

ZESZYTY NAUKOWE
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

P. 3355 / 04

Krzysztof BARBUSIŃSKI

**INTENSYFIKACJA PROCESU
OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
I STABILIZACJI OSADÓW
NADMIERNYCH
Z WYKORZYSTANIEM
ODCZYNNIKA FENTONA**



Gliwice 2004

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1603



Krzysztof BARBUSIŃSKI

**INTENSYFIKACJA PROCESU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
I STABILIZACJI OSADÓW NADMIERNYCH
Z WYKORZYSTANIEM ODCZYNNIKA FENTONA**

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Marek M. SOZAŃSKI
Dr hab. inż. Mirosław KRZEMIENIEWSKI –
Prof. Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
REDAKTOR DZIAŁU — Prof. dr hab. inż. Jolanta BOHDZIEWICZ
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta LEŚKO

REDAKCJA

Mgr Anna BŁAŻKIEWICZ

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja NOWACKA

PL ISSN 0867-6038

© Copyright by Krzysztof BARBUSIŃSKI

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

1. WPROWADZENIE	9
2. CEL PRACY	13
3. PRZEGLĄD PIŚMIENICTWA I ZAGADNIEŃ NAUKOWYCH	16
3.1. Podstawy reakcji Fentona	16
3.1.1. Klasyczna reakcja Fentona i jej modyfikacje	16
3.1.2. Fotokatalityczna reakcja Fentona	21
3.1.3. Reakcja elektro-Fentona	23
3.2. Reakcja Fentona w środowisku naturalnym	24
3.2.1. Reakcja Fentona w wodach naturalnych	24
3.2.2. Reakcja Fentona w atmosferze	25
3.3. Reakcja Fentona w systemach biologicznych	26
3.4. Wykorzystanie odczynnika Fentona do rozkładu zanieczyszczeń	29
3.4.1. Praktyczne aspekty stosowania odczynnika Fentona	29
3.4.2. Efektywność stosowania odczynnika Fentona	32
3.4.3. Toksyczność produktów utleniania zanieczyszczeń	36
4. PRZEDMIOT I ZAKRES BADAŃ	38
5. METODYKA EKSPERYMENTU I INSTALACJE BADAWCZE	51
5.1. Oznaczenia analityczne	51
5.2. Instalacje badawcze i metodyka badań	53
5.2.1. Badania ścieków	53
5.2.2. Badania osadów	56
6. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	59
6.1. Oczyszczanie ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego	59
6.1.1. Parametry stosowania odczynnika Fentona	59
6.1.2. Kinetyka zmian wartości ChZT	62
6.1.3. Model kinetyczny zmian wartości ChZT	63

6.2.	Oczyszczanie ścieków z produkcji pestycydów	68
6.2.1.	Parametry stosowania odczynnika Fentona	68
6.2.2.	Toksyczność ścieków	71
6.2.3.	Podatność osadów na odwadnianie	72
6.3.	Zmiany toksyczności ścieków oczyszczanych odczynnikiem Fentona	72
6.3.1.	Parametry stosowania odczynnika Fentona dla zmian ChZT i toksyczności	73
6.3.2.	Kinetyka zmian wartości ChZT i toksyczności	77
6.3.3.	Modele kinetyczne zmian wartości ChZT i toksyczności	78
6.3.4.	Ocena jakości modeli kinetycznych	88
6.4.	Destabilizacja przepracowanych emulsji olejowych	91
6.4.1.	Zastosowanie wybranych metod destabilizacji	91
6.4.2.	Badania uściślające z wykorzystaniem odczynnika Fentona	93
6.5.	Stabilizacja nadmiernych osadów czynnych	97
6.5.1.	Stabilizacja osadów w reaktorach okresowych	97
6.5.2.	Stabilizacja osadów w reaktorach z półciąglym zasilaniem	107
6.6.	Modyfikacja odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnego źródła H_2O_2	113
6.6.1.	Zależność między stężeniem PermeOxu a ilością uwalnianego H_2O_2	113
6.6.2.	Kolejność dawkowania reagentów	114
6.6.3.	Parametry stosowania zmodyfikowanego odczynnika Fentona	115
6.6.4.	Porównanie efektów stosowania zmodyfikowanego i klasycznego odczynnika Fentona	122
6.6.5.	Detoksykacja ścieków	125
6.7.	Modyfikacje odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnych źródeł żelaza	126
6.7.1.	Proces H_2O_2/Fe^0	127
6.7.2.	Proces $PermeOx/Fe^0$	130
6.7.3.	Proces H_2O_2 /wiórki stalowe i $PermeOx$ /wiórki stalowe	132
6.7.4.	Zastosowanie odczynnika Fentona w reaktorze przepływowym	136
7.	DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ	140
8.	WNIOSKI KOŃCOWE	150
	LITERATURA	153
	STRESZCZENIE	166

CONTENTS

KEY SYMBOLS	7
1. INTRODUCTION	9
2. OBJECTIVE OF THE WORK	13
3. REVIEW OF LITERATURE AND SCIENTIFIC PROBLEMS	16
3.1. Basis of Fenton reaction	16
3.1.1. Classical Fenton reaction and its modifications	16
3.1.2. Photocatalytic Fenton reaction	21
3.1.3. Electro-Fenton reaction	23
3.2. Fenton reaction in natural environment	24
3.2.1. Fenton reaction in natural waters	24
3.2.2. Fenton reaction in atmosphere	25
3.3. Fenton reaction in biological systems	26
3.4. Use of Fenton reagent for degradation of pollutants	29
3.4.1. Practical aspects of Fenton reagent application	29
3.4.2. Effectiveness of Fenton reagent application	32
3.4.3. Toxicity of oxidation products	36
4. SUBJECT AND SCOPE OF THE RESEARCH	38
5. RESEARCH METHODOLOGY AND EXPERIMENTAL INSTALLATIONS	51
5.1. Analytical methods	51
5.2. Experimental installations and procedures	53
5.2.1. Examination of wastewater	53
5.2.2. Examination of sludges	56
6. DISCUSSION OF RESULTS	59
6.1. Treatment of wastewater from production of maleic acid anhydride	59
6.1.1. Parameters of Fenton reagent application	59
6.1.2. Kinetics of COD changes	62
6.1.3. Kinetic model of COD changes	63

6.2. Treatment of wastewater from production of pesticides	68
6.2.1. Parameters of Fenton reagent application	68
6.2.2. Toxicity of wastewater	71
6.2.3. Dewaterability of sludges	72
6.3. Toxicity changes of wastewater treated by Fenton reagent	72
6.3.1. Parameters of Fenton reagent application for COD and toxicity changes	73
6.3.2. Kinetics of COD and toxicity changes	77
6.3.3. Kinetic models for COD and toxicity changes	78
6.3.4. Evaluation of the quality of kinetic models	88
6.4. Destabilization of used oil emulsions	91
6.4.1. Application of selected methods of stabilization	91
6.4.2. Qualifying research using Fenton reagent	93
6.5. Stabilization of excess activated sludges	97
6.5.1. Stabilization of sludges in batch reactors	97
6.5.2. Stabilization of sludges in semi-continuous flow reactors	107
6.6. Modification of Fenton reagent using alternative source of H ₂ O ₂	113
6.6.1. Dependence between PermeOx concentration and H ₂ O ₂ release	113
6.6.2. Sequence of reagents dosage	114
6.6.3. Parameters of modified Fenton reagent application	115
6.6.4. Comparison of modified and classical Fenton reagent effectiveness	122
6.6.5. Detoxification of wastewater	125
6.7. Modifications of Fenton reagent using alternative sources of iron	126
6.7.1. Process H ₂ O ₂ /Fe ⁰	127
6.7.2. Process PermeOx/Fe ⁰	130
6.7.3. Process H ₂ O ₂ /swarf and PermeOx/swarf	132
6.7.4. Use of Fenton reagent in continuous-flow reactor	136
7. DISCUSSION OF RESULTS	140
8. CONCLUSIONS	150
REFERENCES	153
SUMMARY	168

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- A – współczynnik częstości $\left[\frac{1}{\text{min}} \cdot \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{g}} \right)^{n+p} \right]$,
- AO – aktywność oddechowa osadu czynnego [mg O₂/g_{sm}·h],
- AD – aktywność enzymatyczna osadu czynnego [mg TF/g_{smo}·h],
- A_t/A₀ – stosunek wartości absorpcji po czasie reakcji (t) do wartości początkowej,
- C₀ – stężenie początkowe [mg/dm³],
- C – stężenie [mg/dm³],
- CSK – czas ssania kapilarnego [s],
- d – stężenie resztkowe H₂O₂ [mg/dm³],
- d_{zi} – wewnętrzna średnica reaktora przepływowego (średnica złoża) [cm],
- F – wartość testu Fishera,
- H_{zi} – wysokość złoża [cm],
- INHIB – stopień inhibitowania funkcji życiowych bakterii *Vibrio fischeri* [%],
- IO – indeks objętościowy osadu [cm³/g],
- k – stała szybkości reakcji m-tego rzędu $\left[\frac{\text{dm}^3(m-1)}{\text{mg}^{(m-1)} \cdot \text{min}} \right]$, $\left[\frac{\text{dm}^3(m-1)}{\text{mg}^{(m-1)} \cdot \text{doba}} \right]$,
- Ł – ładunek zanieczyszczeń [kg/d],
- m – rząd reakcji [-],
- N – liczba obserwacji,
- ORP – potencjał oksydacyjno-redukcyjny [mV],
- P_{zi} – powierzchnia złoża [cm²],
- q – obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń [kg/kg·d],
- q_n – obciążenie hydrauliczne złoża [m³/m³·h],
- Q – przepływ ścieków [m³/d], [dm³/h],
- R – stała gazowa R = 8,314 [J/mol·K],

- s.m. – sucha masa ogólna [g/dm³],
- s.m.o.– sucha masa organiczna [g/dm³],
- t – czas [s], [min], [h], [d],
- t₅₀ – czas połówkowy (okres połowicznej przemiany) [d],
- t₄₀ – minimalny czas stabilizacji [d],
- T – temperatura bezwzględna [K],
- v – prędkość filtracji [m/h],
- V – objętość [m³],
- V_{zł} – objętość złoża [dm³],
- X – stężenie osadu czynnego [kg/m³],
- \bar{x} – wartość średnia,
- x_n – wartości wyjścia obiektu,
- \hat{x}_n – wartości wyjścia modelu,
- ΔE_a – energia aktywacji [J/mol],
- σ_z² – wariancja,
- σ_{x-i}² – wariancja resztowa,
- n, p – współczynniki w równaniu kinetycznym.

1. WPROWADZENIE

Rozwój przemysłu chemicznego uważa się za jeden z głównych czynników postępu cywilizacyjnego, jednocześnie przypisując mu największy udział w degradacji środowiska naturalnego. Tymczasem znaczenie „chemii” w gospodarce i życiu codziennym jest tak wielkie, że postulowane niekiedy ze względów ekologicznych ograniczenie produkcji chemicznej byłoby niemożliwe bez poważnego kryzysu cywilizacyjnego [204].

W Polsce ścieki przemysłowe (bez uwzględnienia wód chłodniczych) w 2000 r. stanowiły 40,3% ogólnej ilości ścieków odprowadzanych bezpośrednio do wód powierzchniowych [137]. Z 1007,5 hm³ ścieków przemysłowych wymagających oczyszczania, ponad 5% nie było w ogóle oczyszczanych, 64,3% oczyszczano tylko mechanicznie, 12,8% - chemicznie, a 17,9% - biologicznie. Zmniejszenie ChZT o ponad 75% uzyskano jedynie w przypadku 15,5% (1999 r.) i 18,2% (2000 r.) oczyszczanych ścieków. Dla BZT₅ wartości te wynosiły odpowiednio 19,3% i 22,3%. Około 20% zakładów odprowadzających ścieki nie miało oczyszczalni ścieków. Szczególnie duże ilości związków trudno rozkładalnych i toksycznych wprowadza do środowiska przemysł chemiczny, zwłaszcza przemysł nawozów sztucznych i przemysł organiczny. Dotyczy to nie tylko Polski. Badania prowadzone w USA wykazały, że pomimo przeznaczania dużych kwot na poszukiwania najlepszych metod oczyszczania ścieków z przemysłu chemicznego, właśnie te ścieki najbardziej zanieczyszczają odbiorniki wodne. Ponadto ścieki takie, nawet biologicznie oczyszczone, mogą też zawierać wiele produktów metabolizmu i półproduktów rozkładu specyficznych substancji organicznych trudnych do identyfikacji i całkowitego usunięcia np. w procesach uzdatniania wód powierzchniowych [74].

Oczyszczanie wielu rodzajów ścieków przemysłowych stwarza poważne problemy natury technicznej i technologicznej. Wynika to z faktu, iż ścieki przemysłowe charakteryzują się z zasady niejednorodnym składem, wysokim stężeniem zanieczyszczeń organicznych oraz zawartością specyficznych substancji, często o charakterze toksycznym. W wielu przypadkach, jak np. w przemyśle chemicznym, duże wahania ilości i jakości tych ścieków wynikają ze zmienności produkcji spowodowanej aktualnym, często krótkoterminowym zapotrzebowaniem rynkowym na określony produkt. Ze względu na charakter ogólnotoksyczny, muta- i kancerogenny sporej ilości związków organicznych wprowadzanych do środowiska z tymi ściekami oraz z uwagi na niską biodegradowalność wielu z tych związków (np. tzw. „twarde” detergenty, pestycydy, polichlorowane bifenyle czy też wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), zagrożenia z powyższego wynikające są bardzo poważne.

Do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych stosuje się wiele sposobów oczyszczania opartych na metodach biologicznych, fizykalnych i fizykochemicznych, jak również chemicznych. Wynika to z bardzo zróżnicowanego charakteru i składu ścieków, pochodzących nawet z zakładów o tej samej specyfice produkcji. W wielu przypadkach dla uzyskania wymaganych efektów końcowych konieczne jest zastosowanie kilku metod łącznie. Ograniczeniem dla stosowania samych metod biologicznych jest często negatywny wpływ wielu zanieczyszczeń zawartych w niektórych rodzajach ścieków przemysłowych na stan fizjologiczny mikroorganizmów oraz fakt, że w wielu przypadkach zanieczyszczenia te nie są biodegradowalne. Z kolei metody fizykalne i fizykochemiczne, jeśli pozwalają nawet na uzyskanie odpowiedniego stopnia oczyszczania, to nie powodują rozkładu poszczególnych zanieczyszczeń zawartych w ściekach, lecz jedynie ich przeniesienie z fazy ciekłej (ścieki) do innej, np. osadu, co w przypadku substancji toksycznych, jak również często kancerogennych i mutagennych nie rozwiązuje całościowo problemu.

Dlatego obecnie w coraz większym stopniu do degradacji zanieczyszczeń toksycznych lub trudno rozkładalnych zawartych w ściekach przemysłowych wykorzystuje się metody chemicznego utleniania. Zaletą procesów utleniania zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych jest to, że poza usunięciem węgla organicznego następuje destrukcja zanieczyszczeń opornych na biodegradację oraz związków toksycznych do prostszych, ulegających dalszemu rozkładowi na drodze biologicznej. Jednocześnie wiele związków organicznych może być utlenianych bezpośrednio do ditlenku węgla i wody [42]. Wśród wielu stosowanych w praktyce utleniaczy, jak np. chlor i jego związki, nadmanganian potasu, ozon oraz nadtlenek wodoru, tylko ten ostatni nie tworzy z utlenianymi związkami szkodliwych produktów ubocznych, a podczas jego rozkładu powstaje tlen i woda. Stąd często nadtlenek wodoru określa się mianem utleniacza ekologicznego, przy czym odgrywa on coraz większą rolę jako alternatywny środek utleniający w technikach ochrony środowiska [66, 68, 69]. Na świecie obserwuje się coraz większe zużycie H_2O_2 w procesach oczyszczania ścieków oraz usuwania substancji toksycznych. Przykładowo, w USA największy wzrost zużycia (10% rocznie) nadtlenu wodoru związany jest z ochroną środowiska [66]. Nadtlenek wodoru jako nośnik tlenu wykorzystywany jest też czasami jako dodatkowe źródło tlenu dla osadu czynnego w biologicznych oczyszczalniach ścieków. Natomiast w Polsce nadtlenek wodoru jest jeszcze reagentem mało docenianym w technikach ochrony środowiska.

Bardzo obiecujące staje się też stosowanie kombinowanych układów oczyszczania integrujących chemiczne i biologiczne procesy utleniania zanieczyszczeń [10, 168]. Integracja tych procesów może prowadzić do zwiększenia efektywności usuwania wielu trudno podatnych na biologiczny rozkład oraz toksycznych zanieczyszczeń w ściekach, ograniczając jednocześnie ilości niezbędnych reagentów chemicznych.

W oczyszczalniach biologicznych powstaje także duża ilość osadów, których wspólną charakterystyczną cechą jest znaczna skłonność do zagniwania oraz wysoki stopień uwodnienia decydujący o ich znacznej objętości. Osady te zawierają również bakterie chorobotwórcze, pasożyty oraz wirusy. Z powyższych względów osady ściekowe należy przed ich zagospodarowaniem odpowiednio ustabilizować, czyli zmineralizować. Jednak w przemysłowych biologicznych oczyszczalniach występują często większe problemy nie tylko z oczyszczaniem ścieków, ale także z unieszkodliwianiem osadów niż w obiektach komunalnych. Substancje toksyczne zawarte w ściekach przemysłowych mogą kumulować się w osadach i negatywnie oddziaływać na mikroorganizmy biorące udział w procesie stabilizacji. Największe problemy stwarzały zawsze osady z przemysłów uważanych za uciążliwe, takich jak: przemysł chemiczny, celulozowo-papierniczy, metalurgiczny, włókienniczy czy chemicznej przeróbki węgla. W ściekach miejskich związki trudno lub nierozkładalne biologicznie nie występują w takich ilościach, jak w ściekach z wyżej wymienionych przemysłów. Z tego też względu stabilizacja osadów w oczyszczalniach przemysłowych wymaga dłuższego czasu, a jej efekty nierzadko bywają gorsze w porównaniu z efektami stabilizacji osadów komunalnych [14]. Dlatego zastosowanie metod utleniania chemicznego powinno być pomocne do intensyfikacji procesu tlenowej stabilizacji, w wyniku czego uzyska się lepszy efekt mineralizacji osadów i skrócenie wymaganego czasu procesu.

Nadtlenek wodoru oraz inne utleniacze stosowane indywidualnie mogą często okazać się zbyt słabe do efektywnej degradacji trudno rozkładalnych i/lub toksycznych zanieczyszczeń chemicznych w ściekach przemysłowych. Stąd w ostatnich latach znaczną uwagę poświęca się badaniom i wdrażaniu tzw. metod pogłębionego utleniania (*Advanced Oxidation Processes – AOPs*) [26, 42, 92, 96, 132, 147, 156, 157, 168]. Wspólną cechą tych metod jest to, że umożliwiają generowanie wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych OH^* , które wchodzi w reakcję niemal ze wszystkimi organicznymi zanieczyszczeniami. Ze względu na wysoką efektywność w degradowaniu większości organicznych zanieczyszczeń metody pogłębionego utleniania są obecnie coraz częściej brane pod uwagę jako najbardziej obiecujące, alternatywne sposoby oczyszczania w stosunku do metod konwencjonalnych [104, 136].

