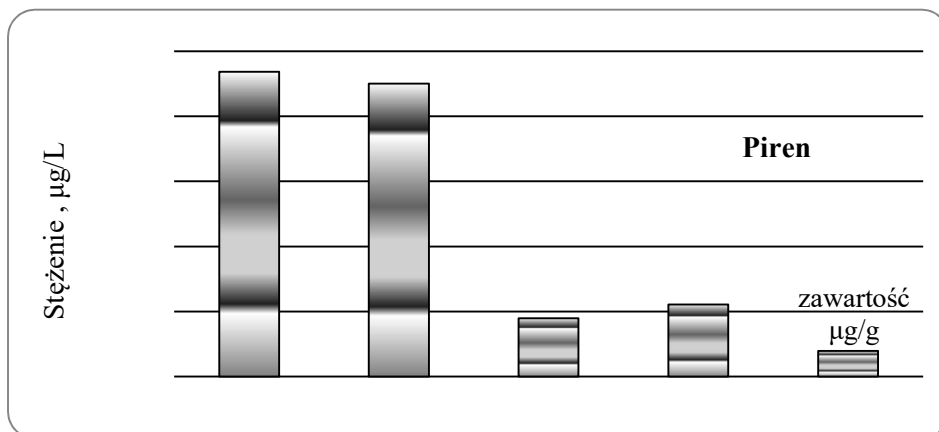
² R - rozpuszczalność w temperaturze 25°C

³ - logarytm współczynnika podziału oktanol/woda

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Zawartość związków organicznych w ściekach pobranych z koksowni wyrażona wskaźnikiem ChZT na poziomie - 1412 mg/l, a wartość pH była na poziomie 6.8. Po procesie utleniania wartość ChZT wynosiła 1046 mg/l. Początkowe sumaryczne stężenie węglowodorów zbudowanych z czterech pierścieni benzenowych wynosiło 4086 µg/L. Po zadozowaniu ditlenku diwodoru i utlenianiu WWA odnotowano 20% ubytek tych związków. Jednak efektywność degradacji

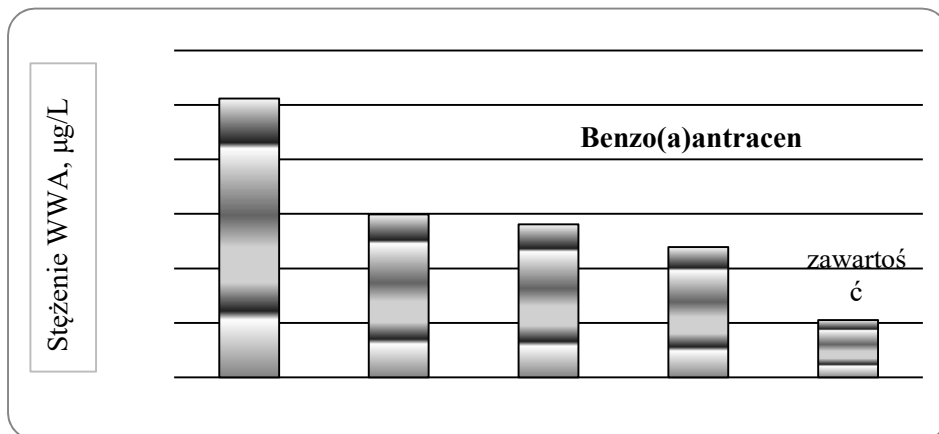
poszczególnych związków była zróżnicowana. Struktura pirenu była na tyle stabilna, że stężenie tego związku po procesie było na poziomie początkowego i odnotowane stężenie po procesie było jedynie 4% mniejsze od początkowego. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężenia pienu podczas badań utleniania i simultaneousnego utleniania i adsorpcji.



Rys. 1. Zmiany stężenia pirenu podczas utleniania (H_2O_2) oraz utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym (H_2O_2 + węgiel)

