



## **Usuwanie PCB i jonów metali ciężkich z wody powierzchniowej w procesie koagulacji**

*Lidia Dąbrowska, Agata Rosińska*  
*Politechnika Częstochowska*

### **1. Wstęp**

Zanieczyszczenie wód i osadów dennych polichlorowanymi bifenylami (PCB) i metalami ciężkimi szkodliwe oddziałuje na środowisko biologiczne i często pośrednio na zdrowie człowieka. Niektóre spośród 209 kongenerów PCB odznaczają się wysoką bioakumulacją, toksycznością lub potencjalną kancerogennością oraz jednocześnie dużą trwałością w środowisku [13]. Za najbardziej toksyczne uważa się tzw. dioksynopodobne PCB, do których zalicza się koplarnarne kongenery o kodach: 77, 81, 126, 169. Trzy z nich (PCB 77, PCB 126 i PCB 169) są analogami przestrzennymi najbardziej toksycznej dioksyny tj. 2,3,7,8-teterachlorodibenzeno-p-dioksyny (TCDD).

Zanieczyszczenie ekosystemów wodnych PCB następuje w sposób pośredni (z powietrza) lub bezpośredni (odprowadzanie ścieków zawierających PCB, spływy z pól, wycieki z transformatorów i kondensatorów, składowiska odpadów). Ze względu na właściwości hydrofobowe PCB mają dużą tendencję przechodzenia z fazy wodnej do faz o większej hydrofobowości np. poprzez bioakumulację, gromadząc się w tkankach i narządach organizmów żywych, lub sorpcję, wiążąc się z cząstkami osadów lub zawiesinami obecnymi w wodzie. Część PCB zawartych w osadach może ulegać desorpcji do wody w wyniku procesów chemicznych i biochemicznych i stać się formą dostępną dla organizmów żywych. Bazując na rozpuszczalności i współczynniku podziału oktanol-woda ( $K_{ow}$ ) dla poszczególnych kongenerów, można wyróżnić kongenery niżej schlorowane charakteryzujące się słabszą zdolnością sorpcyjną oraz wyżej

schlorowane kongenery dobrze sorbujące się [20, 33, 34]. Słaba rozpuszczalność PCB w wodzie, a tym samym silna adsorpcja na cząstkach materii organicznej, determinują trwałość wyżej schlorowanych kongerów w środowisku wodnym, zwłaszcza w osadach dennych [22, 24].

Do usuwania z wody zanieczyszczeń koloidalnych nieorganicznych i organicznych, a także zawiesin trudno opadających powszechnie stosowany jest proces koagulacji. Efektem skutecznej koagulacji jest zmniejszenie mętności i barwy wody, zawartości materii organicznej (m.in. substancji humusowych, będących prekursorami ubocznych produktów utleniania) [16, 19, 31, 32]. Odpowiednio prowadzona koagulacja może zapewnić również usuwanie metali ciężkich [2, 5, 12]. Efektywność procesu zależy od składu fizyczno-chemicznego wody, rodzaju metalu i jego formy występowania w wodzie, rodzaju i dawki koagulantu, a przede wszystkim od wartości pH.

Najlepszym rozwiązaniem byłoby stosowanie procesu usuwającego równocześnie wszystkie zanieczyszczenia z wody. Wymóg ten w największym stopniu spełnia sorpcja na węglu aktywnym jednak jej efektywność nie jest zadawalająca w usuwaniu niektórych PCB [15, 29]. Dlatego do usuwania kongenerów PCB proponuje się sorpcję na węglu aktywnym poprzedzoną efektywnym oczyszczaniem wstępnym. Wyżej chlorowane PCB, które dobrze sorbują się na cząstkach stałych, można usunąć z wody stosując procesy koagulacji, sedymentacji i filtracji. Znacznie trudniejsze jest usuwanie związków rozpuszczonych i do tego celu nie zawsze wystarczają procesy tradycyjnie stosowane w oczyszczaniu wody [29]. Techniki membranowe pozwalają usunąć szeroką gamę zanieczyszczeń [1], co ma istotne znaczenie w przypadku usuwania PCB o różnym stopniu chlorowania. Do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych stosuje się ultrafiltrację z użyciem membran z modyfikowanego polisulfonu [14], a także ciśnieniowe procesy membranowe. Dyskusyjna jest natomiast przydatność chemicznego utleniania do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych, w tym PCB, z uwagi na ryzyko powstawania produktów reakcji niekiedy bardziej szkodliwych od ich substancji macierzystych [29]. Ostatnio prowadzi się coraz więcej badań usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych z wykorzystaniem procesów biologicznych. Biodegradacja PCB zachodzi wieloetapowo z udziałem bakterii tlenowych jak i beztlenowych. Bakterie beztlenowe powodują eliminację chloru z PCB o wyższym stopniu chlorowania

z wytworzeniem mniej chlorowanych bifenyli, które są rozkładane przez bakterie tlenowe do nieorganicznego chloru,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Hydrofobowe PCB mają tendencję do bioakumulacji w organizmach żywych. Wykazano, że na biodostępność ma wpływ nie tylko rodzaj związku ale również warunki środowiskowe oraz rodzaj i wiek organizmu [21].