Sposoby wytwarzania rodników OH^* są różne, ale można je w pewnym uproszczeniu podzielić na 3 grupy [78, 130]. Do pierwszej grupy należą procesy chemiczne zachodzące w układzie jednofazowym, bez stosowania promieniowania. Wytwarzanie rodników OH^* zachodzi pod wpływem wspólnego działania ozonu i nadtlenu wodoru (O_3/H_2O_2 – metoda *Peroxone*), ozonu w środowisku alkalicznym (O_3/OH^-) oraz mieszaniny H_2O_2 i jonów Fe^{2+} (odczynnik Fentona). Druga grupa obejmuje procesy w układzie jednofazowym, wykorzystujące promieniowanie elektromagnetyczne. Należą tu procesy wymienione wyżej,

wspomagane promieniowaniem UV: ($O_3/H_2O_2/UV$), ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$), ($H_2O_2/Fe^{3+}/UV$) oraz dodatkowo działanie H_2O_2 lub ozonu i promieniowania UV (H_2O_2/UV), (O_3/UV). Do trzeciej grupy należą procesy fotokatalityczne zachodzące w układzie dwufazowym z udziałem fotokatalizatora półprzewodnikowego (najczęściej TiO_2) i promieniowania UV (TiO_2/UV).

Reakcja jonów Fe^{2+} z nadtlenkiem wodoru nazywana jest reakcją Fentona, a mieszanina tych reagentów tworzy tzw. odczynnik Fentona. Uważa się, że stosowanie odczynnika Fentona jest bardzo efektywną metodą degradowania większości zanieczyszczeń i konkurencyjną w stosunku do innych metod pogłębionego utleniania ze względu na ogólną dostępność reagentów, prostotę oraz brak konieczności zastosowania specjalistycznej aparatury (jak na przykład generatorów ozonu czy lamp UV). Wśród niekwestionowanych zalet stosowania odczynnika Fentona wymienić można fakt, że w procesie utleniania nie powstają chlorowane związki organiczne ani inne szkodliwe produkty, jak to ma miejsce w przypadku chlorowania czy nawet ozonowania [98, 131, 172]. Ponadto proces jest homogeniczny – brak jest więc ograniczeń związanych z przenoszeniem masy [132]. Wykorzystanie odczynnika Fentona sprawdza się także w przypadku oczyszczania ścieków barwnych i posiadających dużą mętność, gdzie w takich przypadkach zastosowanie technik na bazie promieniowania UV jest bardzo ograniczone.

Jednak do tej pory większość badań z wykorzystaniem odczynnika Fentona prowadzono w odniesieniu do wybranych konkretnych zanieczyszczeń, a znacznie mniej dla rzeczywistych ścieków przemysłowych [130, 156, 160, 168]. W konsekwencji odczynnik Fentona wykorzystywany jest w bardzo małym stopniu w skali technicznej do oczyszczania niepodatnych na biodegradację i niebezpiecznych ścieków przemysłowych. Szczególnie w Polsce zastosowanie odczynnika Fentona w tym zakresie niemalże nie wyszło poza skalę laboratoryjną [96], chociaż od kilku lat w Zakładach Azotowych w Puławach uruchomiono produkcję nadtlenku wodoru, co sprawia, że reagent ten jest łatwo dostępny i relatywnie tani. Wyniki obszernych badań, przedstawione w prezentowanej pracy, powinny się przyczynić do lepszego zrozumienia zalet i znacznie szerszego wykorzystania odczynnika Fentona w technologii oczyszczania ścieków przemysłowych.

2. CEL PRACY

Pomimo swojej prostoty i łatwości stosowania odczynnik Fentona nadal nie znajduje szerszego praktycznego zastosowania do degradacji zanieczyszczeń ściekowych. Wynika to z faktu, że brakuje kompleksowych opracowań naukowych dowodzących, że wykorzystanie odczynnika Fentona może być skuteczną, a przez to powszechnie stosowaną metodą oczyszczania ścieków przemysłowych trudnych do unieszkodliwienia za pomocą tradycyjnych technologii. Nieselektywne działanie utleniające rodników OH^\bullet daje podstawę do założenia, że odczynnik Fentona będzie skutecznie oczyszczał ścieki zawierające jednocześnie różne rodzaje trudno degradowalnych zanieczyszczeń.

Ze względu na wysoki potencjał utleniający rodników OH^\bullet odczynnik Fentona może znaleźć praktyczne zastosowanie nie tylko do oczyszczania typowych ścieków przemysłowych, ale także do degradacji zanieczyszczeń w nietypowych mediach odpadowych, jak np. przepracowane emulsje olejowe, a także przy intensyfikacji tlenowej stabilizacji osadów ściekowych.

Unieszkodliwianie zużytych emulsji olejowych najczęściej ogranicza się do ich trwałej destabilizacji, czyli rozdziału fazy olejowej od fazy wodnej. Jednak stężenie zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej pozostaje nadal stosunkowo wysokie. Z uwagi na wysoki potencjał utleniający rodników OH^\bullet można przypuszczać, że w wyniku zastosowania odczynnika Fentona uzyska się nie tylko trwały efekt destabilizacji, ale także wysoki stopień obniżenia stężenia związków organicznych pozostałych w fazie wodnej po jej rozdziale od fazy olejowej.

Z kolei główną wadą procesu tlenowej stabilizacji osadów jest wysokie zużycie energii. Dlatego istotna jest możliwość skrócenia czasu procesu stabilizacji. Zastosowanie silnych utleniaczy chemicznych (np. nadtlenku wodoru lub odczynnika Fentona) powinno umożliwić intensyfikację procesu mineralizacji materii organicznej zawartej w osadach, a tym samym skrócić czas trwania tlenowej stabilizacji. Do wad procesu tlenowej stabilizacji osadów należy również zaliczyć problemy z mechaniczną przeróbką tlenowo ustabilizowanego osadu [59]. Osad taki źle się zagęszcza i odwadnia. Ponieważ w wyniku działania odczynnika Fentona następuje również efekt koagulacji, dlatego powinno się także uzyskać polepszenie zdolności do zagęszczania i odwadniania osadów.

Bardzo istotne jest także poszukiwanie modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnych źródeł nadtlenku wodoru oraz żelaza, co może uczynić tę metodę łatwiejszą do stosowania i bardziej efektywną. Możliwość opracowania nowej

modyfikacji odczynnika Fentona z zastosowaniem alternatywnego źródła nadtlenu wodoru oparto na założeniu, że wykorzystanie nadtlenu metalu (np. CaO_2) w postaci stałej powinno umożliwić skuteczne generowanie rodników OH^{\bullet} w reakcji z jonami Fe^{2+} , jeśli określi się warunki, w jakich z nadtlenu metalu uwalniany będzie nadtlenek wodoru. Jeśli nadtlenek wodoru będzie uwalniany w sposób stopniowy, modyfikacja taka może być bardziej efektywna od klasycznego odczynnika Fentona ze względu na równomierne tworzenie się rodników OH^{\bullet} i ich działanie przez dłuższy czas. Ponadto zastosowanie stałego reagenta w przeciwieństwie do płynnego H_2O_2 może uprościć stosowanie nowej metody w praktyce technologicznej.

Istota kolejnej możliwości modyfikacji odczynnika Fentona polega na wykorzystaniu wiórków stalowych jako katalizatora heterogenicznego stanowiącego źródło jonów żelaza. Założono, że jeśli umożliwi się w odpowiednim stopniu uwalnianie jonów żelaza z wiórek stalowych, to jony te następnie już jako katalizator homogeniczny będą reagowały z nadtlentem wodoru podobnie jak w przypadku klasycznego odczynnika Fentona. Ponadto można przypuszczać, że wiórki stalowe można zastosować jako wypełnienie reaktora kolumnowego, co umożliwi prowadzenie procesu oczyszczania z wykorzystaniem odczynnika Fentona w układzie przepływowym. Dotychczas przy zastosowaniu klasycznego odczynnika Fentona taki sposób oczyszczania był praktycznie niemożliwy.

W związku z powyższymi założeniami sformułowano następujące tezy pracy:

- odczynnik Fentona może być stosowany w szerokim zakresie do efektywnego oczyszczania różnych rodzajów trudno degradable ścieków przemysłowych, a także do skutecznej destabilizacji zużytych emulsji olejowych;
- odczynnik Fentona może być również wykorzystany w celu znacznej intensyfikacji tlenowej stabilizacji osadów ściekowych;
- możliwe jest efektywne wykorzystanie modyfikacji odczynnika Fentona z alternatywnymi źródłami nadtlenu wodoru i żelaza do oczyszczania ścieków.

Dla udowodnienia postawionych tez pracy przeprowadzono obszerne badania naukowe. Przedstawione poniżej etapy pracy obejmują kilka zagadnień i określają jednocześnie jej podstawowe cele:

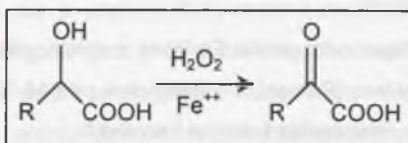
- wykazanie skuteczności wykorzystania odczynnika Fentona do oczyszczania trudno degradable ścieków przemysłowych, w tym także do trwałej destabilizacji zużytych emulsji olejowych;
- dowiedzenie przydatności odczynnika Fentona do intensyfikacji procesu tlenowej stabilizacji nadmiernych osadów czynnych;

- wykazanie, że podczas wyznaczania parametrów procesu oczyszczania trudno degradable ścieków przemysłowych powinno się uwzględniać nie tylko konieczność uzyskania wysokiego stopnia usunięcia z nich zanieczyszczeń organicznych (mierzonych np. obniżeniem wartości ChZT), ale również efektywnego obniżenia toksyczności ścieków, gdyż szybkość zmian wartości tych wskaźników zanieczyszczeń może być różna w tych samych warunkach procesu oczyszczania;
- wyznaczenie równań kinetycznych uwzględniających wpływ stężeń H_2O_2 , FeSO_4 i temperatury reakcji na efekty obniżenia wartości ChZT oraz usunięcia toksyczności dla wybranych rodzajów ścieków, co pozwoli precyzyjnie porównać podatność zmian tych wskaźników zanieczyszczeń na działanie odczynnika Fentona;
- opracowanie modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnego źródła nadtlenu wodoru (PermeOx – handlowa postać CaO_2) oraz wykazanie jej skuteczności w oczyszczaniu ścieków barwnych;
- opracowanie modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnego źródła żelaza (wiórki stalowe) oraz wykazanie zarówno jej skuteczności, jak i możliwości zastosowania tej modyfikacji w układzie przepływowym do oczyszczania ścieków barwnych;
- sprawdzenie efektywności działania nowych modyfikacji odczynnika Fentona w różnych konfiguracjach (PermeOx/ Fe^{2+} , PermeOx/ Fe^0 , PermeOx/wiórki stalowe, H_2O_2 /wiórki stalowe) i porównanie ich skuteczności z klasycznym odczynnikiem Fentona ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), a także z opisanym już w literaturze procesem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$.

3. PRZEGLĄD PIŚMIENICTWA I ZAGADNIEŃ NAUKOWYCH

3.1. PODSTAWY REAKCJI FENTONA

W roku 1894 Henry John Horstman Fenton [65] opublikował pracę zatytułowaną „Utlenianie kwasu winowego w obecności żelaza”, w której wykazał, że reagent powstały z połączenia soli żelaza(II) i nadtlenku wodoru (zwany odczynnikiem Fentona) wykazuje silne właściwości utleniające w stosunku do niektórych kwasów organicznych (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Schemat utleniania kwasów organicznych odczynnikiem Fentona [196]

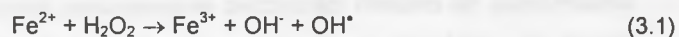
Fig. 3.1. Scheme of organic acids oxidation by Fenton reagent [196]

Późniejsze badania Habera i Weissa [73] dowiodły, że odczynnik Fentona jest skutecznym środkiem utleniającym w stosunku do wielu organicznych substratów, a efektywnym czynnikiem utleniającym powstającym w wyniku reakcji Fentona są rodniki hydroksylowe OH^\bullet . Oryginalny mechanizm Habera–Weissa został następnie zmodyfikowany przez Barba i współpracowników w wyniku badań dotyczących rozkładu nadtlenku wodoru katalizowanego jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} [7, 8].

3.1.1. Klasyczna reakcja Fentona i jej modyfikacje

Reakcja Fentona jest tzw. reakcją rodnikową, tj. taką, której substratami, produktami pośrednimi lub końcowymi są wolne rodniki. Przy połączeniu H_2O_2 i jonów Fe^{2+} zachodzi reakcja, w której generowane są rodniki hydroksylowe OH^\bullet charakteryzujące się bardzo wysoką reaktywnością. Rodniki te wchodzi w reakcję niemal ze wszystkimi zanieczyszczeniami, przy czym ich potencjał utleniający jest bardzo wysoki (tabela 3.1).

Przebieg reakcji Fentona można w sposób ogólny przedstawić równaniem:



z następującymi również reakcjami (3.2) i (3.3) – cykl Habera–Weissa [198]:



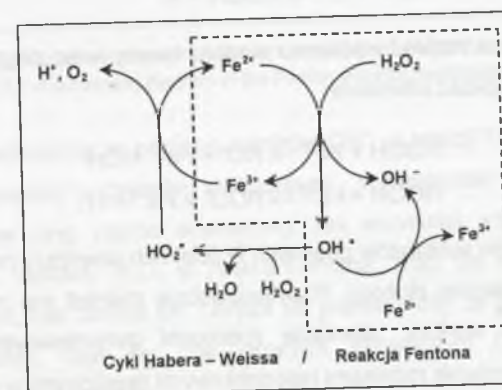
Tabela 3.1
Wartości potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych (E_h) niektórych utleniaczy [97, 101, 152]

Utleniacz	E_h [V]	Utleniacz	E_h [V]
Rodnik OH^\bullet	2,76	Rodnik HO_2^\bullet	1,70
Atom tlenu (O)	2,42	Jon nadmanganianowy:	
Ozon (O_3):		środoowisko kwaśne	1,68
środoowisko kwaśne	2,07	środoowisko zasadowe	0,58
środoowisko zasadowe	1,24	Kwas podchlorawy (HOCl)	1,49
Nadtlenek wodoru (H_2O_2):		Chlor (Cl_2) - roztwór wodny	1,36
środoowisko kwaśne	1,78	Tlen (O_2):	
środoowisko zasadowe	0,85	środoowisko kwaśne	1,23
Ditlenek chloru (ClO_2)	1,71	środoowisko zasadowe	0,40

Jeśli rodnik hydronadtlenkowy (HO_2^\bullet) zostanie pozbawiony protonu, reakcja (3.3) przybiera postać:



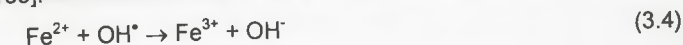
Cykl Habera–Weissa obejmuje również reakcję Fentona (rys. 3.2). Przyjmuje się, że jeśli w układzie reakcji jest duże stężenie H_2O_2 i małe stężenie jonów Fe^{2+} , to zachodzi pełny cykl Habera–Weissa. Natomiast jeśli jest małe stężenie H_2O_2 i duże stężenie jonów Fe^{2+} , to prawdopodobnie zachodzi tylko reakcja Fentona [199]. Zaletą cyklu Habera–Weissa jest dodatkowa redukcja jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} , co umożliwia bardziej efektywny przebieg reakcji Fentona.



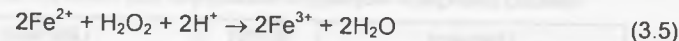
Rys. 3.2. Reakcja Fentona i cykl Habera–Weissa [199]

Fig. 3.2. Fenton reaction and Haber–Weiss cycle [199]

W rzeczywistości przebieg procesów związanych z katalitycznym rozkładem nadtlenku wodoru przy udziale jonów Fe^{2+} jest znacznie bardziej złożony, niż przedstawiają to reakcje (3.1) – (3.3). Przy braku organicznych substratów nadmiar jonów Fe^{2+} wiąże rodniki OH^\bullet według reakcji (3.4) [175, 185]:



Biorąc pod uwagę dysocjację wody, powyższą reakcję można wyrazić następująco:



Tak więc jony H^+ są czynnikiem niezbędnym do rozkładu H_2O_2 . Dlatego też dla optymalnego rozkładu nadtlenku wodoru wymagany jest kwaśny odczyn reakcji Fentona.

Przy obecności związków organicznych, w środowisku kwaśnym i przy udziale nadmiaru jonów Fe^{2+} zachodzą dalsze reakcje typu redox [43, 107]. Rodnik wodorotlenowy odrywa atom wodoru z organicznego substratu (RH), tworząc rodnik organiczny (R^*):



Rodnik organiczny (R^*) reaguje szybko z zawartym w środowisku tlenem molekularnym tworząc organiczny rodnik nadtlenkowy (ROO^*):



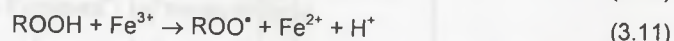
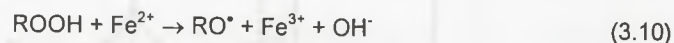
Rodnik R^* może też reagować z jonami Fe^{3+} redukując je do Fe^{2+} :



Organiczny rodnik nadtlenkowy (ROO^*) odrywa atom wodoru z organicznego substratu, tworząc organiczny wodoronadtlenek (ROOH) oraz jeszcze jeden rodnik organiczny (R^*):

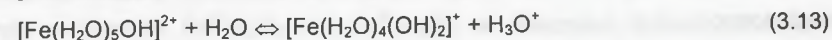
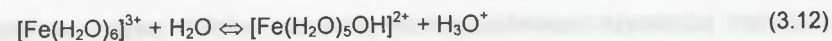


W obecności soli żelaza rozkład nadtlenku wodoru tworzy więc ciągły łańcuch rodników i przyspiesza ogólną szybkość utleniania:

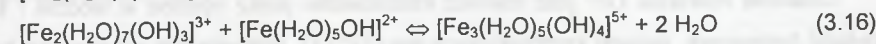
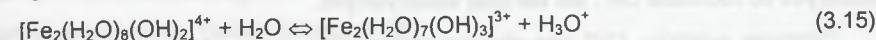
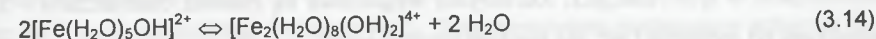


W złożonym układzie substratów obecnych w ściekach powyższy mechanizm reakcji jest niewątpliwie jeszcze bardziej złożony. Prawdopodobnie również ma miejsce bezpośrednie utlenianie nadtlenkiem wodoru, utlenianie rodnikami generowanymi poza powyższym mechanizmem oraz utlenianie rodnikami halogenkowymi tworzonymi w reakcji rodników OH^* z większością jonów halogenkowych (Cl^- , Br^-).