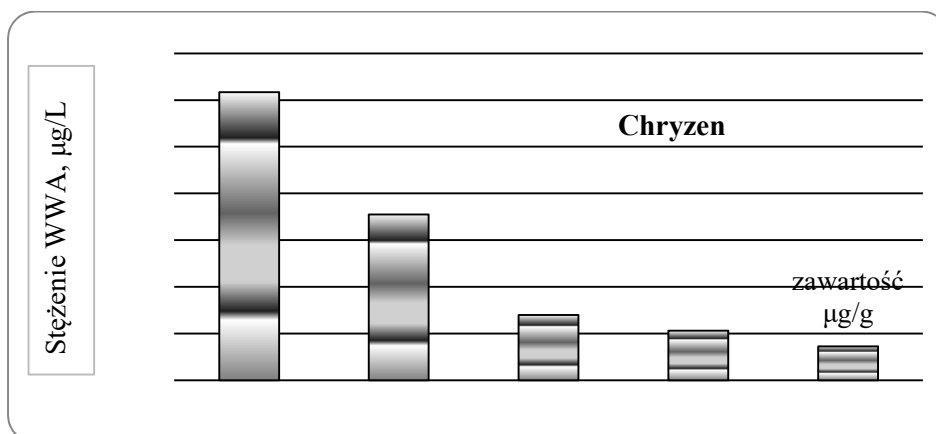
Fig. 1. Changes in the concentrations of pyrene during oxidation (H_2O_2) and oxidation and adsorption process on active carbon (H_2O_2 + węgiel)

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zmiany stężenia odpowiednio benzo(a) antracenu i chryzenu jakie odnotowano podczas trwania procesu utleniania.



Rys.2. Zmiany stężenia benzo(a)antracenu podczas utleniania (H_2O_2) oraz utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym (H_2O_2 + węgiel)

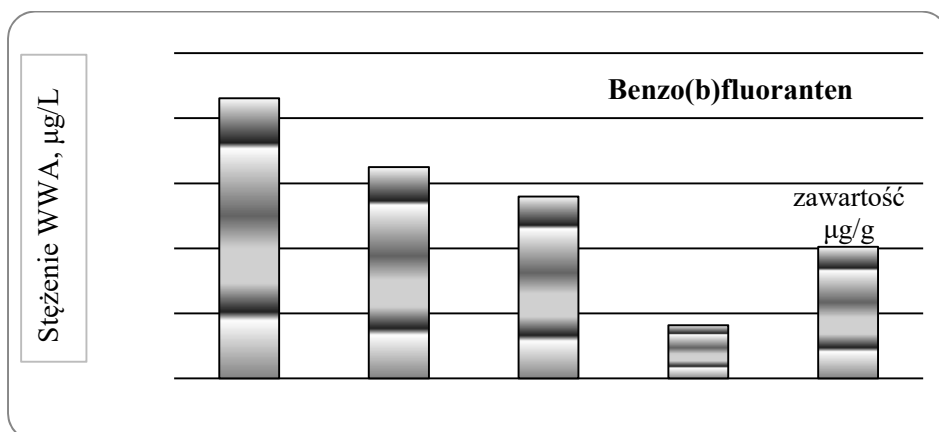
Fig. 2. Changes in the concentrations of benzo(a)anthracene during oxidation (H_2O_2) and oxidation and adsorption process on active carbon (H_2O_2 + węgiel)



Rys.3. Zmiany stężenia chryzenu podczas utleniania (H_2O_2) oraz utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym (H_2O_2 + węgiel)

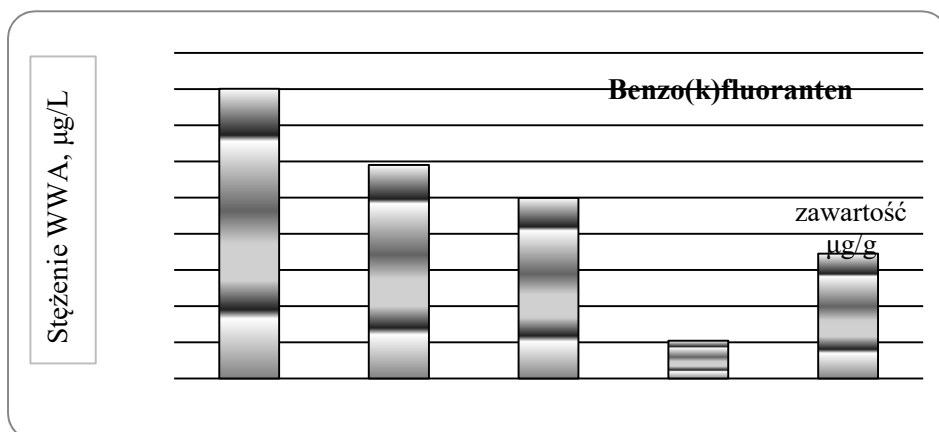
Fig. 3. Changes in the concentrations of chrysene during oxidation (H_2O_2) and oxidation and adsorption process on active carbon (H_2O_2 + węgiel)