Najczęściej wykorzystywanym koagulantem na stacjach uzdatniania wody w Polsce jest siarczan glinu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Prowadzone są badania nad wykorzystaniem koagulantów wstępnie zhydrolizowanych, m.in. chlorków poliglinu o ogólnym wzorze  $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$ . Mimo, że mechanizm koagulacji solami glinu niezhydrolizowanymi i wstępnie zhydrolizowanymi jest taki sam, to obecność polimerycznych form glinu w roztworach chlorków poliglinu powoduje to, że są one bardziej stabilne w wodzie powodując skuteczniejsze usuwanie zanieczyszczeń [16].

## 2. Cel badań

Celem badań była ocena efektywności procesu koagulacji w usuwaniu z wody powierzchniowej mętności i barwy, ogólnego węgla organicznego, wybranych jonów metali ciężkich (niklu, kadmu i ołowiu) oraz koplanarnych PCB o kodach: 77, 126 i 169. Jako koagulanty wykorzystano siarczan glinu oraz zhydrolizowane chlorki poliglinu o nazwach handlowych: PAX-XL10, PAX-XL60, PAX-XL69, PAX-XL1905.

## 3. Materiał badawczy i metodyka badań

### 3.1. Materiał badawczy

Do badań wykorzystano wodę powierzchniową pobraną w październiku 2012 roku z rzeki Warty w Częstochowie. Skład wody zmodyfikowano w celu uzyskania stężenia jonów niklu, kadmu i ołowiu równego ok.  $0,3 \text{ mg/dm}^3$ , wprowadzając do wody odpowiednie ilości roztworu przygotowanego z soli  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Do wody dodano również mieszaninę wzorcową PCB MIX 13 w celu uzyskania stężenia każdego kongeneru  $300 \text{ ng/dm}^3$ . Mieszaninę PCB MIX 13 stanowił roztwór trzech koplanarnych kongenerów: PCB 77 (3,3',4,4' – tetrachlorobifenyl), PCB 126 (3,3',4,4',5 – pentachlorobifenyl), PCB 169 (3,3',4,4',5,5' – heksachlorobifenyl).

Jako koagulanty wykorzystano  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  produkowany przez Przedsiębiorstwo Handlowe POLSKIE ODCZYNNIKI CHE-

MICZNE w Gliwicach oraz zhydrolizowane chlorki poliglinu o nazwach handlowych Kemira: PAX-XL10, PAX-XL60, PAX-XL69, PAX-XL1905 produkowane przez firmę KEMIPOL w Policach. Handlowe roztwory chlorków poliglinu PAX-XL10, PAX-XL60, PAX-XL69, PAX-XL1905 charakteryzowały się zasadowością równą odpowiednio  $70\pm 10\%$ ;  $40\pm 10\%$ ;  $60\pm 10\%$ ;  $85\pm 5\%$  oraz zawierały odpowiednio  $9,4\pm 0,4\%$ ;  $14,2\pm 0,6\%$  i  $11,3\pm 0,9\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]. Do badań przygotowano 1% roztwór siarczanu glinu oraz roztwory chlorków poliglinu rozcieńczając produkty handlowe tak, aby zawierały  $1,0 \text{ gAl/dm}^3$ .

### 3.2. Przeprowadzenie koagulacji

Proces koagulacji przeprowadzono w zlewkach szklanych o pojemności  $3 \text{ dm}^3$ , do których odmierzone po  $2 \text{ dm}^3$  badanej wody. Wprowadzono koagulanty w ilości 2, 3, 4, 5  $\text{mg Al/dm}^3$  i przy użyciu mieszadła mechanicznego przeprowadzono szybkie mieszanie przez 2 min (stosując 250 obrotów/min), a następnie przez 15 min wolne mieszanie (20 obrotów/min). Po tym czasie próbki poddano 1-godzinnej sedymentacji. Następnie zdekantowano  $0,7 \text{ dm}^3$  wody. Przeprowadzono przed i po procesie koagulacji analizę wody obejmującą oznaczenie: pH, mętności, barwy, ogólnego węgla organicznego OWO, jonów glinu, niklu, kadmu i ołowiu. Analizę PCB przeprowadzono tylko dla dawki koagulantów równej  $4 \text{ mg Al/dm}^3$ .

### 3.3. Metodyka analiz

Analizę wody przeprowadzono następującymi metodami: pH – metodą potencjometryczną (pH-metr firmy Elmetron), mętność – nefelometryczną (mętnościomierz TN-100, Eutech Instruments), barwę – porównując ze skalą wzorców w skali platynowo-kobaltowej, OWO – spektrofotometrii w podczerwieni (analizator węgla Multi N/C firmy Analytik Jena), glin – kolorymetrycznego pomiaru zabarwienia laku tworzonego przez Chromazurol S i jony glinu w roztworze buforu octanowego (test Aquaquant 14413), jony niklu, kadmu i ołowiu – absorpcyjnej spektrometrii atomowej (spektrometr novAA 400 firmy Analytik Jena).