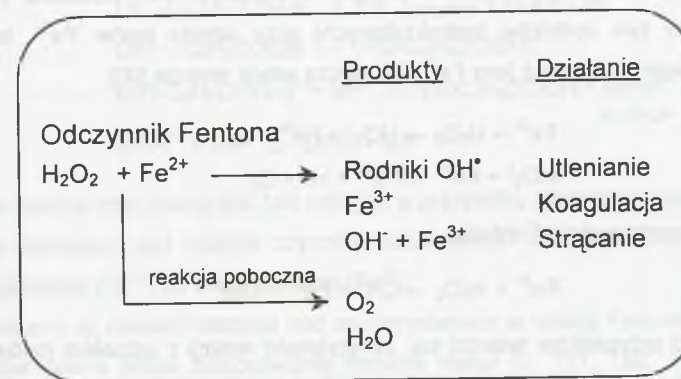
Niewątpliwą zaletą reakcji Fentona (poza generowaniem wysoko reaktywnych rodników OH^*) jest to, że poza procesami utleniania zachodzi równocześnie koagulacja zanieczyszczeń. Produktami końcowymi katalitycznego rozkładu nadtlenku wodoru w reakcji Fentona są bowiem woda, tlen i wodorotlenek żelaza(III) [43]. Jony Fe^{3+} powstające w reakcji Fentona mogą tworzyć hydrokompleksy z jonami wodorotlenowymi:



Powstałe hydrokompleksy wykazują wyraźną tendencję do polimeryzacji przy pH w zakresie 3,5 – 7,0 zgodnie z reakcjami (3.14) – (3.16) [99, 156, 174]:



Przypuszcza się, że proces koagulacji może zachodzić właśnie w ten sposób. Schemat ideowy mechanizmu reakcji Fentona przedstawiono na rysunku 3.3 [142].



Rys. 3.3. Schemat ideowy mechanizmu reakcji Fentona [142]

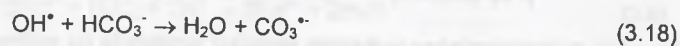
Fig. 3.3. A schematic diagram of the Fenton reaction mechanism [142]

Obok procesów utleniania za pomocą rodników OH^* , w reakcji Fentona zachodzą także reakcje ich „wylapywania”. Czynniki powodujące „wylapywanie” rodników nazywamy zmiataczami rodników (ang. *radical scavenger*). Jak wcześniej wspomniano, jony H^+ są istotnym czynnikiem rozkładu H_2O_2 w reakcji Fentona. Stąd dla efektywnego przebiegu reakcji wymagany jest niski zakres pH. Uważa się jednak [185], że jeśli koncentracja jonów H^+ jest zbyt wysoka, stają się one głównym akceptorem (zmiataczem) rodników hydroksylowych zgodnie z reakcją:



Nadmiar jonów Fe^{2+} może również wiązać rodniki OH^* (zgodnie z reakcją (3.4)), obniżając efekty utleniania zanieczyszczeń. Podobnie działa nadmiar H_2O_2 , gdyż może zachodzić reakcja (3.2). Rodniki hydronadtlenkowe HO_2^* powstające w reakcji (3.2) są znacznie mniej reaktywne od rodników OH^* i mają bardzo mały udział w bezpośrednim utlenianiu związków organicznych.

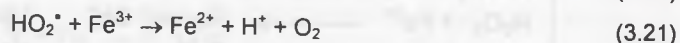
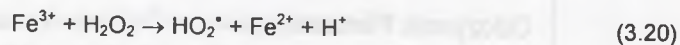
Innymi substancjami spełniającymi rolę zmiataczy rodników są jony wodorowęglanowe i węglanowe:



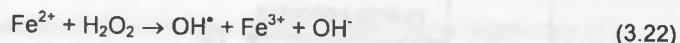
Wytwarzane w tych reakcjach rodniki-jony węglanowe są również utleniaczami – znacznie słabszymi od rodników OH^{\bullet} , ale bardziej selektywnymi.

Działanie rodników OH^{\bullet} jest również inhibitowane przez obecne w wodzie i ściekach związki humusowe, związki kompleksujące (np. EDTA), formaldehyd, alkohol tert-butyłowy, jony fosforanowe i bromkowe oraz kwasy: cytrynowy, szczawiowy, mrówkowy i octowy [42, 198].

Chociaż klasyczna reakcja Fentona polega na katalitycznym rozkładzie H_2O_2 (oraz generowaniu przy tym rodników hydroksylowych) przy użyciu jonów Fe^{2+} , to w wielu przypadkach stosuje się również jony Fe^{3+} . Zachodzą wtedy reakcje [90]:

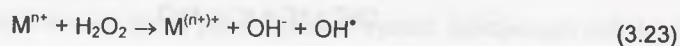


a następnie klasyczna reakcja Fentona:



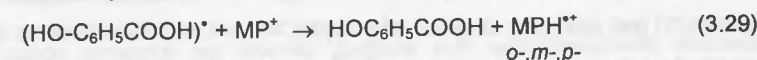
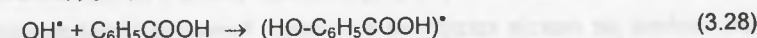
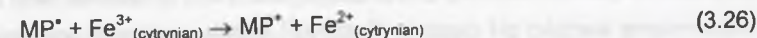
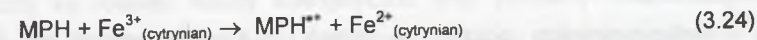
W większości przypadków twierdzi się, że szybkość reakcji z udziałem jonów Fe^{3+} jest mniejsza, chociaż nie ma tutaj pełnej zgodności wśród badaczy [201]. Natomiast uważa się, że w przypadku stosowania jonów Fe^{3+} szybkość reakcji limitowana jest prędkością powstawania jonów Fe^{2+} zgodnie z reakcją (3.20). Generalnie, kiedy stosuje się jony Fe^{2+} , rodniki OH^{\bullet} powstają natychmiast poprzez szybką reakcję (3.22) pomiędzy jonami Fe^{2+} i H_2O_2 . Przy zastosowaniu jonów Fe^{3+} rodniki OH^{\bullet} generowane są w procesie dwustopniowym poprzez powolną reakcję (3.20) pomiędzy jonami Fe^{3+} i H_2O_2 , a następnie szybką reakcję (3.22) pomiędzy wytworzonymi jonami Fe^{2+} i H_2O_2 [43].

Rodniki hydroksylowe mogą być także produkowane w obecności innych kationów metali (M^{n+}), przy czym proces ten jest związany z reakcjami podobnymi do reakcji Fentona [155]. Reakcje te mogą mieć następujący przebieg:



Falcon i in. [64] przeprowadzili pomyślne próby intensyfikacji procesu Fentona poprzez jednoczesne działanie jonami Fe^{2+} , Cu^{2+} oraz Mn^{2+} na nadtlenek wodoru w celu degradacji kwasów karboksylowych. Uzyskano synergiczny efekt działania kationów tych metali, a najlepsze wyniki osiągnięto przy procentowym stosunku $\text{Fe}^{2+}:\text{Cu}^{2+}:\text{Mn}^{2+} = 23:50:27$.

Do modyfikacji reakcji Fentona możemy zaliczyć również degradację związków aromatycznych w układzie $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ lub $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ w obecności hydrochinonu oraz chinonów (1,4-benzochinonu lub 5-hydroksy-1,4-naftochinonu) [53], a także zastosowanie jonów Fe^{2+} z nadtlenkiem wodoru ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) w środowisku niewodnym – w acetonitrylu. Interesującą modyfikacją reakcji Fentona jest też użycie 5-metylofenazinu (MPH) i jonów Fe^{2+} oraz Fe^{3+} do łańcuchowego rozkładu H_2O_2 . Zaproponowano następujący schemat dla reakcji hydroksylacji kwasu benzoowego [155]:

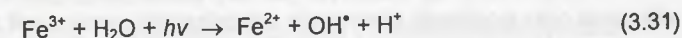


Zasadniczo mechanizm reakcji jest taki sam jak w przypadku klasycznej reakcji Fentona z tą różnicą, że wymagany jest nadmiar czynnika redukującego dla odwrócenia kierunku reakcji od formy utlenionej (Fe^{3+}) do zredukowanej (Fe^{2+}).

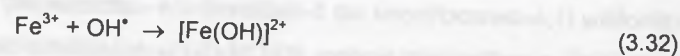
Prowadzone są również badania nad wykorzystaniem w reakcji Fentona alternatywnych źródeł jonów żelaza przez zastosowanie tlenków metali [2, 121, 188, 192, 193], zeolitu zawierającego żelazo [63, 158], a także metalicznego żelaza, grafitu i węgla aktywnego impregnowanego wodorotlenkiem żelaza [113].

3.1.2. Fotokatalityczna reakcja Fentona

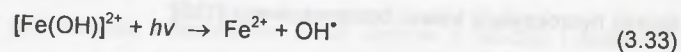
Zastosowanie klasycznej reakcji Fentona razem z promieniowaniem UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) nosi nazwę fotokatalitycznej reakcji Fentona (UV-Fenton) [38, 104, 130, 157]. W reakcji tej dzięki promieniowaniu UV następuje regeneracja jonów Fe^{2+} oraz produkowane są dodatkowe rodniki OH^{\bullet} . W klasycznej reakcji Fentona powstające jony Fe^{3+} odkładają się w układzie (tylko w niewielkim stopniu zachodzi ponowna redukcja Fe^{3+} do Fe^{2+}), a po wyczerpaniu jonów Fe^{2+} reakcja praktycznie ustaje. Natomiast w reakcji UV-Fentona pod wpływem promieniowania UV następuje fotoredukcja jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} , przy czym powstają dodatkowo rodniki OH^{\bullet} (reakcja (3.31)). Powstające jony Fe^{2+} mogą dalej reagować z nadtlenkiem wodoru według klasycznej reakcji Fentona, generując nowe rodniki OH^{\bullet} , co prowadzi do zwiększenia efektywności procesu degradacji zanieczyszczeń.



Można to precyzyjniej opisać za pomocą reakcji (3.33). Jony Fe^{3+} i rodniki hydroksylowe mogą reagować ze sobą zgodnie z reakcją (3.32):

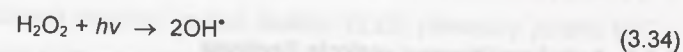


Pod wpływem promieniowania UV przy długości fali około 313 nm zachodzi fotokatalityczna reakcja odwrotna, powodująca zwiększenie ilości rodników OH^* [130]:



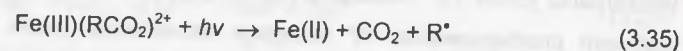
Najkorzystniejszy odczyn dla reakcji UV-Fentona wynosi pH 2,8 przy którym w przybliżeniu połowa żelaza(III) występuje jako Fe^{3+} , a połowa jako $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$. Poniżej wspomnianej wartości pH stężenie $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ maleje, natomiast powyżej pH 2,8 – wytrącają się uwodnione tlenki żelaza(III) [80]. Reakcje (3.31) i (3.33) zachowują się w procesie UV-Fentona jak reakcje sprzężenia zwrotnego. Ponieważ współczynnik absorpcji związków żelaza(III) jest niski przy długości fal powyżej 300 nm, odpowiedni okres indukcji jest czasami niezbędny do wytworzenia jonów Fe^{2+} w ilościach potrzebnych do produkcji rodników hydroksylowych. Jeśli stosowane są długości fal poniżej 300 nm, główna część energii świetlnej zużywana jest w wyniku absorpcji przez cząsteczki zanieczyszczeń. Z drugiej strony jony $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ absorbują światło przy długości fali aż do około 410 nm. Stąd reakcja UV-Fentona może być prowadzona z dużą efektywnością przy większej długości fali promieniowania w porównaniu z innymi systemami pogłębionego utleniania, jak na przykład O_3/UV lub $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, które wymagają promieniowania poniżej 300 nm.

Należy pamiętać, że w reakcji UV-Fentona następuje również powstawanie rodników OH^* w wyniku bezpośredniej fotolizy H_2O_2 [38, 157]:



choć odgrywa ona mniejszą rolę w tym procesie, gdyż nadtlenek wodoru wykazuje słabą absorpcję fotonów w zakresie ultrafioletu [62, 130].

Odmianą reakcji Fentona wspomaganą promieniowaniem UV jest proces przebiegający w obecności jonów kwasów karboksylowych, tworzących kompleksy z powstającymi jonami Fe^{3+} [38, 130, 165]. Kompleksy te są bardziej aktywne od jonów $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ i rozkładają się pod wpływem promieni UV tworząc rodniki organiczne w reakcji:



Zregenerowany jon Fe^{2+} może dalej tworzyć z H_2O_2 rodniki OH^* , natomiast rodnik organiczny może reagować z tlenem ulegając dalszemu utlenieniu. Konsekwencją regeneracji jonów Fe^{2+} jest zmniejszenie ilości jonów żelaza potrzebnych do przeprowadzenia procesu utleniania oraz możliwość stosowania soli żelaza(III) zamiast soli żelaza(II).

Reakcja UV-Fentona była wykorzystywana w badaniach dotyczących oczyszczania różnorodnych zanieczyszczeń jak np. barwniki [6, 76, 81], pestycydy [80, 112, 146, 159], glikol etylenowy [118], polichlorowane bifenyle [145, 170], dibenzodioksyny i dibenzofurany [144], kreozot i pięciochlorofenol [62], fenol [3], nitrofenole [91] oraz inne [88, 90, 114, 133, 164, 166]. Pomimo możliwości osiągania wysokiej efektywności usuwania zanieczyszczeń, zastosowanie reakcji UV-Fentona w technologii oczyszczania wielu rodzajów ścieków jest ograniczone. Dotyczy to na przykład ścieków silnie zabarwionych lub o dużej mętności. Poważną przeszkodą są również koszty energetyczne oraz problemy eksploatacyjne, np. utrzymanie czystości lamp. Bardzo ciekawe natomiast wydają się próby wykorzystania w reakcji UV-Fentona promieniowania słonecznego, jako źródła promieniowania UV, zwłaszcza w krajach o dużym całorocznym nasłonecznieniu [38].

3.1.3. Reakcja elektro – Fentona

W ostatnich latach prowadzi się również badania nad wykorzystaniem procesów elektrochemicznych w reakcji Fentona (metoda elektro-Fentona; EF). Badania te można generalnie podzielić na trzy grupy. W pierwszej grupie (EF- H_2O_2) stosuje się jony Fe^{2+} i elektrochemicznie generowany nadtlenek wodoru, który jest produkowany podczas dwuelektronowej redukcji tlenu dostarczanego w sposób ciągły do przestrzeni katodowej otaczającej katodę grafitową, katodę z węgla szklistego lub katodę węglowo-teflonową (PTFE) [47, 50, 56, 57, 150]. Proces elektro-Fentona zaczyna przebiegać w momencie dostarczenia do roztworu jonów Fe^{2+} . Zanieczyszczenia są degradowane przez rodniki OH^* produkowane na anodzie (utlenianie anodowe) zgodnie z reakcją (3.36) oraz przez rodniki OH^* powstałe w roztworze w wyniku reakcji Fentona.



Druga grupa (EF-Feox) wykorzystuje nadtlenek wodoru i elektrochemicznie generowane jony Fe^{2+} przez zastosowanie żelaznej anody roztwarzalnej [4, 77, 79, 153, 162]. Modyfikacja o nazwie EF-Fere polega na zastosowaniu anody tytanowej pokrytej warstwą tlenkową ($\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$) [54].

Trzecia grupa (FSR – Fenton sludge recycling system) obejmuje reaktor z elektrolizerem do redukcji wodorotlenku żelaza(III) do jonów Fe^{2+} [54, 79]. Ta ostatnia metoda jest najciekawsza ze względu na taką samą ideę co w przypadku reakcji UV-Fentona – zmniejszenie liczby jonów żelaza potrzebnych do przeprowadzenia procesu utleniania.

Prowadzone są również badania nad połączonym zastosowaniem procesu elektro-Fentona z promieniowaniem UV (metoda UV-elektro-Fentona lub inaczej foto-elektro-Fentona). Brillas i współpracownicy [48–50] wykazali, że w ten sposób można efektywnie zmineralizować anilinę, 4-chlorofenol oraz kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy.

3.2. REAKCJA FENTONA W ŚRODOWISKU NATURALNYM

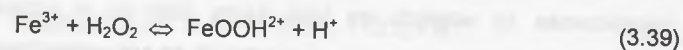
W przyrodzie zachodzi wiele złożonych reakcji transformacji składników środowiska naturalnego, które między innymi biorą udział w procesach samooczyszczania. Przykładem mogą być zjawiska związane z chemicznymi i fotochemicznymi reakcjami w wodach naturalnych i w atmosferze, do których należy także bardzo rozpowszechniona w środowisku reakcja Fentona. Poznanie roli reakcji Fentona i UV-Fentona w niektórych podstawowych procesach zachodzących w wodach naturalnych i środowisku atmosferycznym może być wykorzystane w praktyce do intensyfikacji metod degradacji zanieczyszczeń.

3.2.1. Reakcja Fentona w wodach naturalnych

W wodach naturalnych wystawionych na promieniowanie słoneczne powstają reaktywne produkty pośrednie, które następnie biorą udział w reakcjach fotoutleniania. Są to głównie anionorodniki ponadtlenkowe ($O_2^{\bullet -}$), nadtlenek wodoru (H_2O_2), tlen singletowy (O^1), rodniki hydroksylowe (OH^{\bullet}), organiczne rodniki nadttlenkowe (RO_2^{\bullet}) oraz rodniki $CO_3^{\bullet -}$ i Br^{\bullet} . Ich stężenie w wodach powierzchniowych wynosi od 10^{-16} mola/dm³ dla rodników hydroksylowych do 10^{-8} mola/dm³ dla anionorodników ponadtlenkowych i H_2O_2 . Ponieważ najsilniejszym środkiem utleniającym jest rodnik hydroksylowy, istotne jest, w jakim stopniu i w jaki sposób reakcja Fentona bierze udział w wytwarzaniu tych rodników. Przypuszcza się, że głównym źródłem nadttlenku wodoru w wodach naturalnych są fotochemiczne reakcje związane z wytwarzaniem anionorodników ponadtlenkowych ($O_2^{\bullet -}$). Koncentracja H_2O_2 i $O_2^{\bullet -}$ może jeszcze wzrastać w wyniku produkcji przez mikroflorę. Zakres, w jakim reakcja Fentona występuje w wodach naturalnych, zależy przede wszystkim od stężenia jonów Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} oraz H_2O_2 . Sądzi się, że anionorodniki ponadtlenkowe $O_2^{\bullet -}$ wchodzi w reakcje z jonami Fe^{3+} i Cu^{2+} powodując powstanie jonów Fe^{2+} i Cu^+ (reakcje (3.37) i (3.38)), które następnie katalizują reakcję Fentona [155]:



Innym czynnikiem wpływającym na powstawanie jonów Fe^{2+} jest fotoredukcja jonów Fe^{3+} z udziałem H_2O_2 :



Wykazano ponadto [155], że substancje humusowe zawarte w wodach naturalnych redukują jony Fe^{3+} do Fe^{2+} bez udziału światła. Również potencjalnym źródłem jonów Fe^{2+} mogą być procesy mikrobiologiczne [60].