W odróżnieniu do pirenu, stężenie benzo(a)antracenu i chryzenu było o 42% mniejsze od początkowego. W symultanicznym procesie adsorpcji i utleniania ubytek WWA był większy niż w przypadku utleniania i wynosił sumarycznie 75%. Należy jednak podkreślić, że nastąpił znaczny ubytek pirenu bo wynoszący 81%. Można zatem sadzić, że główny ubytek pirenu wynikał z adsorpcji na węglu aktywnym. Nieznaczące różnice odnotowano dla benzo(a)antracenu w obu procesach. W tym przypadku efektywność usunięcia tego związku wynosiła 45% w obecności węgla aktywnego. W przypadku chryzenu w wyniku dodania adsorbentu, efektywność usunięcia wzrosła z 42% do 77%. Oznaczanie WWA prowadzono także po przefiltrowaniu, wydzielając frakcję rozpuszczoną i zawiesinę węgla aktywnego. Sumaryczne stężenie trzech związków wynosiło 1004 µg/L i było mniejsze od początkowego o 75%. Dla poszczególnych związków ubytek był w granicach od 53 do 83%. Ekstrakcja WWA z zawiesiny pozwoliła na oznaczenie tych związków, które zostały zaadsorbowane na węglu aktywnym. Sumaryczna zawartość pirenu, benzo(a)antracenu i chryzenu wynosiła 447 µg/g, w tym 56% stanowił piren. Potwierdza to znaczną sorpcję tego węglowodoru na węglu aktywnym mimo stosunkowo wysokiej wartości rozpuszczalności w wodzie. Od dwóch pozostałych węglowodorów 4-pierścieniowych natomiast różni się strukturą i tym samym ilością atomów węgla i zarazem masą cząsteczkową (tab.1). Stężenie sumaryczne benzo(b)fluorantenu wynosiło 1662 µg/L. Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono odpowiednio zmiany stężenia benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu jakie odnotowano podczas badań.



Rys. 4. Zmiany stężenia benzo(b)fluorantenu podczas utleniania (H_2O_2) oraz utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym (H_2O_2 + węgiel)

Fig. 4. Changes in the concentrations of benzo(b)fluoranthene during oxidation (H_2O_2) and oxidation and adsorption process on active carbon (H_2O_2 + węgiel)

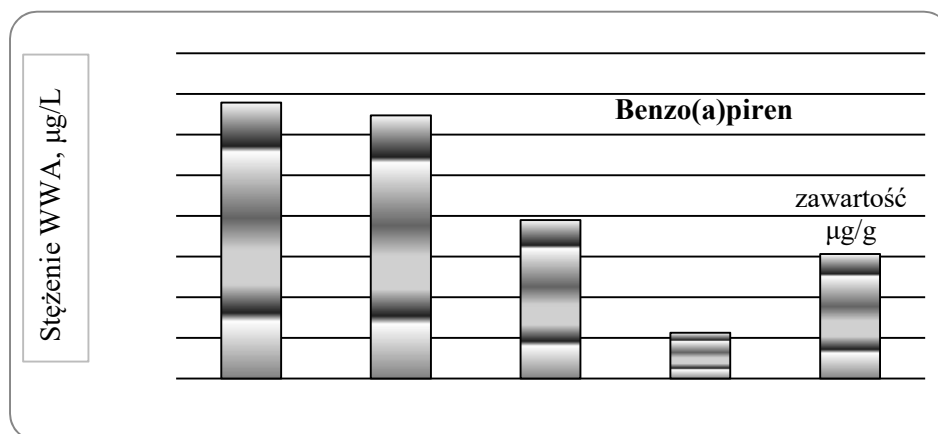


Rys. 5. Zmiany stężenia benzo(k)fluorantenu podczas utleniania (H_2O_2) oraz utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym (H_2O_2 + węgiel)

Fig. 5. Changes in the concentrations of benzo(k)fluoranthene during oxidation (H_2O_2) and oxidation and adsorption process on active carbon (H_2O_2 + węgiel)