W celu analizy PCB do  $0,5 \text{ dm}^3$  pobranej wody dodano heksanu i mieszano na mieszadle magnetycznym. Następnie po oddzieleniu w rozdzielaczu frakcji heksanowej mieszano roztwór ze świeżą porcją heksanu. Ekstrakty heksanowe łączono. Kolbę ekstrakcyjną i rozdzielacz

przemycyto heksanem i dodano do reszty ekstraktu heksanowego. Ekstrakt osuszono, sącząc go przez warstwę bezwodnego  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Z osuszonego ekstraktu heksan odparowano prawie do sucha pod próżnią i przelano do probówki. Kolbę przemycyto jeszcze 2 porcjami heksanu i połączono z pierwszym roztworem a następnie przeniesiono do probówki. W celu mineralizacji związków organicznych uzyskany roztwór wytrząsano ze stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Po rozdzieleniu mieszaniny, do warstwy heksanowej dodano 5% roztwór KOH w etanolu. Probówkę zamknięto szczelnie i ogrzewano na łaźni wodnej. Po ostygnięciu dodano roztworu etanol-woda (1:1, v/v). Następnie oddzielono warstwę heksanową, którą zatężono w wyparce próżniowej do objętości  $1 \text{ cm}^3$ . Otrzymane ekstrakty poddano analizie jakościowej oraz ilościowej metodą kapilarnej chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (CGC/MS) zgodnie z danymi literaturowymi [9, 10]. Do analizy chromatograficznej użyto jako wzorzec roztwór PCB-Mix 13 firmy dr Ehrenstorfer, zawierający trzy koplanarne kongenery PCB o kodach: 77, 126 i 169 o stężeniu  $1 \text{ ng}/\mu\text{l}$  każdy, przy czym do ich rozdziału zastosowano kolumnę DB-5. Do detekcji wykorzystano kwadрупulowy spektrometr mas MS 800 firmy Fisons, pracujący w trybie selektywnego monitorowania jonów. Kwantyfikację PCB uzyskano przez monitorowanie pojedynczych jonów (SIM) [26].

#### 4. Analiza i dyskusja wyników

Woda powierzchniowa charakteryzowała się alkalicznym odczynem (pH 8,1), barwą równą  $30 \text{ mg Pt}/\text{dm}^3$  i mętnością 10,9 NTU. Zawartość OWO wynosiła  $22 \text{ mg C}/\text{dm}^3$ . Stężenia jonów metali ciężkich: niklu, kadmu, ołowiu przed zmodyfikowaniem wody wynosiły odpowiednio 0,03; 0,01; 0,06  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , po modyfikacji ok. 0,3  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

Efekty obniżenia mętności i barwy wody w zależności od rodzaju zastosowanego koagulantu, a także stężenie glinu pozostałego po koagulacji przedstawiono w tabeli 1.

Wyniki pomiaru mętności wykazały, że najbardziej skuteczny do jej usunięcia w warunkach prowadzenia koagulacji (temp. 21–22°C, pH 8,1–7,0) był PAX-XL1905, przy użyciu którego zmniejszono mętność wody z 10,9 do 0,7 NTU. Uzyskana wartość była poniżej dopuszczalnej dla wody do spożycia wynoszącej 1 NTU [25]. Prowadząc koagulację PAX-XL60 otrzymano wartość 1,4 NTU, natomiast siarczanem glinu 4,3 NTU.

**Tabela 1.** Wartości analizowanych wskaźników wody przed i po procesie koagulacji**Table 1.** The values of analyzed indicators, before and after coagulation process

| Koagulant                                       | Dawka<br>mgAl/dm <sup>3</sup> | pH<br>- | Mętność<br>NTU | Barwa<br>mgPt/dm <sup>3</sup> | Glin poz.<br>mgAl/dm <sup>3</sup> |
|---|-------------------------------|---------|----------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Woda powierz.                                   | –                             | 8,1     | 10,9           | 30                            | <0,05                             |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 2                             | 7,6     | 6,5            | 25                            | 0,35                              |
|   | 3                             | 7,3     | 5,3            | 20                            | 0,30                              |
|   | 4                             | 7,1     | 4,3            | 20                            | 0,30                              |
|   | 5                             | 7,0     | 4,6            | 15                            | 0,40                              |
| PAX-XL10  | 2                             | 7,5     | 5,4            | 20                            | 0,18                              |
|   | 3                             | 7,3     | 4,8            | 20                            | 0,16                              |
|   | 4                             | 7,2     | 3,7            | 15                            | 0,16                              |
|   | 5                             | 7,2     | 4,1            | 15                            | 0,25                              |
| PAX-XL60  | 2                             | 7,8     | 4,7            | 15                            | 0,18                              |
|   | 3                             | 7,7     | 2,9            | 15                            | 0,16                              |
|   | 4                             | 7,6     | <b>1,4</b>     | 10                            | 0,16                              |
|   | 5                             | 7,5     | 1,6            | 10                            | 0,20                              |
| PAX-XL69  | 2                             | 7,8     | 4,9            | 20                            | 0,16                              |
|   | 3                             | 7,7     | 3,8            | 20                            | 0,18                              |
|   | 4                             | 7,6     | 3,2            | 15                            | 0,20                              |
|   | 5                             | 7,6     | 2,8            | 10                            | 0,20                              |
| PAX-XL1905                                      | 2                             | 7,9     | 4,3            | 20                            | <b>&lt;0,05</b>                   |
|   | 3                             | 7,8     | 2,6            | 15                            | <b>&lt;0,05</b>                   |
|   | 4                             | 7,7     | <b>0,9</b>     | 10                            | <b>&lt;0,05</b>                   |
|   | 5                             | 7,7     | <b>0,7</b>     | <b>5</b>                      | <b>&lt;0,05</b>                   |