Z powodu niskiego stężenia H_2O_2 oraz niewielkiej zawartości rozpuszczonego żelaza i miedzi uważa się, że bezpośredni udział fotolizy H_2O_2 i rozkładu H_2O_2 w reakcji Fentona, w wodach morskich nie jest istotny dla wytwarzania rodników hydroksylowych. Natomiast reakcja Fentona jest ważnym źródłem rodników hydroksylowych w śródlądowych wodach powierzchniowych bogatych w żelazo [124].

3.2.2. Reakcja Fentona w atmosferze

Rozpatrując procesy chemiczne zachodzące w atmosferze przy współdziałaniu reakcji Fentona i UV-Fentona, należy omówić występowanie żelaza w atmosferze i poziom stężenia H_2O_2 w fazach gazowej i ciekłej. Nadttlenek wodoru dzięki dobrej rozpuszczalności w wodzie staje się w atmosferze ważnym połączeniem pomiędzy reakcjami chemicznymi w fazie gazowej i ciekłej. Odgrywa on istotną rolę w zakwaszaniu wody zawartej w chmurach i wody deszczowej. Pomiar stężenia H_2O_2 prowadzone w gazowej i ciekłej fazie chmur oraz w wodach deszczowych i mgie, a także w lodzie i w śniegu wykazały, że typowy zakres stężeń wynosił od 0,1 do 2 ppb w fazach gazowych oraz od 10^{-7} do 10^{-4} mola/dm³ w wodzie deszczowej i zawartej w chmurach. Najwyższe wartości obserwowano latem [72].

Natomiast rozpuszczone żelazo występuje w wodach atmosferycznych w stężeniach nano- do milimolarnych na całym świecie. Żelazo jest pierwiastkiem o istotnym występowaniu we mgie, w wodzie deszczowej i cząsteczkach aerozoli. Pod wpływem typowych warunków występujących w wodach atmosferycznych żelazo podlega szeregowi chemicznych i fotochemicznych reakcji z zakresu utleniania i redukcji $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$. Żelazo tworzy z wodą rozpuszczone jednowartościowe kompleksy $Fe(OH)^{2+}$ i $Fe(OH)_2^+$, rozpuszczony kompleks $Fe(OH)_3^0$ i dwuwartościowy kompleks $Fe_2(OH)_2^{4+}$. Badania tych kompleksowych związków wykazały, że fotochemiczne reakcje z ich udziałem wytwarzają rodniki hydroksylowe (OH^{\bullet}) oraz że redukcja jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} występuje w związku z przejściem elektronu z ligandu (OH) do Fe^{3+} [155]:



W zakresie pH 2,5 – 5 dominujące jest występowanie kompleksu $Fe(OH)^{2+}$. Zakres absorbowania światła przez ten kompleks znacznie się pokrywa ze spektrum UV światła słonecznego (290 ÷ 400 nm) i dlatego kompleks ten może ulegać fotolizie w naturalnych warunkach tworząc rodniki OH^{\bullet} . Dwuwartościowy kompleks $Fe_2(OH)_2^{4+}$ także absorbuje promieniowanie UV w tym zakresie i produkuje rodniki hydroksylowe poprzez fotolizę. Zważywszy, że wartości pH z przedziału 2,5 – 5 są charakterystyczne dla chmur, mgły, deszczu, a także dla niektórych kwaśnych wód powierzchniowych, fotoliza $Fe(OH)^{2+}$ staje się głównym źródłem rodników OH^{\bullet} w atmosferze.

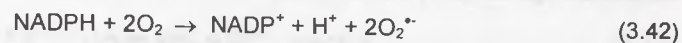
Fotoliza powyższych oraz innych związków (np. kompleksu szczawianowego) prowadzi do wytwarzania jonów Fe^{2+} wymaganych przy przebiegu reakcji Fentona. W konsekwencji reakcja Fentona staje się kolejnym źródłem rodników OH^{\bullet} w chmurach. W ten sposób, szczególnie nocą, reakcja Fentona może być głównym źródłem rodników hydroksylowych. Opisany powyżej fotochemiczno-chemiczny cykl związków kompleksowych żelaza może również obejmować tlenki i wodorotlenki żelaza. W ten sposób żelazo jest fotochemicznie rozpuszczane i następnie przenoszone z atmosfery do oceanów i wód powierzchniowych. Dyskutowane reakcje są zgodne z reakcją UV-Fentona, jaka może mieć miejsce w wodach naturalnych [202]. Można stwierdzić, że cykl ten zachodzi pomiędzy atmosferą i hydrosferą, co związane jest z transportem żelaza jako niezbędnego czynnika występowania reakcji Fentona. Podobnie nadtlenek wodoru produkowany jest w tych sferach jako drugi niezbędny składnik reakcji Fentona.

3.3. REAKCJA FENTONA W SYSTEMACH BIOLOGICZNYCH

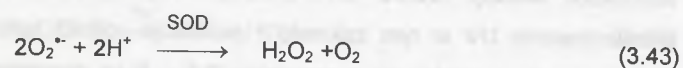
Reakcja Fentona jest także rozpowszechniona w środowisku biologicznym, a w szczególności w organizmach żywych, gdzie również obserwowane jest formowanie się rodników hydroksylowych. Powstawanie rodników hydroksylowych jest stosunkowo częste i powiązane z wytwarzaniem anionorodnika ponadtlenkowego ($O_2^{\bullet-}$), nadtlenu wodoru (H_2O_2) i singletowego, czyli wzbudzonego atomu tlenu (O^1) [155].

Podczas prawidłowych reakcji w łańcuchu oddechowym dochodzi do czteroelektronowej redukcji cząsteczki tlenu do wody ($2H_2O$). Niestety, konkurencyjną reakcją jest redukcja jednoelektronowa, a jej skutkiem jest powstanie anionorodnika ponadtlenkowego ($O_2^{\bullet-}$), który jest bardzo reaktywny i toksyczny [200].

Przypuszcza się, że wytwarzanie $O_2^{\bullet-}$ powiązane jest z utlenianiem NADPH do $NADP^+$ w następujący sposób [155]:

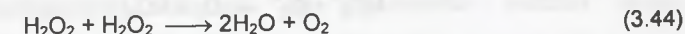


Stężenie $O_2^{\bullet-}$ w organizmie jest utrzymywane na niskim poziomie przez enzym dysmutazę ponadtlenkową (SOD – superoxide dismutase), dzięki działaniu którego powstaje mniej toksyczny nadtlenek wodoru H_2O_2 , co zabezpiecza komórki przed szkodliwym wpływem anionorodników ponadtlenkowych ($O_2^{\bullet-}$):



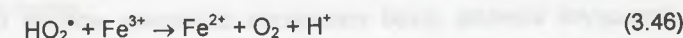
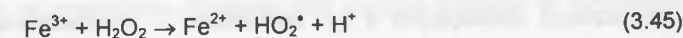
U organizmów żywych zostało opisanych kilka odmian SOD, różniących się przede wszystkim rodzajem jonu metalu w centrum aktywnym [200].

Innym enzymem o znaczącej roli w obronie przed aktywnymi formami tlenu jest katalaza (E.C. 1.11.1.6). Enzym będący hemoproteiną katalizuje reakcję dysproporcjonowania nadtlenu wodoru [200]:

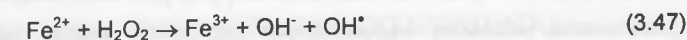


Białko to pozwala organizmowi kontrolować poziom H_2O_2 zapobiegając akumulacji tego związku w komórce. Dotychczas opisano dwa typy katalazy – katalazę A (atypową, peroksysomalną) i katalazę T (typową, cytoplazmatyczną) – a kodowane są one przez odpowiednie geny. Aktywność katalazy A jest ściśle skorelowana z obecnością nadtlenu wodoru i obserwuje się podwyższenie jej poziomu wraz ze wzrostem ilości H_2O_2 w komórce. Brak niektórych makro- i mikroelementów w komórkach, jak również działanie ksenobiotyków mogą pociągać za sobą unieczynnienie wielu enzymów, co wywołuje reakcję uwalniania znajdującego się w komórkach nadtlenu wodoru H_2O_2 , który działa toksycznie, inicjując wiele niekorzystnych procesów patologicznych w ustroju, w tym produkcję wolnych rodników, a w szczególności rodników OH^{\bullet} .

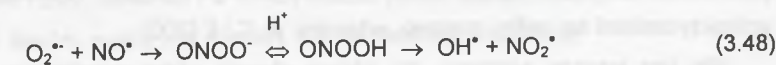
W obecności H_2O_2 i jonów żelaza (powszechnie występującego w organizmach żywych) mogą zachodzić reakcje związane z redukcją jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} :



z następującą po nich reakcją Fentona:



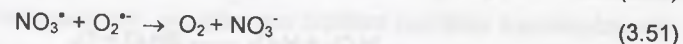
Innym możliwym sposobem powstawania rodników hydroksylowych w systemie biologicznym jest jednoczesna nadprodukcja rodnika $O_2^{\bullet-}$ i tlenku azotu (NO) podczas oddychania, co w rezultacie prowadzi do powstania ONOOH [155]. Przypuszcza się, że dysocjacja ONOOH do NO_2 i OH^{\bullet} jest źródłem rodników hydroksylowych [111]:



Jednakże możliwy jest także inny mechanizm oparty na podstawowym równaniu procesów chemicznych zachodzących w atmosferze, wyrażający związek pomiędzy rodnikami HO_2^{\bullet} i OH^{\bullet} oraz tlenkiem azotu. Zgodnie z tą reakcją, która prawdopodobnie może również zachodzić w systemach biologicznych, rodniki OH^{\bullet} są bezpośrednio produkowane w następujący sposób [155]:



Mechanizm ten może również wyjaśnić powstawanie azotanów(V) w organizmie zgodnie z reakcjami:



Tak więc wolne rodniki są chemicznym produktem ubocznym komórkowej przemiany materii. Oddziaływanie wolnych rodników prowadzi do powstawania uszkodzeń w strukturach biologicznych. Jest to efektem niespecyficzności takich reakcji z cząsteczkami budulcowymi komórki [200]. Niespecyficzność oznacza, że każda napotkana cząsteczka jest potencjalnym celem dla wolnych rodników. Reakcja taka najczęściej prowadzi do utraty właściwości określanych jako aktywność biochemiczna lub biologiczna. Za doskonały przykład mogą służyć białka nadzorujące przemiany wewnątrzkomórkowe (enzymy). Niewielkie modyfikacje struktury enzymów spowodowane przez wolne rodniki prowadzą do ich całkowitej dezaktywacji. Taka cząsteczka białka przestaje być użyteczna dla komórki. Na podobnej zasadzie tracą swoje właściwości także cukry, tłuszcze oraz kwasy nukleinowe.

Wolne rodniki w większości posiadają silne właściwości utleniające (inaczej określane jako prooksydacyjne). Związane jest z tym pojęcie stresu oksydacyjnego [155, 200]. W poprawnie funkcjonującym układzie żywym istnieje równowaga pomiędzy powstającymi cząsteczkami utleniającymi a ich oponentami – przeciwutleniaczami (antyoksydantami), chroniącymi komórkę przed niszczącym działaniem wolnych rodników. Jednak czasami dochodzi do zaburzenia równowagi i wzmożenia produkcji wolnych rodników czy reaktywnych form tlenu. Taki stan określany jest jako stres oksydacyjny, a jego efektem jest powstawanie wcześniej wspomnianych uszkodzeń. Wolne rodniki przyspieszają proces starzenia się, mają swój udział w powstawaniu komórek nowotworowych, nadciśnienia, choroby Alzheimera, chorób serca, demencji starczej i niedomagań systemu odpornościowego. Również cytotoksyczność wielu leków ma swoje źródła właśnie w generowaniu wolnych rodników lub reaktywnych form tlenu. Antyutleniacze, czyli antyoksydanty, zapobiegają m.in. tworzeniu się wolnych rodników. Najsilniejszymi antyoksydantami są: selen, magnez, witaminy: A, C i E [200].

Nie jest jeszcze wiadome, do jakiego stopnia wyżej wymienione reakcje i reakcja Fentona wpływają na tworzenie się rodników hydroksylowych. Udowodniono, że reakcja Fentona odgrywa kluczową rolę w utlenianiu lipidów błony komórkowej, aminokwasów oraz w reakcjach, gdzie są obecne biologiczne czynniki redukujące, takie jak np. kwas askrobinowy lub tiole. Jej występowanie jest także możliwe przy chorobach serca, takich jak niedokrwienie (ischemia) i reperfuzja [155].

Bardzo interesujące są odkrycia związane z tzw. systemem MFO (mixed-function oxidation systems), gdzie zachodzi katalityczna inaktywacja enzymów [155, 173]. Uważa się,

że jony Fe^{2+} i nadtlenek wodoru produkowane przez systemy MFO podlegają lokalnie specyficznym reakcjom Fentona. Powstające rodniki OH^{\bullet} atakują aminokwasy, co prowadzi do miejscowych uszkodzeń białek. Podobne procesy są także brane pod uwagę przy próbach wyjaśnienia mechanizmów starzenia się organizmów, podczas stresu oksydacyjnego i przy rozpatrywaniu szeregu zjawisk patologicznych.

Ochrona przed skutkami reakcji Fentona w systemach biologicznych sprowadza się w głównej mierze do kompleksowania jonów Fe^{2+} oraz innych dwuwartościowych jonów. Kluczowym białkiem magazynującym żelazo w organizmie człowieka jest ferrytyna – metaloproteina wiążąca jony Fe^{3+} [139]. Jedna jej cząsteczka może wiązać około 4500 atomów żelaza. Ferrytyna jest bardzo dużą, sferyczną cząsteczką, wewnątrz której żelazo jest magazynowane w formie skrytokrystalicznej $(\text{FeO OH})_8 \cdot (\text{FeO OPO}_3\text{H}_2)$, a nie w postaci hemu. Żelazo związane w ferrytynie jest metabolicznie nieaktywne. Zdolność ferrytyny do magazynowania żelaza może jednak zostać przekroczona, np. w przypadku konieczności stosowania wielokrotnych transfuzji krwi u pacjentów z chroniczną anemią. W konsekwencji żelazo zaczyna kumulować się w tkankach i we krwi, co może prowadzić do katalizowania reakcji prowadzących do powstawania rodników OH^{\bullet} (np. reakcja Fentona). W takich przypadkach stosuje się związki chelatowe (np. EDTA, deferoksamina – Desferal[®]), które wiążą i inaktywują żelazo w organizmie. Badania nad reakcją Fentona w systemach biologicznych wciąż jeszcze trwają.

3.4. WYKORZYSTANIE ODCZYNNIKA FENTONA DO ROZKŁADU ZANIECZYSZCZEŃ

3.4.1. Praktyczne aspekty stosowania odczynnika Fentona

Efekty degradacji zanieczyszczeń za pomocą odczynnika Fentona zależą przede wszystkim od dawki H_2O_2 , stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (udział jonów żelaza), odczynu, temperatury oraz czasu reakcji. Bardzo ważny jest również rodzaj utlenianej substancji.

Wpływ dawki H_2O_2

Wzrost dawki H_2O_2 powoduje zwiększenie efektów procesu utleniania zanieczyszczeń [13, 18, 25, 85, 99, 100, 102, 103, 108]. Wymagane dawki są bardzo różne w zależności od rodzaju zanieczyszczeń oraz zakładanego stopnia ich degradacji. Przykładowo, dla niszczenia toluenu, *p*-toluenu, aniliny i *p*-nitrofenolu należało zużyć od 1,9 do 2,3 mola H_2O_2 na 1 mol rozłożonych związków aromatycznych [96], natomiast dla utlenienia fenoli optymalny stosunek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{fenolu}$ wynosił 3:1:1 [61]. Tang i Huang [186] wykazali, że

podczas utleniania odczynnikiem Fentona chlorowanych związków alifatycznych wymagana ilość H_2O_2 do degradacji tych zanieczyszczeń wzrastała według następującej kolejności: trichloroetylen < tetrachloroetylen < dichloroetylen < dichloroetan. Jednak przy zbyt wysokiej dawce H_2O_2 w stosunku do utlenianego substratu nadtlenu wodoru może się stać czynnikiem powodującym wiązanie rodników OH^\bullet [185].

Wpływ jonów żelaza

Bardzo ważny jest udział jonów Fe^{2+} . W miarę zwiększania koncentracji jonów Fe^{2+} uzyskuje się większą efektywność procesu degradacji zanieczyszczeń [25, 85, 99, 102, 103, 108], aż do osiągnięcia granicznego stężenia, powyżej którego dalsze dodawanie związków żelaza(II) staje się nieefektywne. Ogólnie uważa się, że wzrost udziału jonów Fe^{2+} powyżej 50% w stosunku do H_2O_2 jest niewskazany, gdyż nie polepsza efektów procesu [96]. Ponadto nadmiar jonów Fe^{2+} może pełnić rolę zmiataacza rodników reagując z powstającymi rodnikami OH^\bullet (reakcja (3.4), rozdział 3.1.1).

Przy ustalaniu najkorzystniejszej dawki jonów Fe^{2+} przyjmuje się często następujące ogólne założenia [198]:

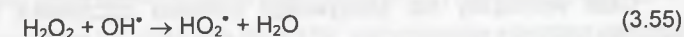
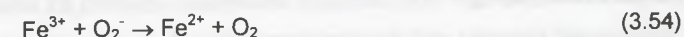
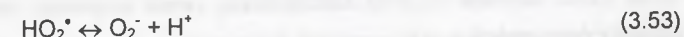
- 3 – 15 mg Fe^{2+}/dm^3 jest minimalnym, progowym stężeniem, które pozwala na przebieg reakcji Fentona w akceptowalnym czasie bez względu na wyjściowe stężenie zanieczyszczeń organicznych;
- typowy wagowy stosunek: 1 część żelaza na 10 – 50 części organicznego substratu, pozwala uzyskać zakładane efekty oczyszczania. Stosunek ten może mieć wpływ na formę uzyskiwanych produktów reakcji;
- wymagany jest pewien nadmiar żelaza(II) w przypadku występowania w ściekach związków chelatowych wiążących jony żelaza, przez co zapewnia się odpowiednie jego stężenie dla efektywnego generowania rodników OH^\bullet .

Jednak w rzeczywistości należy każdorazowo doświadczalnie dobierać stężenie żelaza(II) i warunki stosowania odczynnika Fentona [198].