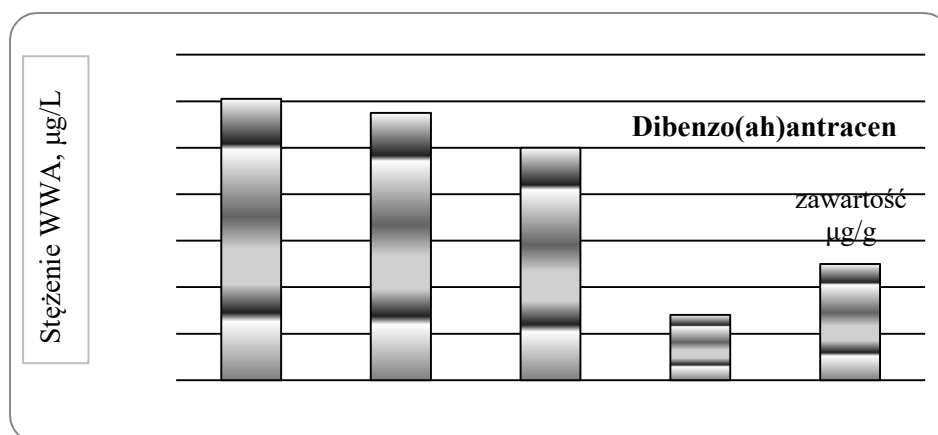
Po procesie utleniania z wykorzystaniem ditlenku diwodoru stężenie sumaryczne oznaczanych dwóch benzo-fluorantenu było mniejsze od początkowego o 25%. Dodatek węgla aktywnego poprawił efektywność usuwania tych związków ze ścieków o 5%. W filtracji ich stężenie natomiast było o 84% mniejsze od początkowego. Z węgla aktywnego wyekstrahowano 750 µg/g tych związków. W odróżnieniu do węglowodorów 4-pierścieniowych benzofluoranteny zawierają w strukturze pierścien cyklopentanowy. Mniejszy ubytek tych związków

może wynikać z obecności trwałych wiązań π w pierścieniu cyklopentanowym. Spośród węglowodorów zbudowanych z pięciu pierścieni benzenowych analizowano benzo(a)pien oraz dibenzo(ah)antracen. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono odpowiednio zmiany stężenia tych węglowodorów jakie odnotowano podczas badań utleniania i simultanicznego utleniania i sorpcji.



Rys. 6. Zmiany stężenia benzo(a)pirenu podczas utleniania (H_2O_2) oraz utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym (H_2O_2 + węgiel)

Fig. 6. Changes in the concentrations of benzo(a)pyrene during oxidation (H_2O_2) and oxidation and adsorption process on active carbon (H_2O_2 + węgiel)



Rys. 7. Zmiany stężenia dibenzo(ah)antracenu podczas utleniania (H_2O_2) oraz utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym (H_2O_2 + węgiel)

Fig. 7. Changes in the concentrations of di benzo(ah)anthracene during oxidation (H_2O_2) and oxidation and adsorption process on active carbon (H_2O_2 + węgiel)

Po wprowadzeniu ditlenku diwodoru do ścieków stężenie tych związków (podobnie jak pirenu) było jedynie o 5% mniejsze od początkowego. Wprowadzenie

natomiast adsorbenta do roztworu pozwoliło na zwiększenie efektywności usunięcia do 38%. Dla poszczególnych związków jednak wyniki te były rozbieżne i wynosiły 42 % i 17% odpowiednio dla BaP i DahA. Stężenie sumaryczne obu związków w filtracie natomiast było mniejsze od początkowego o 82% (76-83%). Zaadsorbowane na węglu aktywnym węglowodory wyekstrahowano z tego sorbentu w ilości sumarycznej 356 µg/g.

Wyniki badań wskazują, że korzystniejsze warunki usunięcia węglowodorów 4 – i 5-pierścieniowych występują podczas symultanicznego utleniania i adsorpcji. Należy zaznaczyć, że w przyjętych warunkach procesowych znaczny większy ubytek WWA wynikał z adsorpcji niż utleniania. Większy stopień usunięcia odnotowano dla węglowodorów nie zawierających pierścienia cyklopentanowego w strukturze cząsteczki. Można przypuszczać, że efektywność usunięcia pirenu, i chryzenu była największa zarówno podczas utleniania jak i symultanicznego utleniania gdyż związki te zawierają więcej nietrwałych wiązań σ w cząsteczce niż pozostałe analizowane związki.

WNIOSKI

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

- Stopień usunięcia poszczególnych węglowodorów zależał od budowy cząsteczki i obecności węgla aktywnego
- Skuteczność degradacji badanych węglowodorów była w zakresie o 4 do 42 % w warunkach utleniania
- Skuteczność usunięcia badanych węglowodorów była w zakresie o 17 do 81 % w warunkach symultanicznego utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym
- Adsorpcja na węglu aktywnym odgrywała znaczącą rolę w usuwaniu 4- i 5-pierścieniowych węglowodorów ze ścieków koksowniczych.

Badania zrealizowano w ramach BS-PB-402-301/11

LITERATURA

1. AYRANCI E., DUMAN O., *Structural effects on the interactions of benzene and naphthalene sulfonates with activated carbon cloth during adsorption from aqueous solutions*, Chemical Engineering Journal, 156, 70-77, 2010.
2. BARBUSIŃSKI K., *Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Monografia, Gliwice, 2013.