Największe obniżenie barwy z 30 do 5 mg Pt/dm<sup>3</sup> otrzymano po zastosowaniu PAX-XL1905. Przy wykorzystaniu siarczanu glinu i PAX-XL10 barwa zmniejszyła się do 15 mg Pt/dm<sup>3</sup>. Najlepsza skuteczność koagulantu PAX-XL1905 mogła wynikać z faktu, iż w roztworze tego reagenta obecne są spolimeryzowane produkty wstępnej hydrolizy o dużym ładunku dodatnim, co stwarza dobre warunki do destabilizacji ujemnie naładowanych zanieczyszczeń powodujących mętność i barwę wody. Korzystnym aspektem koagulacji prowadzonej z użyciem PAX-XL1905 było także niskie stężenie glinu pozostałego po procesie (poniżej 0,05 mg/dm<sup>3</sup>). W zakresie wartości pH wód powierzchniowych i przy wystarczającej zasadowości wody hydroliza kationów glinu do Al(OH)<sub>3</sub>

zachodzi prawie natychmiast po dodaniu siarczanu glinu do oczyszczanej wody. Wytrącający się wodorotlenek glinu w zakresie pH 5,5–7,5 ma dodatni ładunek powierzchniowy, lecz jego siła destabilizująca jest zdecydowanie mniejsza niż jonu  $\text{Al}^{3+}$  i jego hydroksykompleksów o ładunku dodatnim [16]. W roztworach chlorków poliglinu oprócz monomerów  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  (obecnych również w roztworach niezhydrolizowanych wstępnie koagulantów glinowych), zidentyfikowano obecność wielu spolimeryzowanych hydroksykompleksów glinu o ładunku dodatnim:  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ . Ten ostatni nazywany polimerem  $\text{Al}_{13}$  uważany jest spośród polimerów glinu za najbardziej stabilny i efektywny w destabilizacji koloidów ujemnych [30], szczególnie powodujących bardzo wysoką mętność wody [18]. Polikationowe produkty wstępnej hydrolizy glinu po dodaniu chlorków poliglinu do oczyszczanej wody zdecydowanie wolniej ulegają hydrolizie do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  niż glin obecny w roztworze siarczanu glinu. Powoduje to, że zastosowanie chlorków poliglinu jest skuteczniejsze w destabilizowaniu koloidów ujemnych powodujących głównie mętność wody, w porównaniu z efektami osiąganymi przy wykorzystaniu siarczanu glinu.

Efekty obniżenia zawartości substancji organicznych oznaczonych jako OWO oraz stężenia jonów niklu, kadmu i ołowiu w zależności od rodzaju zastosowanego koagulantu przedstawiono w tabeli 2.

Zawartość związków organicznych oznaczona jako OWO po procesie koagulacji prowadzonej siarczanem glinu uległa obniżeniu z 22,2 do 13,3 mg C/dm<sup>3</sup>, natomiast przy zastosowaniu PAX-ów do 10,7–8,2 mg C/dm<sup>3</sup>. Najlepsze efekty uzyskano stosując PAX-XL1905. Koagulację przeprowadzono przy naturalnym pH wody. Jak wynika z doniesień literaturowych obniżenie pH mogłoby poprawić uzyskany efekt [23, 27, 28].

W przypadku metali ciężkich najlepsze efekty usuwania niklu, kadmu i ołowiu uzyskano również stosując PAX-XL1905. Stężenia jonów tych metali obniżyły się z ok. 0,3 mg/dm<sup>3</sup> odpowiednio do 0,24; 0,12 i 0,07 mg/dm<sup>3</sup>. Dobre efekty usunięcia ołowiu uzyskano także stosując PAX-XL60 i siarczan glinu. Otrzymano obniżenie stężenia jonów tego metalu odpowiednio do wartości 0,09 i 0,12 mg/dm<sup>3</sup>. Nie uzyskano jednak wartości spełniających warunki wody do spożycia [25]. Należy sądzić, że dodatkowe wspomaganie koagulacji węglem aktywnym umożliwiłoby uzyskanie wymaganego stężenia [6, 11].