Wpływ pH

Jak już wykazano w rozdziale 3.1, dla efektywnego stosowania odczynnika Fentona wymagany jest kwaśny odczyn reakcji. Najczęściej przyjmuje się za optymalny zakres pH od 3 do 5 [43, 108, 185]. Wzrost odczynu powyżej tego zakresu powoduje istotne zmniejszenie stopnia usuwania zanieczyszczeń. Przykładowo, efektywność degradacji atrazyny (pestycyd) odczynnikiem Fentona obniżała się od 99% przy pH 3 do 37% przy pH 9 [5]. Przypuszcza się, że przy wyższych wartościach pH może zachodzić szybki rozkład nadtlenu wodoru prawdopodobnie na kłaczkach powstałego wodorotlenku żelaza(III), w wyniku czego nie

może się wytworzyć odpowiednia ilość rodników hydroksylowych. Natomiast poniżej pH 3 w środowisku reakcji pozostaje nadmiar jonów Fe^{3+} , które nie tylko powodują szybki rozkład H_2O_2 zgodnie z reakcją (3.20) i następnie reakcją Fentona (3.1), ale również przyspieszają konkurencyjne reakcje (3.52) – (3.55), które zmniejszają ilość rodników hydroksylowych biorących udział w utlenianiu substratów [43]:



W zależności od utlenianego substratu optymalny zakres odczynu może jednak w niektórych przypadkach przyjmować inne wartości brzegowe, tj. pH 2 – 4 [99, 100, 122, 140, 161, 169, 171], a nawet pH 5 – 6 [25, 154, 187]. W niektórych przypadkach efektywność odczynnika Fentona jest taka sama w dość dużym przedziale pH. Przykładowo, Nerud i in. [134] obserwowali taką samą szybkość odbarwienia kilku syntetycznych barwników w zakresie pH 3 – 9. Istnieją również próby stosowania odczynnika Fentona w zakresie pH 6 – 7 przy wykorzystaniu związków chelatujących (EDTA, pirokatechina, kwas galusowy) [127, 128]. Związki chelatujące utrzymują powstające w reakcji Fentona jony Fe^{3+} w formie rozpuszczonej nawet przy wyższym pH, przez co zapewniają jej prawidłowy przebieg. Efekty stosowania odczynnika Fentona są jednak w tych warunkach najczęściej gorsze niż w środowisku kwaśnym.

W trakcie dozowania H_2O_2 do odpowiednio zakwaszonego środowiska reakcji, zawierającego ścieki oraz katalizator (np. $FeSO_4$), następuje dalsze widoczne obniżenie odczynu powodowane rozkładem organicznego substratu do kwasów organicznych. Brak obniżania się odczynu może oznaczać, że z jakiegoś powodu następuje inhibitowanie reakcji Fentona. Z drugiej strony przy bardzo stężonych ściekach ($ChZT > 10 \text{ g } O_2/dm^3$) może się okazać, że w wyniku zbyt niskiego obniżenia pH reakcji istnieje konieczność jego okresowej korekty w celu zapobieżenia inhibitowania reakcji.

Wpływ temperatury

Szybkość reakcji Fentona zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury [99, 106, 108, 134]. Jednak po przekroczeniu temperatury 40–50°C efektywność reakcji najczęściej zaczyna się obniżać ze względu na przyspieszony w tych warunkach rozkład nadtlenu wodoru do tlenu i wody. W praktyce zaleca się stosowanie odczynnika Fentona w zakresie 20–40°C [125, 198]. Przykładowo, dla ścieków włókienniczych powstających w procesie usuwania klejówki optymalna temperatura stosowania odczynnika Fentona wynosiła 30°C

[108]. Jednak istnieją pojedyncze doniesienia o znacznie wyższych optymalnych temperaturach rzędu 70°C [87], a nawet 90°C [171].

Zastosowanie odczynnika Fentona do oczyszczania bardzo stężonych ścieków może wymagać kontroli i ewentualnie stopniowego dozowania H₂O₂ ze względu na niekorzystny wzrost temperatury. Dotyczyć to może przypadków, kiedy dawki H₂O₂ przekraczają 10–20 g/dm³ [198].

Wpływ czasu reakcji

Czas wymagany dla efektywnego działania odczynnika Fentona zależy od wielu czynników przedstawionych powyżej oraz rodzaju utlenianych substancji i może się zmieniać w szerokim zakresie – od kilkunastu minut do kilku godzin [13, 52, 70, 107, 147].

Końcowa neutralizacja

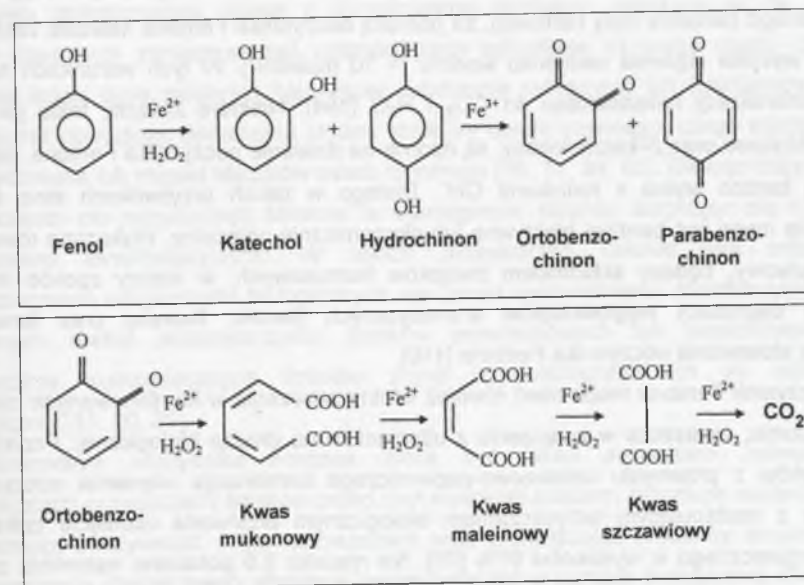
Ponieważ dla efektywnego działania odczynnika Fentona wymagany jest niski zakres odczynu, dlatego w praktyce wymagana jest końcowa neutralizacja ścieków. Można wykorzystać w tym celu różne związki chemiczne (np. NaOH, CaO), jednak korekta odczynu z zastosowaniem wapna powoduje dobre usunięcie zabarwienia ścieków powodowanego dodatkiem soli żelaza oraz powstawanie dobrze sedymentującego i odwadniającego się osadu [26].

3.4.2. Efektywność stosowania odczynnika Fentona

Odczynnik Fentona ma zdolność utleniania większości nawet bardzo złożonych i opornych na rozkład związków organicznych. Utlenieniu ulegają m.in. fenole, ketony, alkohole, benzen, nitrobenzen, perchloroetylen, toluen, *p*-toluen, anilina, *p*-nitrofenol, związki humusowe [70, 96], a także formaldehyd [125]. Same fenole utleniane są do odpowiednich chinonów poprzez katechol i hydrochinon, zaś katechol ostatecznie do nienasyconego kwasu dikarboksylowego po rozerwaniu pierścienia benzenowego. *Orto*-benzochinon może być dalej utleniony aż do ditlenku węgla (rys. 3.4). Jak wynika z doniesień literaturowych, w obecności fenolu nie wytrąca się w reakcji Fentona wodorotlenek żelaza(III), prawdopodobnie z powodu redukowania się jonów Fe³⁺ do Fe²⁺ w trakcie powstawania chinonów. Nie obserwuje się również wytrącania wodorotlenku żelaza(III) po zakończeniu reakcji utleniania fenolu, co z kolei może być związane z tworzeniem się połączeń żelaza z produktami utleniania [70].

Badania dotyczące utleniania *o*-toluidyny, żywicy mocznikowej i żywicy melaminowej (zawartych w ściekach) odczynnikiem Fentona wykazały możliwość ich degradacji

odpowiednio w 60%, 84% i 84%. Z amin aromatycznych najszybciej poddają się utlenieniu *p*-metoksyanilina i anilina (70–80% usunięcia wartości BZT). Etery i ketony rozkładają się w 75%. Natomiast barwniki znajdujące się w ściekach z przemysłu tekstylnego można degradować z wydajnością 95% i większą [70]. Kuo [99] zastosował odczynnik Fentona do odbarwiania ścieków zawierających pięć typów barwników (zawiesinowe, kwasowe, zasadowe, bezpośrednie i reaktywne) stosowanych bardzo często w przemyśle włókienniczym. Efektywność usunięcia barwy przekraczała 97%, a wartości ChZT 90%. W innych badaniach uzyskano za pomocą odczynnika Fentona (600 mg H₂O₂/dm³, 550 mg Fe(SO₄)₂/dm³, pH 3) całkowite odbarwienie ścieków zawierających trzy barwniki dyspersyjne: Disperse Yellow 126, Disperse Red 74 i Disperse Blue 139. Jednocześnie obniżono wartości ChZT ścieków z 1425 do 100 mg O₂/dm³ [178].



Rys. 3.4. Utlenianie fenolu odczynnikiem Fentona [147]
 Fig. 3.4. Oxidation of phenol by Fenton reagent [147]

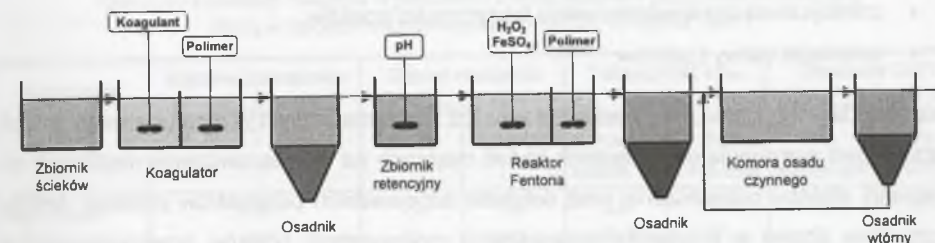
W wyznaczonych warunkach (60 mg H₂O₂/dm³, 90 mg FeSO₄/dm³, pH 3 i czas reakcji 50 min) uzyskano także ponad 95% usunięcia dwóch anionowych związków powierzchniowo czynnych, alkilobenzosulfonianu (ABS) oraz liniowego alkilobenzosulfonianu (LAS) [109]. Zastosowanie odczynnika Fentona powodowało także istotny wzrost biodegradowalności wybranych niejonowych związków powierzchniowo czynnych oraz glikolu polipropylenowego PPG 725. Przy dawce w zakresie 2–2,75 g H₂O₂/dm³ (H₂O₂/Fe²⁺ równe 1, pH 3) uzyskano zwiększenie biodegradowalnej frakcji dla nonylfenoli zawierających

spolimeryzowane grupy tlenu etylenu: NP(EO)₁₂ i NP(EO)₄₀ odpowiednio od 60 do 80% i od 70 do 87,8% oraz dla dwóch rodzajów kopolimerów blokowych tlenu etylenu i tlenu propylenu EO/PO L35 i EO/PO P85 odpowiednio od 10 do 91,7% oraz od 2,8 do 90,2%. W przypadku glikolu polipropylenowego PPG 725 obserwowano wzrost biodegradowalnej frakcji od 2,4 do 92,9% [89].

Odczynnik Fentona był z powodzeniem stosowany do rozkładu atrazyny [2-chloro-4-(etyloamino)-6-(izopropylamino)-s-triazyny], potencjalnie rakotwórczego pestycydu (wg US EPA), relatywnie opornego na konwencjonalne metody utleniania, np. ozonem czy ditlenkiem chloru. Atrazyna była niemal całkowicie (99% degradacji) utleniana. Powstałe biodegradowalne chlorowane produkty rozkładu należało jednak następnie usuwać metodami biologicznymi [5].

Natomiast dla mineralizacji heksadekanu, C₁₆H₃₄ – nasyconego węglowodoru alifatycznego (składnik ropy naftowej), za pomocą odczynnika Fentona należało zastosować bardzo wysokie stężenia nadtlenu wodoru (> 10 moli/dm³). W tych warunkach osiągnęto 83% mineralizacji heksadekanu do CO₂ i H₂O [194]. Niektóre związki, takie jak kwasy dikarboksylowe oraz β-ketonokwasy, są odporne na działanie odczynnika Fentona, ponieważ reagują bardzo wolno z rodnikami OH[•]. Dlatego w takich przypadkach inne sposoby utleniania mogą być bardziej efektywne lub ekonomicznie opłacalne. Wykazano również, że kwas fulwowy, będący składnikiem związków humusowych, w istotny sposób inhibuje procesy degradacji węglowodorów aromatycznych (fenolu, fluorenu oraz fenantrenu) podczas stosowania odczynnika Fentona [110].

Odczynnik Fentona może mieć również istotne znaczenie w kombinowanych metodach oczyszczania, zwłaszcza w połączeniu z utlenianiem na drodze biologicznej. Przykładowo, dla ścieków z przemysłu celulozowo-papierniczego kombinacja utleniania odczynnikiem Fentona z następującym oczyszczaniem biologicznym przyniosła usunięcie całkowitego węgla organicznego w wysokości 91% [70]. Na rysunku 3.5 pokazano natomiast przykład kombinowanego układu oczyszczania ścieków tekstylnych z zastosowaniem procesów: koagulacji, utleniania odczynnikiem Fentona oraz biologicznego doczyszczania osadem czynnym. W układzie tym wartość ChZT ścieków o stężeniu 697 mg O₂/dm³ po koagulacji i utlenianiu odczynnikiem Fentona ulegała obniżeniu do 196 mg O₂/dm³ (efektywność 72%), natomiast całkowite efekty po stopniu biologicznym były bardzo wysokie i wynosiły 89,8% (ChZT równe 71 mg O₂/dm³) [107]. Przy eksploatacji takich układów istnieje potencjalne niebezpieczeństwo negatywnego wpływu pozostałego po reakcji utleniacza na mikroorganizmy stopnia biologicznego. Z drugiej strony, stosunkowo niewielkie ilości utleniacza (np. H₂O₂) mogą intensyfikować procesy oczyszczania w stopniu biologicznym oczyszczalni ścieków.



Rys. 3.5. Zintegrowany układ chemiczno-biologicznego utleniania zanieczyszczeń w ściekach tekstylnych [107]
Fig. 3.5. Integrated chemical-biological oxidation system for textile wastewater [107]

Biologiczne oczyszczalnie ścieków zlokalizowane w dużych zakładach (szczególnie przemysłu chemicznego), często o zróżnicowanej produkcji, narażone są na awaryjne sploty stężonych zanieczyszczeń oddziałujących szkodliwie na pracę osadu czynnego. Ponadto ścieki takie zawierają najczęściej substancje refrakcyjne lub inhibitujące procesy biologiczne powodując dodatkowo zmiany struktury osadu czynnego, czego efektem może być pęcznienie lub rozpad kłaczków osadu czynnego [16, 17, 94, 95]. Dlatego oczyszczalnie takie często nie oczyszczają ścieków w wymaganym stopniu, borykając się z ciągłymi problemami eksploatacyjnymi. W takich przypadkach celowe jest odpowiednie zabezpieczenie oczyszczalni biologicznych, np. przez wprowadzenie dodatkowych, wysoko sprawnych metod podczyszczania ścieków przemysłowych lub wydzielonych strug szczególnie niebezpiecznych ścieków przed wprowadzeniem ich do oczyszczalni biologicznej [11, 20, 21].

Stosowanie odczynnika Fentona może być takim elementem zabezpieczania biologicznych oczyszczalni ścieków przed zbyt wysokimi zrzutami ładunków zanieczyszczeń, polepszając efektywność pracy oczyszczalni oraz zmniejszając problemy eksploatacyjne. Wprowadzenie chemicznego utleniania zanieczyszczeń w ramach biologicznej oczyszczalni ścieków spełnia osłonową rolę w stosunku do stopnia biologicznego. Rola ta może polegać m.in. na: zmniejszeniu obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń, poprawie sprawności procesu nityfikacji ścieków, polepszeniu właściwości sedymentacyjnych osadu czynnego, zmniejszeniu przyrostu biomasy i ilości osadów nadmiernych, zwiększeniu podatności tych osadów na dalszą przeróbkę mechaniczną oraz zmniejszeniu uciążliwości oczyszczalni ścieków dla otoczenia [26].

Z przedstawionych powyżej informacji wynika, że odczynnik Fentona może być stosowany do osiągnięcia następujących celów:

- degradacji zanieczyszczeń organicznych w ściekach,
- zwiększenia ich podatności na biodegradację,

- zmniejszenia wartości BZT₅ i ChZT w ściekach,
- zmniejszenia lub wyeliminowania toksyczności ścieków,
- usunięcia barwy i odorów.

Efektywne wykorzystanie odczynnika Fentona do usuwania zanieczyszczeń wymaga jednak każdorazowo wykonania odpowiednich badań mających na celu sprawdzenie możliwych do uzyskania efektów oczyszczania oraz dobrania odpowiednich parametrów procesu. Jest to szczególnie istotne w przypadku oczyszczania rzeczywistych ścieków przemysłowych, w których zawartych jest wiele złożonych zanieczyszczeń.

3.4.3. Toksyczność produktów utleniania zanieczyszczeń

Przy stosowaniu zawansowanych metod utleniania zanieczyszczeń często eksponuje się możliwość powstawania bardziej toksycznych produktów pośrednich. Chociaż możliwość taka istnieje, to jednak tego typu argumenty nie powinny zmniejszać znaczenia tych metod dla efektywnej degradacji wielu niebezpiecznych i opornych na biologiczny rozkład zanieczyszczeń.

Eckenfelder i Englande [60] zastosowali odczynnik Fentona do degradacji kilkunastu niebezpiecznych związków organicznych, takich jak: nitrobenzen, anilina, *o*-, *m*-, *p*-krezol, *o*-, *m*-, *p*-chlorofenol, dichlorofenole, dinitrofenole oraz 2,4,6-trichlorofenol (tabela 3.2). We wszystkich przypadkach zanotowano zmniejszenie się toksyczności (mierzonej jako LC50), przy czym dla większości substancji do poziomu nie wykazującego oddziaływania toksycznego. Również w większości przypadków, stosując doczyszczanie metodami biologicznymi (po zastosowaniu odczynnika Fentona), obserwowano zwiększenie efektów obniżenia wartości ChZT w porównaniu z efektami uzyskanymi po oczyszczaniu samym odczynnikiem Fentona. Jedynie dla nitrobenzenu i *p*-krezolu produkty wcześniejszego utleniania chemicznego okazały się bardziej odporne na biologiczny rozkład.

W Stanach Zjednoczonych odczynnik Fentona zastosowano do oczyszczania ścieków powstających podczas impregnacji drewna za pomocą krezotu (mieszanina gwajakolu, krezolu i innych fenoli, otrzymywana ze smoły węglowej i smoły drzewnej) [147]. Przeprowadzone testy toksykologiczne wykazały czterokrotne zmniejszenie toksyczności oczyszczonych ścieków po 60 minutach reakcji. Engwall i inni [62], w badaniach nad zastosowaniem reakcji UV-Fentona do degradacji ścieków zawierających krezot oraz pięciochlorofenol, zaobserwowali niemal całkowitą eliminację toksyczności ostrej (dawka śmiertelna dla 50% testowanej populacji) w stosunku do *Pimephales promelas* oraz znaczne jej obniżenie w stosunku do *Daphnia pulex*.