3. BELTRÁN FJ, RIVAS J, ÁLVAREZ PM, ALONSO MA, ACEDO B., *A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: application to phenanthrene and nitrobenzene*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 4189–4199, 1999.
4. BRANDLI R.C., HARTNIK T., HENRIKSEN T., CORNELISSEN G., *Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil*. Chemosphere, 73, 11, 1805-1810, 2008.
5. DĄBEK L., OZIMINA E., PICHETA-OLEŚ A., *Badania nad usuwaniem barwnych związków organicznych ze ścieków z przemysłu włókienniczego*, Annual Set the Environment Protection, 15, 901-913, 2013.
6. DIRECTIVE 2010/75/EU INDUSTRIAL EMISSIONS.
7. HUANG H. H., LU M. C., CHEN J. N., LEE C. T., *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons*, Chemosphere, 51, 935-943, 2003 PAN B, BAOSHAN X., *Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes*, Environment Science Technology, 42, 24, 9005-9013, 2008.
8. KORNMÜLLER A, WIESMANN U., *Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics*, Water Research, 37, 1023–1032, 2003.
9. NEYENS E., BAEYENS J., *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*, Journal of Hazardous Materials, B98, 33–50, 2003.
10. NKANSAH M. A., CHRISTY A. A., BARTH T., FRANCIS G. W., *The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water*. Journal of Hazardous Materials, 217, 360-365, 2012.
11. POURAN S. R., ABDUL A., ABDUL R., WAN M., ASHRI W. D., *Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions*, Journal of Cleaner Production 64, 24-35, 2014.
12. ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz. U. 2014 poz. 1800.
13. RUBIO-CLEMENTE A., TORRES-PALMA, G. A. PENUELA, *Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review*, Science of the Total Environment, 478, 201-225, 2014.
14. SMOL M., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., WŁÓKA D., *Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous solutions on different sorbents*, Civil and Environmental Engineering Reports, 13, 2, 86-97, 2014a.
15. SMOL M., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., WŁÓKA D., *Effectiveness of Adsorption of carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on*

- mineral and organic sorbents*, Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, 1, 10, 5-16, 2014b.
16. SOON A.N., HAMEED B.H., *Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process*, Desalination 269, 1-16, 2011.
 17. TOLEDO L.C., SILVA A.C.B., AUGUSTI R., LAGO R.M., *Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds*, Chemosphere, 50, 1049-1054, 2003.
 18. TRAPIDO M, VERESSININA Y, MUNTER R., *Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions — a kinetic study*, Environ Technology, 16, 729–740, 1995.
 19. TUREK A., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., NOWACKA A., *Efektywność usuwania wybranych WWA ze ścieków przemysłowych podczas utleniania*, Annual set the Environment Protection, 16, 453-469, 2014.
 20. TUREK A., WŁODARCZYK-MAKUŁA M., BAJDUR W. M., *Effect of catalytic oxidation for removal of PAHs from aqueous solution*, Desalination and Water Treatment, 57, 3, 1286 -1296, 2016.
 21. WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Nr 104, 2013.
 22. WŁODARCZYK-MAKUŁA M., *Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania*, Annual Set the Environment Protection, 13, 1093-1104, 2011.
 23. WŁODARCZYK-MAKUŁA M., Turek A., *Zastosowanie ditlenku diwodoru do usuwania WWA ze ścieków koksowniczych*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 100, 349-357, 2012.
 24. YUAN M., TONG S., ZHAO S., JIA C. Q., *Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon*. Journal of Hazardous Materials, 181, 1, 1115-1120, 2010.

OXIDATION OF PAHS IN PRESENCE OF ACTIVATED CARBON

S u m m a r y

The aim of the study was to determine the removal of 4- and 5-rings of PAHs during oxidation process and during oxidation and adsorption simultaneous processes. Technological research was conducted

with the use of biologically purified coking wastewater. Oxidation was carried out with dihydrogen peroxide. The adsorption process with activated carbon was carried out. Quantitative and qualitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with gas chromatograph and mass spectrometer system were done. Research was conducted at constant pH of reaction condition and constant temperature. The oxidation efficiency of the tested hydrocarbons under oxidation conditions ranged from 4 to 42%. In the condition simultaneous oxidation process and adsorption on activated carbon, the PAHs removal ranged from 17 to 81%.

Key words: *PAHs, oxidation, dihydrogen peroxide, adsorption, activated carbon, GC-MS*