**Tabela 2.** Wartości analizowanych wskaźników wody przed i po procesie koagulacji

**Table 2.** The values of analyzed indicators, before and after coagulation process

| Koagulant                                       | Dawka<br>mgAl/dm <sup>3</sup> | OWO<br>mgC/dm <sup>3</sup> | Jony metali ciężkich, mg/dm <sup>3</sup> |             |             |
|---|-------------------------------|----------------------------|--|-------------|-------------|
|   |                               |                            | niklu                                    | kadmu       | ołowiu      |
| Woda powierz.                                   | -                             | 22,2                       | 0,29*                                    | 0,29*       | 0,28*       |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 2                             | 14,6                       | 0,24                                     | 0,24        | 0,18        |
|   | 3                             | 13,8                       | 0,25                                     | 0,23        | 0,15        |
|   | 4                             | 14,0                       | 0,25                                     | 0,24        | 0,14        |
|   | 5                             | 13,3                       | 0,24                                     | 0,24        | <b>0,12</b> |
| PAX-XL10  | 2                             | 12,5                       | 0,26                                     | 0,23        | 0,20        |
|   | 3                             | 12,0                       | 0,24                                     | 0,22        | 0,18        |
|   | 4                             | 12,2                       | 0,25                                     | 0,22        | 0,16        |
|   | 5                             | 10,7                       | 0,25                                     | 0,23        | 0,17        |
| PAX-XL60  | 2                             | 13,8                       | 0,26                                     | 0,23        | 0,18        |
|   | 3                             | 12,5                       | 0,25                                     | 0,22        | 0,16        |
|   | 4                             | 11,6                       | 0,25                                     | 0,22        | <b>0,10</b> |
|   | 5                             | 10,4                       | 0,26                                     | 0,24        | <b>0,09</b> |
| PAX-XL69  | 2                             | 12,2                       | 0,27                                     | 0,25        | 0,22        |
|   | 3                             | 11,8                       | 0,25                                     | 0,22        | 0,17        |
|   | 4                             | 9,7                        | 0,26                                     | 0,23        | 0,14        |
|   | 5                             | <b>9,0</b>                 | 0,25                                     | 0,21        | 0,13        |
| PAX-XL1905                                      | 2                             | 10,2                       | 0,26                                     | 0,19        | 0,18        |
|   | 3                             | 9,5                        | 0,25                                     | 0,17        | 0,14        |
|   | 4                             | <b>8,2</b>                 | <b>0,24</b>                              | <b>0,12</b> | <b>0,09</b> |
|   | 5                             | <b>8,4</b>                 | 0,25                                     | <b>0,12</b> | <b>0,07</b> |

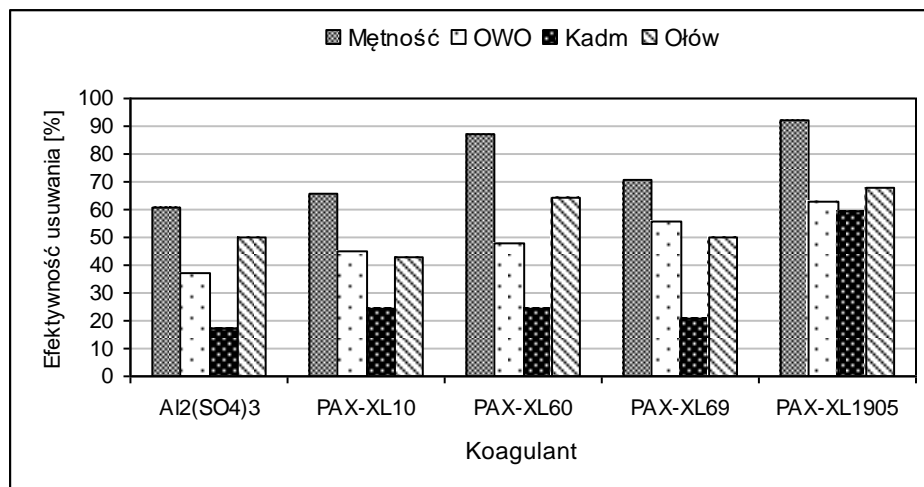
\*) – woda po modyfikacji

Porównanie procentowego usunięcia mętności, OWO, jonów kadmu i ołowiu z wody powierzchniowej w procesie koagulacji dla dawki koagulantów równej 4 mgAl/dm<sup>3</sup> przedstawiono na rys. 1.

Przy zastosowaniu PAX-XL1905 w dawce 4 mg Al/dm<sup>3</sup> obniżenie mętności wyniosło 92%, zawartości OWO 63%, stężenia jonów ołowiu i kadmu 68 i 59%. Stosując pozostałe PAX-y uzyskano usunięcie mętności wynoszące 66–87%, a OWO 45–56%, natomiast przy wykorzystaniu siarczanu glinu odpowiednio 61 i 37%. Przy wykorzystaniu PAX-XL10, PAX-XL60 i PAX-XL69 efektywność usuwania jonów ołowiu wyniosła 43–64%, a kadmu 21–24%. Jedynie w przypadku niklu,



bez względu za rodzaj zastosowanego koagulantu, obniżenie stężenia tego jonu było niewielkie i wyniosło 14–17%.



**Rys. 1.** Procent usunięcia mętności, OWO, jonów kadmu i ołowiu z wody powierzchniowej (PAX – wstępnie zhydrolizowane chlorki poliglinu)

**Fig. 1.** Percentage of removal of turbidity, TOC, cadmium and lead ions from surface water (PAX – polyaluminium chlorides)

Obniżenie stężenia metali ciężkich jest największe w zakresie pH, przy którym istnieje możliwość powstawania trudno rozpuszczalnych związków metali. Dla większości metali (nie wykazujących właściwości amfoterycznych), przy braku ligandów organicznych, skuteczność usuwania zwiększa się wraz ze wzrostem pH. Natomiast w przypadku metali tworzących połączenia z ligandami organicznymi, wzrost stężenia jonów OH<sup>-</sup> zmniejsza stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych, i tym samym metali, gdyż zanieczyszczenia te są usuwane łącznie [16]. Podczas prowadzonych badań, w zakresie pH 7,0–7,9, analizowane metale występowały głównie w postaci form kationowych (Cd<sup>2+</sup>, CdCl<sup>+</sup>, Pb(OH)<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) [7]. O usuwaniu metali decydowała zatem adsorpcja, kompleksowanie powierzchniowe i wymiana jonowa.