Tabela 3.2

Utlenianie wybranych związków organicznych z wykorzystaniem odczynnika Fentona [60]
(H₂O₂ w ilościach stechiometrycznych; pH 3,5; 50 mg Fe²⁺/dm³)

Substancja	Stężenie początkowe [mg/dm ³]	Stopień obniżenia wartości [%]		Toksyczność LC ₅₀ [%]		Obniżenie ChZT met. biologiczną* [%]	
		ChZT	OWO	Przed zastos. odcz. Fentona	Po zastos. odcz. Fentona	Bez zastos. odcz. Fentona	Po zastos. odcz. Fentona
Nitrobenzen	616	72	38	6,0	76,2	59	31
Anilina	466	77	43	35,7	NT	0	40
<i>o</i> -Krezol	541	75	56	2,5	NT	16	51
<i>m</i> -Krezol	541	73	38	1,3	NT	0	51
<i>p</i> -Krezol	541	72	40	0,4	NT	65	47
<i>o</i> -Chlorofenol	625	75	48	5,1	NT	18	37
<i>m</i> -Chlorofenol	625	75	41	1,8	NT	0	39
<i>p</i> -Chlorofenol	625	76	22	0,3	NT	0	39
2,3-DCP	8,5	70	53	1,0	NT	12	31
2,4-DCP	815	69	50	0,6	NT	9	32
2,5-DCP	815	74	42	1,9	NT	14	38
2,6-DCP	815	61	33	5,7	17,3	0	9
3,5-DCP	815	69	49	0,5	NT	0	9
2,3-DNP	921	80	51	6,3	85,6	0	19
2,4-DNP	921	73	51	2,0	NT	0	49
2,4,6-TCP	800	47	44	0,8	52,2	0	39

DCP – dichlorofenol, DNP – dinitrofenol, TCP – trichlorofenol, NT – brak toksyczności
(* – po okresie 2-dobowego napowietrzania)

Chociaż generalnie wstępne utlenianie chemiczne obniża toksyczność produktów reakcji, to jednak w niektórych przypadkach silne utleniacze mogą również formować toksyczne produkty uboczne, np. związki chloroorganiczne czy bromiany. Wykazano [46], że np. w zależności od zastosowanego reagenta, reakcja utleniania benzaldehydu, rezorcyny i kwasu salicylowego może prowadzić do wzrostu toksyczności powstałych produktów wobec mikroorganizmów. Z kolei ozonowanie 2,5-dichlorofenolu przy pH 3 powodowało lepszą efektywność usuwania węgla organicznego, ale jednocześnie wyższą toksyczność w porównaniu z procesem ozonowania przy pH 9 [190]. Autorzy tłumaczyli wzrost toksyczności powstawaniem nieznanymi produktami reakcji.

Należy przypuszczać, że jeżeli w procesach zaawansowanego utleniania powstają produkty bardziej toksyczne lub odporne na degradację, to w większości przypadków może być to spowodowane zastosowaniem nieodpowiedniej metody lub zbyt małymi dawkami reagentów, ewentualnie źle dobranym czasem reakcji. Potwierdzają to wyniki badań Bowersa i in. [45], gdzie po częściowym utlenieniu 2,4-dichlorofenolu uzyskiwano wysoką toksyczność ścieków, która jednak obniżała się po wydłużeniu czasu utleniania.

4. PRZEDMIOT I ZAKRES BADAŃ

Przy realizacji postawionych celów pracy wykorzystano następujące rodzaje ścieków przemysłowych:

- ścieki z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego,
- ścieki z produkcji klejów mocznikowych,
- ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu,
- ścieki z produkcji pestycydów,
- ścieki zawierające przepracowane emulsje olejowe,
- oraz ścieki syntetyczne na bazie barwnika azowego Acid Red 18.

Do badań wykorzystano także dwa rodzaje osadów czynnych nadmiernych pochodzących z:

- mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków miejskich,
- mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków z przemysłu syntezy chemicznej.

Poniżej przedstawiono charakterystykę badanych ścieków i osadów nadmiernych.

Ścieki z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego

Bezwodnik kwasu maleinowego (BKM, zwany inaczej 2,5-furandionem) jest bezwodnikiem najprostszego nienasyconego kwasu dikarboksylowego o wzorze $(\text{CHCO})_2\text{O}$ lub:



Ze względu na obecność wiązania olefinowego oraz grupy bezwodnikowej w cząsteczce tego związku może on być wykorzystywany w licznych reakcjach chemicznych, takich jak: estryfikacja, polimeryzacja, kopolimeryzacja, uwodnienie, uwodornienie, utlenienie, chlorowanie, hydrazynowanie, furanowanie, aminowanie i inne. Bezwodnik kwasu maleinowego ma bardzo szerokie zastosowanie. Najczęściej stosowany jest do produkcji nienasyconych żywic poliestrowych i alkidowych, lepiszcza papierowego, dodatków do olejów i smarów, plastyfikatorów, konserwantów i środków zakwaszających w przemyśle spożywczym, specyfików farmaceutycznych, agrochemikaliów i składników pasz, chemikaliów dla gospodarstw domowych, zagęstników flotacyjnych itp. [180].

Podstawowy skład ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (BKM) przedstawiono w tabeli 4.1. Ścieki charakteryzowały się ciemnobrunatną barwą i wysokim stężeniem związków organicznych. Średnia wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu badanych ścieków wynosiła $13400 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (zakres od 12560 do $13980 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$), natomiast wartości pH kształtowały się w zakresie $2,3 - 2,6$ (wartość średnia $2,5$).

Tabela 4.1

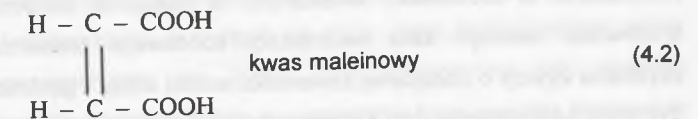
Średnie stężenie podstawowych substancji w ściekach z produkcji BKM

Nazwa substancji	Wzór chemiczny	Średnie stężenie [%]
kwas maleinowy	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	2,1
kwas fumarowy	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	0,55
kwas ftalowy	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	0,1
kwas benzoesowy	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	0,005
o-ksylen	C_8H_{10}	0,025

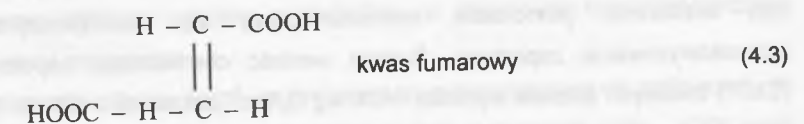
W skład strumienia ścieków z produkcji BKM wchodzi zatem głównie kwasy karboksylowe (kwas maleinowy, kwas fumarowy) i w mniejszej ilości kwasy aromatyczne (kwas ftalowy, kwas benzoesowy). Występuje również o-ksylen (węglowodór aromatyczny).

Zanieczyszczenia te można scharakteryzować w następujący sposób:

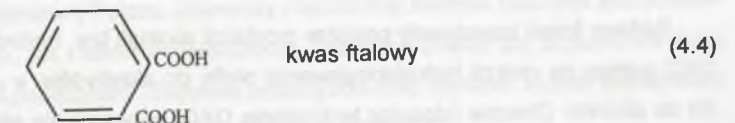
- **kwas maleinowy** (dikarboksylowy, odmiana cis, co znaczy, że grupy karboksylowe są po tej samej stronie podwójnego wiązania i w związku z tym kwas może tworzyć bezwodnik)



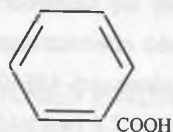
- **kwas fumarowy** (dikarboksylowy, odmiana trans – czyli grupy karboksylowe znajdują się po przeciwnej stronie podwójnego wiązania i nie mogą tworzyć bezwodnika)



- **kwas ftalowy** (kwas aromatyczny, dwie grupy karboksylowe w położeniu orto-, a więc może tworzyć bezwodnik)

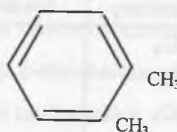


- **kwasy benzoowe** (kwasy aromatyczne jednokarbonsowe)



kwasy benzoowe (4.5)

- **o-ksole** (węglowodory aromatyczne, przez utlenianie którego otrzymuje się kwas ftalowy)



o-ksole (4.6)

W skład ścieków wchodzi więc kwasy karbonsowe (uważane za stosunkowo łatwo biodegradowalne) oraz kwasy i węglowodory zawierające pierścienie benzenowe odporne na biologiczny rozkład.

Ścieki z produkcji klejów mocznikowych

W zależności od rodzaju, żywice klejowe otrzymuje się w wyniku polikondensacji stałego mocznika lub ługu mocznikowego z formaldehydem albo polikondensacji mocznika, formaldehydu i melaminy. Produkcja żywic klejowych polega na prowadzeniu reakcji metylowania w środowisku alkalicznym, a następnie kondensacji metylomoczników w środowisku kwaśnym oraz neutralizacji końcowego produktu i zagęszczaniu w celu uzyskania żywicy o pożądanej zawartości suchej masy i gęstości. Warunki procesu muszą być ściśle kontrolowane, aby zapobiec zjawisku żelowania produktu.

Ścieki z produkcji klejów mocznikowych są ściekami przede wszystkim o charakterze organicznym. Zawierają głównie alkohol metylowy, formaldehyd, azot amonowy, niewielkie ilości mocznika oraz osad, który powstaje z fragmentów zżelowanej żywicy. Badane ścieki były bezbarwne, jednorodne, charakteryzowały się nieprzyjemnym, trudnym do scharakteryzowania zapachem. Średnia wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) badanych ścieków wynosiła 1494 mg O₂/dm³ (zakres od 1420 do 1530 mg O₂/dm³) natomiast wartości pH kształtowały się w zakresie 8,9 – 9,2 (wartość średnia 9,0).

Ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Badane ścieki powstawały podczas produkcji alkoholi tzw. metodą OXO. Proces syntezy OXO polega na reakcji hydroformylowania olefin do aldehydów, a następnie uwodornieniu ich do alkoholi. Obecnie (stosując technologię OXO) wytwarza się alkohole zawierające od 3

do 20 atomów węgla. W instalacji, z której pochodziły badane ścieki, otrzymuje się 2-etyloheksanol (oktanol C₈H₁₇OH) głównie na potrzeby przemysłu produkcji tworzyw sztucznych (plastyfikatory). Głównym typem wśród stosowanych plastyfikatorów jest ftalan dioktylu. Związek ten, powszechnie używany do otrzymywania zmiękzonego PCW, jest wytwarzany przez estyfikację bezwodnika kwasu ftalowego za pomocą 2-etyloheksanolu. Reakcja OXO umożliwia otrzymanie aldehydu *n*-masłowego w jednym etapie z propylenu. Aldehyd ten może być następnie przekształcony w 2-etyloheksanal, a po uwodornieniu w 2-etyloheksanol [115].

Wśród głównych substancji wchodzących w skład ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu znajdowały się: aldehyd *n*-masłowy, 2-etylo-3-propylo-akroleina, 2-etyloheksanol, sole sodowe kwasów i ług sodowy. Średnie stężenie zanieczyszczeń wyrażone wartością ChZT ścieków było równe 2005 mg O₂/dm³ (zakres od 1960 do 2075 mg O₂/dm³), natomiast wartości pH kształtowały się w zakresie 11,4 – 11,7 (wartość średnia 11,5). Ścieki były przezroczyste, chociaż widoczna była wyraźna niejednorodna struktura typu emulsyjnego. Charakterystyczny ostry zapach ścieków powodowała zawarta w nich akroleina.

Ścieki z produkcji pestycydów

Pestycydy są uważane za substancje stwarzające największe zagrożenie dla środowiska, ponieważ wiele z nich wykazuje znaczną toksyczność, trwałość w środowisku i zdolność do biokumulacji, czyli biozatrębiania, a jednocześnie ze względu na ich potencjalnie kancero- i mutagenny charakter. Ponadto pestycydy są związkami łatwo rozprzestrzeniającymi się i stosowanymi w świecie na dużą skalę. Najgroźniejszą grupę stanowią pestycydy halogenopochodne, np. 2,4-D, DDT, chlorofenole [40]. Niektóre pestycydy, będące małymi cząsteczkami, działają na organizmy żywe poprzez blokowanie tzw. receptorów, czyli aktywnych jednostek strukturalnych białek odpowiedzialnych za przebieg konkretnych procesów życiowych. Falszywy receptor, np. cząsteczka insektycydu fosforoorganicznego czy karbaminianowego, wiąże się z receptorem enzymu acetylocholinoesterazy blokując hydrolizę acetylcholiny, co objawia się charakterystycznym podrażnieniem układu nerwowego.

Pestycydy stanowią główną grupę zanieczyszczeń mikroorganicznych trafiających do wód ze splotami obszarowymi. Na uwagę zasługuje fakt wielokrotnie (100 – 1000 razy) większej toksyczności w stosunku do organizmów wodnych niż do ssaków i człowieka [40].

Badane ścieki pochodziły z zakładu produkującego środki ochrony roślin, zlokalizowanego w południowej Polsce. Zawierały mieszaninę siedmiu rodzajów pestycydów zarówno z grupy chloro-, jak i fosforoorganicznych. Charakteryzowały się stosunkowo dużą zmiennością zawartości pestycydów. Stężenia pestycydów oraz wartości innych wskaźników zanieczyszczeń w badanych ściekach przedstawiono w tabeli 4.2.

Na rysunku 4.1. przedstawiono wzory strukturalne badanych pestycydów, a w tabeli 4.3 zamieszczono współczynniki kumulacji trzech z nich (DDT, DMDT i γ -HCH). Współczynnik biokumulacji K określany jest jako stosunek stężenia pestycydu w organizmie wodnym do stężenia pestycydu w wodzie.

Tabela 4.2

Stężenie pestycydów w ściekach oraz wartości innych wskaźników zanieczyszczeń

Pestycyd	Jedn.	Zakres	Seria					Wartość średnia	Odchylenie standardowe
			I	II	III	IV	V		
α -HCH	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	46,4 – 53,7	52,3	51,0	53,7	51,6	46,4	51,0	2,76
β -HCH	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	9,5 – 34,1	24,5	9,5	23,7	29,5	34,1	24,3	9,25
γ -HCH	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	54,3 – 62,4	57,1	56,7	62,4	56,8	54,3	57,5	2,98
DDT	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,0 – 46,9	20,9	0,0	46,9	3,91	8,8	16,1	18,90
DMDT	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	7,0 – 91,8	89,7	7,0	68,8	11,8	91,8	53,8	41,57
Fenitroton	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	44,4 – 377,1	173,2	61,9	44,4	133,2	377,1	158,0	133,22
Chlorfenwinfos	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	30,2 – 312,8	87,3	30,2	130,1	312,8	139,1	139,9	105,82
ChZT	mg/dm^3	124 – 366	124	265	180,3	233,6	366	233,8	91,34
BZT ₅	mg/dm^3	37,2 – 49,5	37,2	41,4	37,8	40,1	49,5	41,2	4,94
BZT ₅ /ChZT	–	0,13 – 0,30	0,30	0,16	0,21	0,17	0,13	0,19	0,066
pH	–	2,0 – 8,5	3,2	7,0	6,7	8,5	2,0	5,5	2,75

Tabela 4.3

Współczynniki kumulacji dla DDT, DMDT i γ -HCH [129]

Pestycyd	Współczynnik kumulacji K
DDT	$1 \cdot 10^5$
DMDT	$1 \cdot 10^4$
γ -HCH	$1 \cdot 10^3$

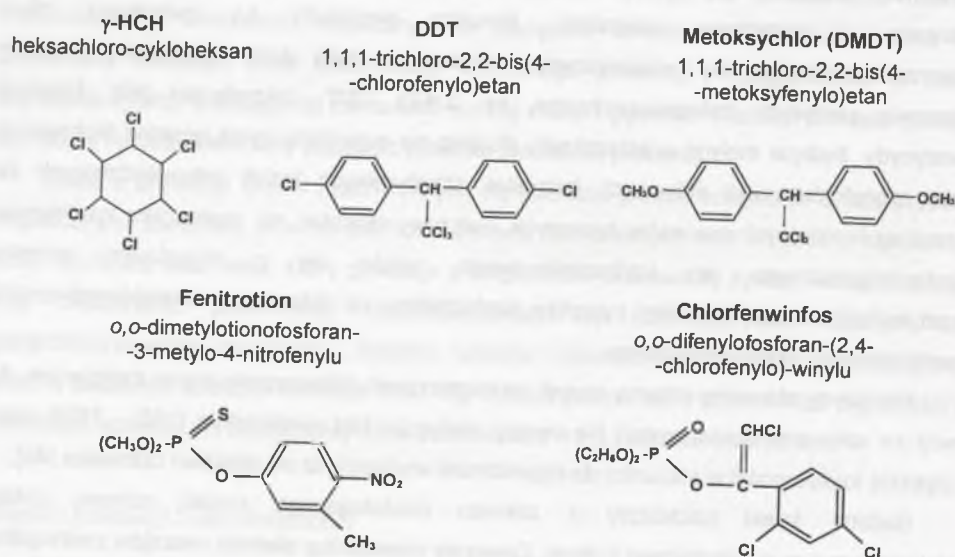
Spośród badanych pestycydów tylko chlorfenwinfos jest produkowany w wymienionych zakładach. Fenitroton jest importowany jako koncentrat do produkcji na jego bazie innych preparatów, np. „Owadofosu”. Produkcja pozostałych pestycydów została zakończona w latach siedemdziesiątych (HCH i DDT) oraz w połowie lat osiemdziesiątych (DMDT). Obecność tych pestycydów w ściekach wynika głównie z wymywania ich ze składowiska odpadów toksycznych.

Ścieki zawierające przepracowane emulsje olejowe

Zużyte emulsje olejowe stosowane w przemyśle maszynowym i hutniczym w celu smarowania, chłodzenia, oczyszczania i zmywania powierzchni metalowych, a także ochrony metalu przed korozją stanowią największą i najbardziej niebezpieczną dla środowiska grupę odpadów pochodzących z obróbki mechanicznej metali. Wynika to z obecności substancji ropopochodnych, dużych wartości ChZT, zawartości azotanów i fosforanów, a także związków metali ciężkich (w formie koloidalnej lub rozpuszczonej). Składniki zawarte w przepracowanych emulsjach mogą być przyczyną wielu chorób skóry, jak również zawierać substancje sprzyjające powstawaniu zmian nowotworowych [82]. Spośród substancji niebezpiecznych dla skóry i układu oddechowego ze względu na kancerogenny wpływ wymienić należy nitrozoaminy oraz chlorowęglowodory [105].

Emulsje stanowią mieszaninę oleju mineralnego i emulgatora, rozcieńczoną zwykle wodą. W celu zapewnienia wysokiej trwałości i odporności na zmiany czynników zewnętrznych dodaje się do nich substancje stabilizujące, inhibitory korozji, a także środki bakterio- i grzybobójcze, składniki zapobiegające pienieniu oraz smarujące, którymi są najczęściej organiczne połączenia siarki, chloru i fosforu [82, 93, 135].

Trwałość korzystna z punktu widzenia użytkownika emulsji jest jednocześnie główną trudnością do pokonania przy ich destabilizacji i oczyszczaniu. Z uwagi na właściwości fizykochemiczne oraz trwały układ koloidalny klasyczne metody oczyszczania są niewystarczające i ścieki emulsyjne wymagają specyficznych metod oczyszczania, takich jak: zmiana pH, koagulacja, wysalanie, koalescencja, adsorpcja, obróbka termiczna, techniki membranowe, działanie pola elektrycznego, spalanie, a także procesy biodegradacji.