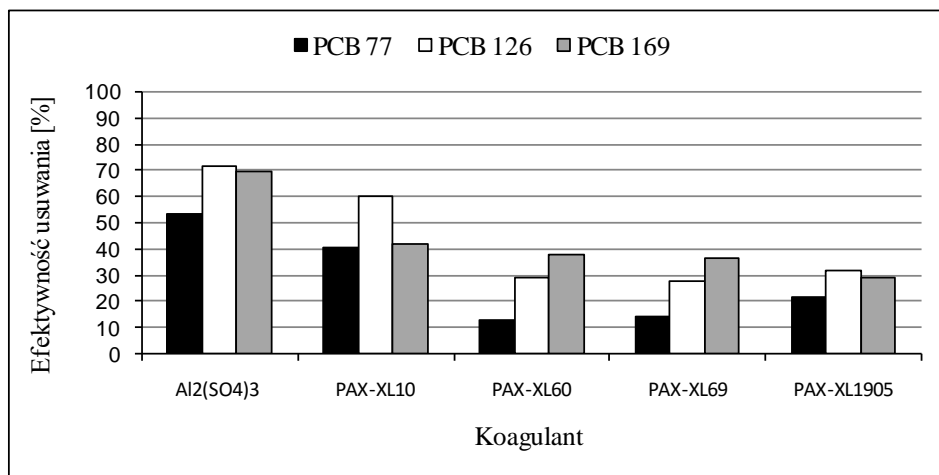
Stężenie sumaryczne koplarnych PCB w pobranej wodzie było niskie i wynosiło 4,7 ng/dm<sup>3</sup>. Wyniki badań usuwania koplarnych PCB z wody dla dawki koagulantów 4 mg Al/dm<sup>3</sup> z dodatkową ilością mieszaniny wzorcowej PCB MIX 13 przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3.** Stężenia koplanarnych PCB w wodzie przed i po procesie koagulacji  
**Table 3.** Concentrations of coplanar PCBs in water before and after coagulation process

| Koagulant                                       | Stężenie, ng/dm <sup>3</sup> |             |             |              |
|---|------------------------------|-------------|-------------|--------------|
|   | PCB 77                       | PCB 126     | PCB 169     | Σ PCB        |
| Woda powierz.*                                  | 300,0                        | 300,0       | 300,0       | 900,0        |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | <b>138,5</b>                 | <b>85,0</b> | <b>90,4</b> | <b>313,9</b> |
| PAX-XL10  | 178,9                        | 120,0       | 174,4       | 473,3        |
| PAX-XL60  | 262,0                        | 211,9       | 185,5       | 659,4        |
| PAX-XL69  | 256,5                        | 217,2       | 190,6       | 664,3        |
| PAX-XL1905                                      | 235,0                        | 203,6       | 212,1       | 650,7        |

\*) – woda po modyfikacji

Najlepsze efekty usuwania koplanarnych PCB uzyskano stosując siarczany glinu. Stężenia koplanarnych kongenerów PCB o kodach: 77, 126 i 169 obniżyły się z 300 ng/dm<sup>3</sup> odpowiednio do 139, 85, 90 ng/dm<sup>3</sup>. Sumaryczne stężenie PCB zmniejszyło się o 65% (rys. 2). Efektywność usuwania poszczególnych kongenerów wynosiła od 54% (PCB 77) do 72% (PCB 126). Wykorzystanie koagulantu PAX-XL10 pozwoliło na zmniejszenie sumarycznego stężenia koplanarnych PCB o 47%. Stężenia kongenerów PCB: 77, 126 i 169 obniżyły się odpowiednio do 179, 120, 174 ng/dm<sup>3</sup>. Efektywność usuwania poszczególnych kongenerów wynosiła od 40% (PCB 77) do 60% (PCB 126). Najmniejszy stopień usuwania PCB stwierdzono stosując koagulanty PAX-XL60, PAX-XL69 i PAX-XL1905, dla których sumaryczne stężenie koplanarnych kongenerów obniżyło się odpowiednio o 27, 26 i 28%. Skuteczność usuwania PCB 77 była najniższa i wynosiła od 13% (PAX-XL60) do 22% (PAX-XL1905). Dla tych koagulantów większy stopień usuwania w zakresie od 29 do 38% stwierdzono dla PCB 169.



**Rys. 2.** Efektywność usuwania koplarnych PCB z wody (PAX – chlorki poliglinu)

**Fig. 2.** Removal efficiency of coplanar PCBs from surface water (PAX – polyaluminium chlorides)

Zastosowanie powyższych koagulantów było bardziej skuteczne w usuwaniu wyżej chlorowanych bifenyli tj. PCB 126 i 169, co wynika z ich lepszej adsorpcji na cząstkach zawieszonych w porównaniu do niżej chlorowanych kongenerów [4, 33]. Kongenery z większą ilością atomów chloru w cząsteczce bifenylu charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie i dużymi wartościami współczynnika  $K_{ow}$  [34]. Wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce bifenylu wzrasta również wartość współczynnika podziału  $K_p$  opisującego hydrofobową sorpcję kongenerów PCB. Wykorzystanie koagulantów do usuwania polichlorowanych kongenerów z wody wykazali Li i współl. [18] oraz Gjessing i współl. [8]. Autorzy w wodzie do spożycia uzyskali 95% obniżenie sumarycznego stężenia dioksyn i dioksynopodobnych [18]. Dobre rezultaty usuwania PCB z wody uzyskuje się również stosując węgiel aktywny [15]. Autorzy wykazali, że na węglu aktywnym najlepiej sorbuje się (34–100%) kongenery nie posiadające chloru w pozycjach *orto*.

## 5. Podsumowanie

Zastosowanie wstępnie zhydrolizowanych soli, chlorków poliglinu, pozwoliło na uzyskanie lepszych efektów oczyszczania wody (z wy-

jątkiem usuwania PCB) niż przy wykorzystaniu soli niezhydroлизованей, siarczanu glinu. Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- z przebadanych koagulantów najlepsze efekty usuwania mętności, barwy, jonów kadmu i ołowiu otrzymano po zastosowaniu PAX-XL1905, chlorku poliglinu o największej zasadowości; uzyskano 92% obniżenie mętności, 83% barwy, 59 i 68% stężenia odpowiednio kadmu i ołowiu; zawartość OWO obniżyła się o 63%,
- przy zastosowaniu PAX-XL1905 uzyskano stężenie glinu pozostałego w wodzie oczyszczonej poniżej  $0,05 \text{ mg/dm}^3$ , natomiast przy użyciu siarczanu glinu  $0,3 \text{ mg/dm}^3$ ,
- najlepsze efekty usuwania toksycznych kongenerów PCB otrzymano po zastosowaniu siarczanu glinu, sumaryczne stężenie PCB zmniejszyło się o 65%, a efektywność usuwania poszczególnych kongenerów wynosiła od 54% (PCB 77) do 72% (PCB 126).

*Badania wykonano w ramach realizacji pracy BS-PB-402-301/2011*

## Literatura

1. **Bodzek M., Konieczny K.:** Procesy membranowe w uzdatnianiu wody – przegląd piśmiennictwa. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 9, 2, 129–159 (2007).
2. **Chang Q., Wang G.:** *Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals*. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 4636–4643, 2007.
3. *Charakterystyka wodnych roztworów chlorków poliglinu*. (30.12.2012). <http://www.kemipol.com.pl/produkt>.
4. **Cornelissen G., Hassell K.A., Van Noort P.C.M., Kraaij R., Van Ekeren P.J., Dijkema C., De Jager H.A.J., Govers H.:** *Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: relations with sorbent and sorbate characteristics*. *Environ. Pollut.*, 108, 69–80 (2000).
5. **El Samrani A.G., B.S. Lartiges B.S., Villiéras F.:** *Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization*. *Water Res.*, 42, 951–960 (2008).
6. **Faur-Brasquet C., Kadirvelu K., P. Cloirec P.:** *Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter*. *Carbon*, 40, 2387–2392 (2002).

7. **Genc-Fuhrman H., Mikkelsen P.S., Ledin A.:** *Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents.* Water Res., 41, 591–602 (2007).
8. **Gjessing E.T., Steiro Ch., Becher G., Christy A.:** *Reduced analytical availability of polychlorinated biphenyls (PCBs) in colored surface water.* Chemosphere, 66, 644–649 (2007).
9. **Grochowalski A., Chrzęszcz R.:** *The Result of the Large Scale Determination of PCDDs, PCDFs and Coplanar PCBs in Polish Food Product Samples using GC-MS/MS Technique.* Organohalogen Compounds, 47, 306–310 (2000).
10. **Grochowalski A.:** *Badania nad oznaczaniem dioksyn w środowisku.* Normalizacja, 4, 3–9 (2002).
11. **Guo M., Qiu G., Song W.:** *Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water.* Waste Manage., 30, 308–315 (2010).
12. **Hilal N., Al-Abri M., Moran A., Al-Hinai H.:** *Effects of heavy metals and polyelectrolytes in humic substance coagulation under saline conditions.* Desalination, 220, 85–95 (2008).
13. **Howell N.L., Suarez M.P., Riafi H.S., Koenig L.:** *Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment and aquatic biota in the Huston Ship Chanel, Texas.* Chemosphere, 70, 593–606 (2008).
14. **Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K.:** *Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie ultrafiltracji.* Ochrona Środowiska, 1, 68, 7–12 (1998).
15. **Kawashima A., Katayama M., Matsumoto N., Honda K.:** *Physico-chemical characteristics of carbonaceous adsorbent for dioxin-like polychlorinated biphenyl adsorption.* Chemosphere, 83, 823–830 (2011).
16. **Kowal A.L., Świdorska-Bróz M.:** *Oczyszczanie wody.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
17. **Li X., Peng, P. Zgang S., Man R., Sheng G., Fu J.:** *Removal of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by three coagulants in simulated coagulation processes for drinking water treatment.* J. Hazard. Mater., 162, 180–185 (2009).
18. **Lin Jr-L., Huang Ch., Pan J.R., Wang D.:** *Effect of Al(III) speciation on coagulation of highly turbid water.* Chemosphere, 72, 189–196 (2008).
19. **Matilainen A., Vepsäläinen M., Sillanpää M.:** *Natural organic matter removal by coagulation during water treatment: A review.* Adv. Colloid Interface Sci., 159, 189–197 (2010).