Rys. 4.1. Wzory strukturalne badanych pestycydów
Fig. 4.1. Structural formulas of investigated pesticides

Różnorodność produkowanych emulsji sprawia, że opracowanie uniwersalnej technologii ich unieszkodliwiania jest bardzo trudne do zrealizowania. Dodatkowe problemy wynikają niejednokrotnie z niedokładnej znajomości ich składu, strzeżonego patentami [93]. Ponadto w praktyce zakłady stosują emulsje sporządzane z różnych emulsoli i często je zmieniają [126]. W związku z powyższym stosowane metody destabilizacji są skomplikowane i bardzo kosztowne, zwłaszcza że skład chemiczny zużytych chłodziw emulsyjnych znacznie się różni od składu wyjściowego. Z tego powodu poszukuje się ciągle jak najbardziej uniwersalnej metody destabilizacji różnorodnych emulsji.

Ścieki zawierały uśrednioną mieszaninę siedmiu rodzajów przepracowanych emulsji olejowych z zakładów przemysłu maszynowego. Emulsje te dostarczane są do Stacji Utylizacji Emulsji Olejowych zlokalizowanej w południowej Polsce. Stacja ta, utworzona w celu wyeliminowania odprowadzania "na dziko" zużytych emulsji olejowych do wód powierzchniowych, gleby i kanalizacji, boryka się z dużymi trudnościami technologicznymi ze względu na zmienny skład emulsji oraz brak możliwości "segregowania" i utylizacji jednorazowo tylko określonego jej rodzaju. Ponadto po zdestabilizowaniu emulsji faza wodna charakteryzuje się nadal bardzo wysokimi wartościami ChZT.

Próbki do badań uśredniano przez zmieszanie emulsji w równych stosunkach objętościowych. Tak przygotowana mieszanina emulsji charakteryzowała się mlecznozieloną barwą oraz bardzo wysoką wartością ChZT w zakresie 101748 – 96460 mg O₂/dm³ (wartość średnia 98784 mg O₂/dm³). Wartości pH kształtowały się w zakresie 7,2 – 7,4 (wartość średnia 7,3).

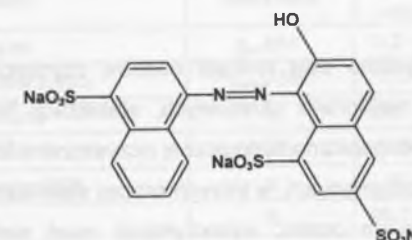
Ścieki syntetyczne na bazie barwnika azowego Acid Red 18

Barwnik Acid Red 18 (C.I. 16255), znany także jako Lissamine Scarlet 4R, Acid Ponceau 4R (Pąs kwasowy 4R) lub New Coccine, należy do barwników azowych, najliczniejszej i najbardziej rozpowszechnionej grupy barwników o pełnej palecie barw. Barwniki azowe znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle tekstylnym, a także jako pigmenty w produkcji farb i lakierów, w procesie barwienia papieru, skóry, tworzyw sztucznych i lebków zapalek oraz są wykorzystywane w produktach farmaceutycznych.

Barwniki azowe posiadające w cząsteczce jedno lub dwa ugrupowania –N=N– w organizmach żywych ulegają redukcji, a wieloetapowy metabolizm przebiega poprzez związki hydrazowe, reakcje hydroksylacji i demetylacji. Niektóre z metabolitów barwników azowych przejawiają właściwości kancerogenne. Takim metabolitem jest np. 4-metyloaminobenzen. Obecność, obok wiązania azowego, przynajmniej jednej grupy metylowej przy azocie sprzyja tworzeniu kancerogennych metabolitów [40].

Barwniki azowe dostające się do środowiska wodnego powodują więc wiele zagrożeń, ponieważ w większości są odporne na biologiczny rozkład w warunkach tlenowych. Chociaż w warunkach beztlenowych łatwo ulegają redukcji przez takie enzymy, jak reduktazy czy cytochrom P-450, to jednak powstające aromatyczne aminy mogą być w większości bardzo toksyczne lub wręcz kancerogenne [167, 176].

Ścieki barwne preparowane były przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej barwnika Acid Red 18 (BORUTA-KOLOR Sp. z o.o.). Strukturę barwnika Acid Red 18 przedstawia rysunek 4.2, natomiast charakterystykę badanych ścieków przedstawiono w tabeli 4.4. Ścieki były klarowne i charakteryzowały się intensywną czerwonopąsową barwą, niewielką wartością ChZT wynoszącą 94 mg O₂/dm³ oraz pH równym 7. Wyznaczona zależność wartości absorbancji od stężenia barwnika (w zakresie 0 – 100 mg/dm³) wykazywała ścisłą korelację liniową, a więc spełniała prawo Lamberta-Beera (rys. 4.3). Wartość pH w zakresie od 2 do 8 nie miała istotnego wpływu na wartości absorbancji (rys. 4.4).



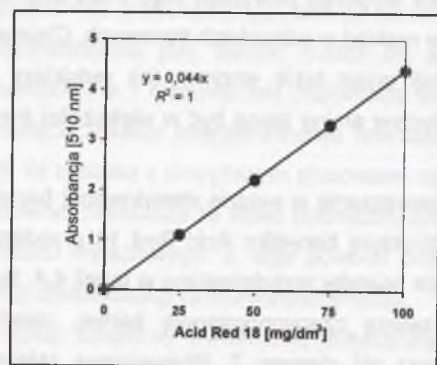
Rys. 4.2. Struktura barwnika azowego Acid Red 18
Fig. 4.2. Structure of the azo dye Acid Red 18

Tabela 4.4

Charakterystyka badanych ścieków zawierających barwnik Acid Red 18 o stężeniu 100 mg/dm³

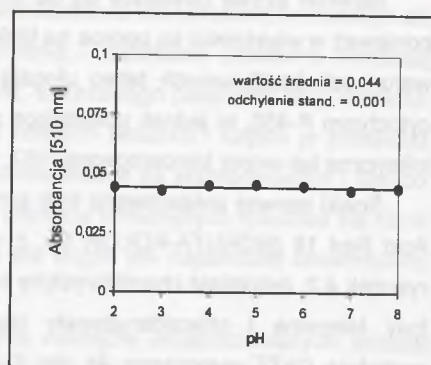
Barwa	Absorbancja przy $\lambda = 510 \text{ nm}^*$	ChZT mg O ₂ /dm ³	pH	Toksyczność dla bakterii <i>Vibrio fischeri</i> NRRL B-11177
Intensywna czerwonopąsowa	4,400	94,0	7,0	87%

* - długość fali, przy której uzyskano maksymalną wartość absorbancji



Rys. 4.3. Wartość absorbancji w zależności od stężenia Acid Red 18

Fig. 4.3. Absorbance value vs. concentration of Acid Red 18

Rys. 4.4. Wartość absorbancji w zależności od pH (stężenie Acid Red 18 = 1 mg/dm³)Fig. 4.4. Absorbance value vs. pH (concentration of Acid Red 18 = 1 mg/dm³)

Osady nadmierne

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje osadów czynnych nadmiernych. Podczas badań, prowadzonych w reaktorach okresowych, stabilizacji tlenowej poddawano osad nadmierny z komunalnej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Siemianowicach Śląskich. Natomiast w eksperymentach, w których proces stabilizacji prowadzono w układzie z półciąglym doprowadzaniem osadu, wykorzystano osad nadmierny z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków przemysłowych ZAK „Kędzierzyn” SA.

Początkowe parametry osadu z komunalnej oczyszczalni przedstawiono w tabeli 4.5. Natomiast charakterystykę osadu z oczyszczalni przemysłowej w całym okresie badań zamieszczono w tabeli 4.6. Osad z oczyszczalni przemysłowej został początkowo zagęszczony do takiego stopnia, aby stężenie suchej masy organicznej (8 g_{smo}/dm³) było takie samo jak wyjściowa wartość dla osadu „komunalnego”. Tak zagęszczony osad „przemysłowy” miał znacznie większy udział suchej masy organicznej (84,2%) w porównaniu z osadem „komunalnym” (66,7%).

Przedmiotem badań były więc zarówno ścieki o bardzo dużej zawartości i różnorodności związków organicznych (ścieki z procesów syntezy chemicznej: z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego, klejów mocznikowych oraz 2-etyloheksanolu), ścieki zawierające specyficzne zanieczyszczenia szczególnie groźne dla środowiska wodnego (pestycydy), ścieki emulsyjne, zawierające trudne do zidentyfikowania, bardzo niebezpieczne substancje, jak i ścieki barwne zawierające jeden z barwników azowych, reprezentujący najbardziej rozpowszechnioną i najniebezpieczniejszą grupę barwników powszechnie uważanych za bardzo toksyczne lub wręcz kancerogenne. Wszystkie ścieki odznaczały się również wysoką toksycznością w stosunku do bioluminescencyjnych bakterii *Vibrio fischeri* NRRL B-11177.

Tabela 4.5

Początkowe parametry osadu z oczyszczalni komunalnej

Parametr	Jednostka	Wartość
Sucha masa ogólna s.m.	g _{sm} /dm ³	12
Sucha masa organiczna s.m.o.	g _{smo} /dm ³	8
Procentowy udział s.m.o.	%	66,7
Aktywność dehydrogenaz AD	mg TF/g _{smo} h	25
Aktywność oddechowa AO	mg O ₂ /g _{sm} h	4,2
Indeks objętościowy IO	cm ³ /g	64
Czas ssania kapilarnego CSK	s	86
Potencjał oksydacyjno-redukcyjny ORP	mV	10
Uwodnienie	%	99,4

Tabela 4.6

Charakterystyka osadu z oczyszczalni przemysłowej

Parametr	Jednostka	Zakres wartości	Średnia wartość
Sucha masa ogólna s.m.	g _{sm} /dm ³	9,2 – 10,0	9,5
Sucha masa organiczna s.m.o.	g _{smo} /dm ³	7,6 – 8,2	8
Procentowy udział s.m.o.	%	82,6 – 86,0	84,2
Indeks objętościowy IO	cm ³ /g	140 – 174	160
Czas ssania kapilarnego CSK	s	49 – 56	52
Uwodnienie	%	99,1 – 99,5	99,3

Badania prowadzono pod kątem doboru właściwych warunków stosowania odczynnika Fentona (dawki H₂O₂ i FeSO₄, pH oraz czasu reakcji) dla efektywnego obniżenia zawartości związków organicznych oraz toksyczności w ściekach. W ściekach z produkcji pestycydów analizowano także możliwości efektywnego usuwania jednocześnie kilku rodzajów pestycydów przy zastosowaniu odczynnika Fentona z rzeczywistych ścieków pochodzących z zakładu chemicznego produkującego środki ochrony roślin. Dla ścieków zawierających przepracowane emulsje olejowe sprawdzano nie tylko celowość zastosowania samego odczynnika Fentona do ich destabilizacji, ale porównano również skuteczność innych wybranych chemicznych i termicznych metod destabilizacji. W dalszej części podjęto próby uściślenia parametrów procesu utleniania odczynnikiem Fentona dla osiągnięcia jak najlepszych efektów zarówno destabilizacji, jak i obniżenia wartości ChZT fazy wodnej.

W praktyce oczyszczania ścieków przemysłowych, niezależnie od zastosowanej metody ich unieszkodliwiania, jako główne kryterium odpowiedniego stopnia ich oczyszczenia przyjmuje się efekt usunięcia związków organicznych (wyrażony wskaźnikami ChZT i/lub BZT₅) oraz w niektórych przypadkach obniżenie stężenia specyficznych substancji, najczęściej mających charakter toksyczny. Jednocześnie zakłada się, że równolegle

następuje istotne usunięcie toksyczności oczyszczanych w ten sposób ścieków. Takie podejście do problemu w większości przypadków nie daje gwarancji dostatecznego obniżenia ogólnej toksyczności tych ścieków, ponieważ nawet za pomocą utleniania chemicznego nie zawsze udaje się całkowicie rozłożyć związki organiczne do ditlenku węgla i wody, a powstające pośrednie produkty reakcji mogą być nadal w mniejszym lub większym stopniu toksyczne. Wobec tego istnieje realne niebezpieczeństwo, że wiele rodzajów ścieków przemysłowych po oczyszczeniu może nadal oddziaływać toksycznie na biocenozę odbiorników wodnych.

Dlatego w ściekach z procesów syntezy chemicznej porównano efektywność obniżania się wartości ChZT i toksyczności w tych samych warunkach stosowania odczynnika Fentona. Badania te miały na celu potwierdzenie założenia, że usunięcie toksyczności ścieków może być trudniejsze niż obniżenie stężenia związków organicznych, a tym samym, że podczas oczyszczania ścieków przemysłowych powinno się uwzględniać nie tylko uzyskanie wysokiego stopnia mineralizacji zanieczyszczeń organicznych, ale jednocześnie obniżenie toksyczności ścieków do akceptowalnego poziomu. Toksyczność ścieków była analizowana po wcześniejszym ustaleniu parametrów stosowania odczynnika Fentona pod kątem efektywnego usunięcia ChZT. W przypadku gdy tak oczyszczone ścieki charakteryzowały się nadal wysoką toksycznością, prowadzono dalsze badania w celu ustalenia parametrów stosowania odczynnika Fentona, przy których uzyskiwano niski poziom toksyczności ścieków lub jej całkowite usunięcie.

Dla ścieków z procesów syntezy chemicznej wyznaczono także równania kinetyczne uwzględniające wpływ stężeń H_2O_2 , $FeSO_4$ oraz temperatury reakcji Fentona na efekty oczyszczania i usunięcia toksyczności. Analiza ustalonych w tych równaniach wartości energii aktywacji oddzielnie dla zmian wartości ChZT i toksyczności miała na celu ustalenie podatności zmian tych wskaźników zanieczyszczeń na działanie odczynnika Fentona.

Odczynnik Fentona oraz nadtlenek wodoru zastosowano także do intensyfikacji procesu tlenowej stabilizacji osadów nadmiernych, które stanowią integralny i bardzo poważny problem związany z biologicznym oczyszczaniem większości rodzajów ścieków. Przedmiotem badań były osady z oczyszczalni ścieków komunalnych oraz oczyszczalni ścieków z przemysłu syntezy chemicznej. Badania prowadzono pod kątem wyznaczenia odpowiednich warunków stosowania odczynnika Fentona i nadtlenku wodoru dla osiągnięcia większej efektywności i szybkości stabilizacji osadów w porównaniu z klasycznym procesem stabilizacji, a także w celu uzyskania poprawy właściwości sedymentacyjnych i większej podatności osadów na odwadnianie. Na podstawie uzyskanych wyników badań wyznaczono także matematyczne zależności opisujące zgodnie z reakcją pierwszego rzędu zmiany suchej masy ogólnej i organicznej osadów podczas procesu klasycznej stabilizacji tlenowej oraz stabilizacji tlenowej wspomaganą odczynnikami Fentona i nadtlenkiem wodoru.

Podjęto też próby opracowania nowych rozwiązań stosowania odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnego źródła nadtlenku wodoru (rozdział 6.6). W ostatnich latach podejmowane są próby opracowania różnych modyfikacji odczynnika Fentona przez dodatkowe wspomaganie procesu promieniowaniem UV bądź też metodami elektrochemicznymi. Próbuje się również wykorzystać alternatywne źródła jonów żelaza. Natomiast nie ma danych literaturowych odnośnie do możliwości zastosowania modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnych źródeł nadtlenku wodoru. Dlatego w prezentowanej pracy podjęto próby opracowania nowej modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem PermeOxu (handlowa forma nadtlenku wapnia, CaO_2) jako źródła nadtlenku wodoru.

PermeOx jest drobnym, bledożółtym, bezwonnym, krystalicznym ciałem stałym, trudno rozpuszczalnym w wodzie. Jego zastosowanie obejmuje [197]:

- kondycjonowanie ciasta dla polepszenia pulchności pieczywa,
- natlenianie przydennych stref jezior lub stawów,
- bioremediację zanieczyszczonych gleb,
- zastosowanie jako źródło tlenu w rolnictwie, ogrodnictwie i leśnictwie,
- zastosowanie w farmaceutycznych i konsumpcyjnych produktach, obejmujące między innymi preparaty do czyszczenia zębów.

PermeOx zawiera minimum 75% CaO_2 [197]. Resztę stanowią związki stabilizujące, głównie wodorotlenek oraz węglan wapnia z naturalnymi środkami wiążącymi i wypełniaczami. W środowisku wodnym i w glebie PermeOx uwalnia w sposób ciągły tlen w czasie od kilku godzin do nawet kilku miesięcy w zależności od warunków środowiskowych. Kiedy obniża się pH, rozpuszczalność PermeOxu zwiększa się, przy czym uwalniane są coraz większe ilości nadtlenku wodoru w stosunku do tlenu. W środowisku wodnym PermeOx powoduje alkalizację środowiska, ponieważ ulega przekształceniu do wodorotlenku wapnia.

W końcowej części pracy (rozdział 6.7) prowadzono badania nad opracowaniem nowych rozwiązań stosowania odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnego źródła żelaza. Wadą stosowania odczynnika Fentona jest, że sole żelaza stosowane jako homogeniczne katalizatory nie mogą być zatrzymane w procesie i w ten sposób powodują dodatkowe obciążenie odbiornika ścieków siarczanami czy też chlorkami [113]. Ta niedogodność może być wyeliminowana przez zastosowanie heterogenicznego katalizatora będącego źródłem jonów Fe^{2+} . W badaniach wykorzystano dwa rodzaje katalizatorów heterogenicznych. W pierwszym przypadku było to żelazo metaliczne (zero walentne, Fe^0), a w drugim zaproponowano nową modyfikację odczynnika Fentona z udziałem wiórków stalowych jako źródła jonów Fe^{2+} . Zastosowano żelazo metaliczne zredukowane wodorem o wielkości

cząstek <100 μm (International Enzymes Ltd.). Charakterystykę stali ogólnego przeznaczenia, z jakiej pochodziły wiórki, przedstawiono w tabeli 4.7. Wiórki otrzymano z procesów piłowania, a ich wielkość wynosiła od 0,5 do 2,5 mm. Wiórki nie wymagały specjalnego przygotowania, gdyż były suche bez śladów resztek emulsji czy innych smarów.

Tabela 4.7

Skład chemiczny stali (wiórków stalowych)

Gatunek stali	Zawartość pierwiastków [%]								
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
45	0.42-0.50	0.50-0.80	0.10-0.40	0.040	0.040	0.30	0.30	0.30	max 0.10

Dla każdego rodzaju katalizatora heterogenicznego przeprowadzono badania zarówno z wykorzystaniem H_2O_2 , jak i PermeOxu jako alternatywnego źródła nadtlenu wodoru. W rezultacie badania wykorzystujące modyfikacje odczynnika Fentona z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych były prowadzone w następujących konfiguracjach, nazywanych w dalszej części procesami: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$; PermeOx/ Fe^0 ; H_2O_2 /wiórki stalowe oraz PermeOx/wiórki stalowe. Spośród tych konfiguracji jedynie proces $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ został opisany już w literaturze [113, 184]. Analizowano także nowy sposób odbarwiania ścieków odczynnikiem Fentona przy zastosowaniu reaktora przepływowego (kolumnowego) wypełnionego stalowymi wiórkami. Dla wykazania skuteczności nowych metod stosowania odczynnika Fentona z zastosowaniem alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru oraz żelaza, badania prowadzono przy wykorzystaniu ścieków zawierających barwnik azowy Acid Red 18 o stężeniu 100 mg/dm^3 , których charakterystykę przedstawiono wcześniej w tabeli 4.4.