20. **Mechlińska A., Gdaniec-Pietryka M., Wolska L., Namieśnik J.:** *Evolution of models for sorption of PAHs and PCBs on geosorbents.* Trends in Analytical Chemistry, 28, 4, 466–482 (2009).
21. **Oleszczuk P.:** *Biodostępność i bioakumulacja hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych. Część I. Informacje ogólne.* Biotechnologia, 1, 76, 9–25 (2007).
22. **Piotrowski S.:** *Obecność polichlorowanych bifenyli (PCB) i pestycydów chloroorganicznych (OCP) w osadach dennych ujścia Odry.* Przegląd Geologiczny, 51, 10, 835–840 (2003).
23. **Rak M., Świdarska-Bróż M.:** *Przydatność wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody.* Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3–4, 6, 347–359 (2003).
24. **Rosińska A.:** *Badania zawartości polichlorowanych bifenyli w wodzie i osadach dennych Warty na wysokości Częstochowy.* Ochrona Środowiska, 32, 1, 5–20 (2010).
25. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. Nr 72, poz. 466).*
26. **Sapota G.:** *Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in seawater of the Southern Baltic Sea.* Desalination, 162, 153–157, 2004.
27. **Szlachta M., Adamski W.:** *Ocena skuteczności usuwania naturalnych związków organicznych z wody w procesie koagulacji objętościowej.* Ochrona Środowiska, 3, 30, 9–12 (2008).
28. **Świdarska-Bróż M., Rak M., Molczan M., Bilyk A.:** *Wpływ zasadowości koagulantów glinowych i pH wody na usuwanie zanieczyszczeń organicznych.* Ochrona Środowiska, 4, 30, 29–33 (2008).
29. **Świdarska-Bróż M.:** *Mikrozanieczyszczenia wód i możliwości ich usuwania.* Ochrona Środowiska, 3, 50, 23–28 (1993).
30. **Yan M., Wang D., Ni J., Qu J., Chow Ch.W.K., Liu H.:** *Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics.* Water Res., 42, 3361–3370, 2008.
31. **Yan M., Wang D., Qu J., Ni J., Chow Ch.W.K.:** *Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization.* Water Res., 42, 2278–2286 (2008).
32. **Yang Z., Gao B., Yue Q.:** *Coagulation performance and residual aluminum speciation of  $Al_2(SO_4)_3$  and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment.* Chem. Eng. J., 165, 122–132 (2010).

33. **Yuyang G., Deptino J.V., Rhee G.Y., Liu X.:** *Desorption rates of two PCB congeners from suspended sediment I. Experimental results.* Water Res., 32, 2507–2517 (1998).
34. **Zhou W., Zhai Z., Wang Z., Wang L.:** *Estimation of *n*-octanol/water partition coefficients ( $K_{ow}$ ) of all PCB congeners by density functional theory.* J. Mol. Struct-Theochem., 755, 137–145 (2005).

## **Removal of PCBs and Heavy Metal Ions from Surface Water by Coagulation**

### **Abstract**

The aim of the presented research was to analyse the pollution of the Warta River (Poland) with coplanar PCBs (77, 126 and 169) and heavy metals (Ni, Cd, Pb). Aluminum sulfate and pre-hydrolyzed polyaluminum chloride (PAX-XL10, PAX-XL60, PAX-XL69, PAX-XL1905) were used as coagulants, and the following parameters were analysed in water samples from the Warta River: turbidity, colour, TOC and concentrations of PCBs and heavy metals (Ni, Cd, Pb).

Composition of water was modified in order to obtain concentrations of each heavy metal of ca. 0.3 mg/L with implementation of particular amounts of cadmium-, lead nitrate ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) and nickel chloride ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). In order to obtain concentration of 300 ng/L in case of each congener, a standard mixture PCB MIX3, which consisted of indicator congeners, was added to water.

After application of PAX-XL1905, polyaluminum chloride with the highest alkalinity, the best results (among the investigated coagulants) for chosen contaminants removal were obtained; 92% decrease of turbidity and 63% TOC concentration was acquired. In case of heavy metals, best effects were obtained for lead and cadmium removal using PAX-XL1905. Concentration of these metals was reduced from 0.3 mg/L to 0.07 and 0.12 mg/L, respectively. Good results of lead removal were also obtained with use of the other coagulants: PAX-XL60 and aluminum sulfate; its concentrations were decreased to following values: 0.09, and 0.12 mg/L, respectively. When PAX-XL1905 was applied, the residual aluminum concentration in purified water was below 0.05 mg/L, whereas, when aluminum sulfate was used the concentration was below 0.3 mg/L.

The highest removal rates for indicator PCBs were obtained with use of aluminum sulfate. Total concentration of PCBs was reduced by 65%. Removal efficiency for particular congeners amounted from 54% (PCB 77) to 72% (PCB 126).