Część wyników badań wykorzystanych w niniejszej pracy, prezentujących zastosowanie odczynnika Fentona do oczyszczania ścieków z produkcji pestycydów oraz bezwodnika kwasu maleinowego, do destabilizacji przepracowanych emulsji olejowych, do unieszkodliwiania nadmiernych osadów czynnych, jak również dotyczących opracowania modyfikacji z wykorzystaniem alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru i jonów żelaza, została opublikowana lub zgłoszona do druku [22, 27, 29, 32-37]. Ponadto w wyniku realizacji prezentowanych badań dokonano zgłoszenia trzech wniosków patentowych [19, 28, 31].

5. METODYKA EKSPERYMENTU I INSTALACJE BADAWCZE

5.1. OZNACZENIA ANALITYCZNE

Analiza ścieków

Ze względu na szeroki zakres badań kontrola analityczna obejmowała oznaczenia ogólne wykonywane dla wszystkich rodzajów ścieków oraz oznaczenia specyficzne dla danego rodzaju ścieków. W ramach oznaczeń ogólnych kontrolowano:

- chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) metodą zmodyfikowaną z mieszaniną utleniającą [151];
- pH za pomocą pH-metru N 517;
- zawartość resztkowego H_2O_2 metodą jodometryczną [70].

Zawartość resztkowego H_2O_2 kontrolowano w ściekach oczyszczonych po procesie utleniania. W przypadku gdy stwierdzano zawartość resztkowego H_2O_2 , korygowano wyznaczoną analitycznie wartość ChZT według następującej reguły [183]:

$$\text{ChZT (mg/dm}^3) = \text{ChZT}_M - d \cdot f \quad (5.1)$$

gdzie: ChZT_M - wartość ChZT uzyskana na podstawie miareczkowania;

d - stężenie resztkowego H_2O_2 w próbce [mg/dm^3];

f - współczynnik korygujący 0,25 (dla zakresu 20 – 1000 $\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$).

Konieczność korekty wynikała z faktu, że nadtlenu wodoru w reakcji z niektórymi silnymi utleniaczami zachowuje się jak reduktor. Ma to miejsce np. w przypadku reakcji z dwuchromianem potasu. Dlatego pozostały w ściekach H_2O_2 zawyża wartość ChZT, co dla uzyskania prawidłowego wyniku wymaga korekty obliczeniowej.

W ramach oznaczeń specyficznych kontrolowano:

- stężenie pestycydów za pomocą chromatografu gazowego GC 6000 Vega Series 2 z detektorem ECD oraz kolumną kapilarną Rtx-5 30 m x 0,53 mm x 1,5 μm . Jako gaz nośny stosowano azot. Oznaczenia wykonywano metodą wzorca zewnętrznego. Używano roztworów wzorcowych o stężeniach: dla α , β i γ -HCH 0,01 – 0,035 $\mu\text{g/ml}$, natomiast dla fenitrotonu, chlorfenwinfosu, DDT i DMDT 0,02 – 0,07 $\mu\text{g/ml}$. Na kolumnę wstrzykiwano po 0,5 μl wzorca oraz prób;

- toksyczność ścieków przy zastosowaniu miernika luminescencji ToxAlert® 10 firmy Merck. Urządzenie to zaprojektowano do wykonywania prostych i szybkich testów ostrej toksyczności w oparciu o bioluminescencyjne bakterie *Vibrio fischeri* NRRL B-11177. Bakterie te są wykorzystywane również w powszechnie stosowanym i wysoko ocenianym teście toksyczności Microtox [51]. Zasada działania opiera się na osłabieniu luminescencji bakterii *Vibrio fischeri* NRRL B-11177 poddanych działaniu toksycznej próbki. Zjawisko bioluminescencji jest bezpośrednio powiązane z żywotnością oraz stanem metabolicznym komórek bakterii. Toksyczne substancje powodują negatywne zmiany funkcjonalne w komórkach, co natychmiast znajduje odzwierciedlenie w zmniejszeniu bioluminescencji. Czulość testu jest ustandaryzowana dzięki zastosowaniu dokładnie tego samego szczepu fotobakteryjnego, jakiego używa się w ustalonych krajowych i międzynarodowych normach badania toksyczności [148]. Testy z użyciem bakterii luminescencyjnych są szybkie, odtwarzalne i proste w użyciu. Nie wywołują także problemów etycznych. Jak wykazały obszerne badania Jenningsa i in. [83], prowadzone na ponad 80 różnych związkach chemicznych, system ToxAlert® 10 (podobnie jak system ToxAlert® 100) daje porównywalne i bardzo zbliżone rezultaty do testów Microtox® i LUMISTox®. Testom toksyczności poddawano ścieki po wcześniejszym całkowitym usunięciu resztkowego H₂O₂ (za pomocą Na₂SO₃), gdyż nawet niewielkie stężenie resztkowego H₂O₂ powodowało inhibicję procesów życiowych bakterii *Vibrio Fischeri* NRRL B-11177 wykorzystywanych do oznaczania toksyczności;
- intensywność barwy ścieków zawierających barwnik Acid Red 18 poprzez pomiar wartości absorbancji (przy długości fali 510 nm) za pomocą spektrofotometru Spekol UV VIS firmy Carl Zeiss Technology;
- zawartość żelaza ogólnego metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z wykorzystaniem urządzenia AAS 3 Carl Zeiss Jena. Warunki analizy: płomieniowa w układzie acetylen-powietrze, natężenie prądu lampy 5,0 mA, długość fali 372,0 nm, szerokość szczeliny 0,40 mm.

Analiza osadów

Na przebieg procesu stabilizacji tlenowej istotny wpływ ma szereg parametrów, wśród których wymienić można m.in. czas przetrzymania, stężenie osadu, obciążenie komór stabilizacji, zawartość suchej masy ogólnej i organicznej, jak również aktywność oddechową (szybkość zużycia tlenu), aktywność dehydrogenaz czy zmiany ATP mikroorganizmów [1, 39, 55, 58, 67, 117]. Coraz częściej do monitorowania procesu tlenowej stabilizacji osadów wykorzystuje się również pomiary potencjału oksydacyjno-redukcyjnego [141, 191].

W celu oceny stopnia stabilizacji osadu czynnego kontrolowano:

- stężenie zawiesiny ogólnej i organicznej osadu czynnego metodą wagową [149];
- aktywność oddechową osadu czynnego przy użyciu sondy tlenowej; pobierano około 300 cm³ osadu, natleniano go przez wytrząsanie w plastikowej butelce, a następnie przelewano do kolbki szklanej, do której wkładano sondę tlenową i uszczelniano korkiem tak, aby do kolbki nie dostało się powietrze. Wyniki odczytu były drukowane przez rejestrator, a następnie przeliczane na miligramy O₂ zużywanego przez gram suchej masy (g_{sm}) osadu w ciągu 1 godziny;
- aktywność enzymatyczną dehydrogenaz metodą testu TTC [119];
- opadalność i indeks objętościowy osadu (Mohlmana) w cylindrach miarowych o pojemności 1 dm³ [75]; próbki rozcieńczano wodą wodociągową w stosunku 1:1;
- zawartość rozpuszczonego tlenu za pomocą przyrządu AQUAMETR N 5011;
- pH za pomocą pH-metru pH-196 firmy WTW;
- potencjał redox za pomocą przyrządu AQUAMETR N 5011;
- zagniwalność cieczy nadosadowej z 0,05% roztworem błękitu metylenowego; ciecz nadosadową oddzieloną od osadu na sączku (przesącz) przelewano do probówek o objętości 10 cm³, wprowadzano pod powierzchnię cieczy 0,5 cm³ błękitu metylenowego i zamykano szczelnie plastikowym korkiem. Równolegle wykonywano próbę kontrolną z samego przesączu w celu oceny stopnia odbarwienia próbki. Próbki kontrolowano co godzinę przez pierwszych 6 godzin, a następnie co 24 godziny do końca oznaczenia, tj. do końca piątej doby;
- uwodnienie (wilgotność) jako różnicę masy osadu uwodnionego i odparowanego w temperaturze 105 °C [75].

5.2. INSTALACJE BADAWCZE I METODYKA BADAŃ

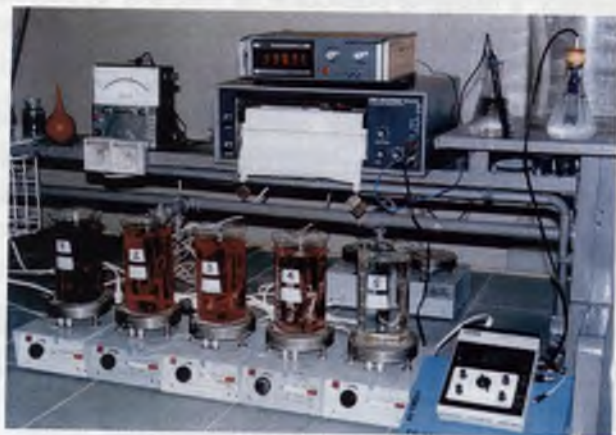
5.2.1. Badania ścieków

Badania w reaktorach okresowych

Badania dotyczące oczyszczania poszczególnych rodzajów ścieków odczynikiem Fentona prowadzono w reaktorach okresowo napełnianych ściekami (reaktory okresowe), o pojemności roboczej od 1 do 2 dm³ ustawionych na mieszadłach magnetycznych (fot. 5.1). W zależności od potrzeb w zestawie pracowało 4 – 8 reaktorów.

Po wprowadzeniu odpowiednio zakwaszonych ścieków włączano mieszadła magnetyczne i dawkowano H₂O₂ (30%) oraz FeSO₄ · 7H₂O w postaci stałej. Po różnych czasach reakcji ścieki neutralizowano 5% roztworem CaO lub 0,1 molowym roztworem NaOH do odczynu obojętnego. Następnie wyłączano mieszadła magnetyczne i po

30 minutach sedymentacji osadu sączono ścieki, a następnie poddawano je analizie chemicznej. W takim samym układzie modelowym realizowano badania nie tylko z zastosowaniem klasycznego odczynnika Fentona ($H_2O_2 + FeSO_4$), ale także z zastosowaniem jego modyfikacji w następujących konfiguracjach: PermeOx/ Fe^{2+} , H_2O_2/Fe^0 , PermeOx/ Fe^0 , H_2O_2 /wiórki stalowe, PermeOx/wiórki stalowe.



Fot. 5.1. Widok stanowiska badawczego
Phot. 5.1. The view of experimental stand

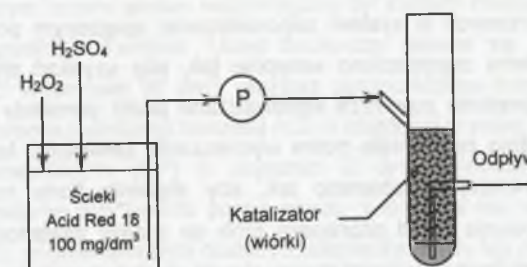
Generalnie, kolejność wyznaczania najkorzystniejszych warunków stosowania odczynnika Fentona była następująca:

- wyznaczanie dawki nadtlenu wodoru (bądź PermeOxu);
- wyznaczanie dawki jonów Fe^{2+} (bądź Fe^0 lub wiórków stalowych);
- ustalanie wartości pH;
- wyznaczanie czasu reakcji.

Ze względu na bardzo szeroki zakres badań, metodyka w niektórych przypadkach różniła się w niewielkim stopniu od wyżej opisanej. Przykładowo niekiedy, np. w celach porównawczych, dawkowano do reaktorów sam nadtlenek wodoru, albo również inne reagenty (rozdział 6.4). Ponadto podczas badań nad modyfikacją odczynnika Fentona z wykorzystaniem PermeOxu (rozdział 6.6) inna była kolejność dawkowania reagentów. Dlatego w takich przypadkach szczegółowa metodyka prowadzenia badań została uściślona na początku danego rozdziału. Szczegółowe informacje dotyczące PermeOxu (alternatywne źródło H_2O_2) oraz żelaza metalicznego i wiórków stalowych podano w rozdziale 4.

Badania w reaktorze przepływowym (kolumnowym)

Ścieki zawierające barwnik Acid Red 18 o stężeniu 100 mg/dm^3 , znajdujące się w zbiorniku o pojemności 7 dm^3 , zakwaszono do pH 2,5 kwasem siarkowym, a następnie dodawano do nich nadtlenek wodoru w ilości 150 mg/dm^3 . Wartość pH ścieków oraz dawka nadtlenu wodoru były takie same jak wyznaczone wcześniej w procesie H_2O_2 /wiórki (rozdział 6.7.3). Tak przygotowane ścieki były dawkowane w sposób ciągły za pomocą pompy perystaltycznej (typ 304) do reaktora przepływowego wypełnionego wiórkami stalowymi (rys. 5.1) z wydajnością $0,324 \text{ dm}^3/\text{h}$. Następnie w różnych odstępach czasu pobierano próbki ścieków z odpływu i neutralizowano $0,1$ -molowym roztworem NaOH do pH 9 w celu zatrzymania dalszego generowania rodników hydroksylovych w reakcji Fentona. W celu oddzielenia osadu wodorotlenku żelaza(III) próbki wirowano przez 2,5 minuty (3000 obr/min), po czym mierzono wartość absorbancji przy długości fali 510 nm . Po około 20 godzinach przygotowywano nową porcję ścieków i ponownie rozpoczynano wprowadzanie ich do reaktora. Procedurę powtarzano aż do momentu, kiedy w odpływie nie uzyskiwano już efektu odbarwienia ścieków. Szczegółowe parametry reaktora podano w tabeli 5.1.



Rys. 5.1. Schemat poglądowy reaktora przepływowego
Fig. 5.1. Schematic diagram of continuous-flow reactor

Tabela 5.1

Parametry reaktora przepływowego

Parametr	Jednostka	Wartość
Wysokość złoza, H_{z1}	cm	7,0
Wewnętrzna średnica reaktora, d_{z1}	cm	2,48
Przepływ ścieków, Q	dm^3/h	0,324
Objętość złoza, V_{z1}	dm^3	0,0338
Powierzchnia złoza, P_{z1}	cm^2	4,83
Prędkość filtracji, v	m/h	0,67
Obciążenie hydrauliczne, q_h	$\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ złoza} \cdot \text{h}$	9,59

5.2.2. Badania osadów

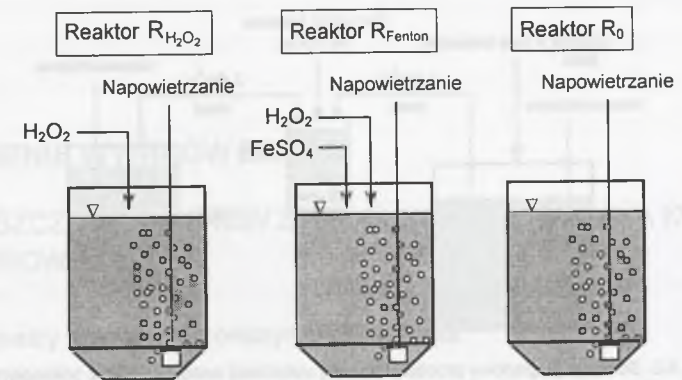
Wyniki wcześniejszych badań autora [23, 24], w których prowadzono proces stabilizacji osadów nadmiernych przy zastosowaniu odczynnika Fentona i nadtlenku wodoru jako jedyne źródła tlenu, wykazały, że dla uzyskania zadowalających efektów procesu wymagane jest częste dawkowanie znacznych ilości nadtlenku wodoru do reaktorów stabilizacji dla utrzymania warunków tlenowych przez cały czas procesu. Ponieważ wiąże się to z bardzo wysokimi kosztami procesu, bardziej zasadne jest prowadzenie dalszych badań nad intensyfikacją procesu stabilizacji osadów z wykorzystaniem tych reagentów w reaktorach wyposażonych jednocześnie w systemy napowietrzania.

Początkowo badania procesu stabilizacji tlenowej prowadzono w reaktorach jednorazowo napełnionych osadem nadmiernym (reaktory okresowe). Natomiast w dalszej kolejności prowadzono eksperymenty w układzie badawczym z półciągłym doprowadzaniem osadu do reaktorów.

Badania w reaktorach okresowych

Proces tlenowej stabilizacji osadów był prowadzony w trzech reaktorach o pojemności 8 dm³ każdy, zaopatrzonych w system napowietrzania sprężonym powietrzem (rys. 5.2). Osad czynny nadmierny zagęszczono wstępnie tak, aby uzyskać stężenie suchej masy ogólnej 12 g/dm³. Sprężone powietrze wprowadzane przez porowaty dyfuzor ceramiczny natleniało i jednocześnie zapewniało dobre wymieszanie zawartości każdego z reaktorów. Intensywność napowietrzania dobierano tak, aby stężenie tlenu rozpuszczonego było ≥ 2 mg O₂/dm³. Codziennie przed pobraniem prób do analizy zawartość każdego reaktora uzupełniano wodą destylowaną w ilości równej stracie objętości wynikającej z parowania.

W celu wspomaganie procesu stabilizacji do pierwszego reaktora (R_{H₂O₂}) dodawano sam nadtlenek wodoru, a do drugiego (reaktor Fentona, R_{F_{enton}}) wprowadzano H₂O₂ oraz FeSO₄ · 7H₂O w postaci stałej. W obydwu przypadkach dawka H₂O₂ wynosiła 2,5 g/dm³ na dobę. W reaktorze R_{F_{enton}} stosunek Fe²⁺/H₂O₂ wynosił 0,25. Reagenty do reaktorów R_{H₂O₂} i R_{F_{enton}} były dawkiowane przez pierwszych 8 dób, a następnie osady były napowietrzane bez dodatkowego wspomaganie (nadtlenkiem wodoru lub odczynnikiem Fentona) przez kolejnych 12 dób. W reaktorze R_{F_{enton}} nie stosowano żadnego wstępnego zakwaszania osadu. Trzeci reaktor (R₀) był reaktorem porównawczym, napowietrzany przez cały czas badań jedynie sprężonym powietrzem bez wspomaganie reagentami. Proces tlenowej stabilizacji prowadzono przez 20 dób.

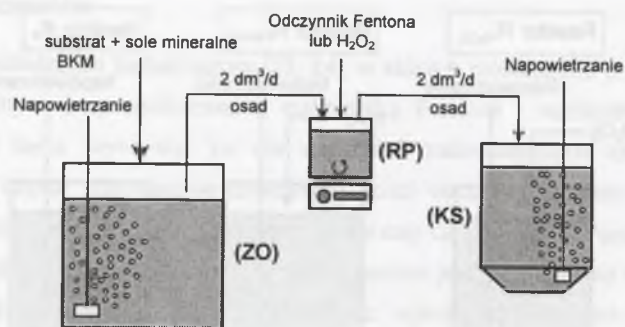


Rys. 5.2. Schemat poglądowy procesu tlenowej stabilizacji osadu – reaktory okresowe
Fig. 5.2. Schematic diagram of aerobic sludge digestion process – batch reactors

Badania w reaktorach z półciągłym doprowadzaniem osadu

Badania prowadzono w modelowym układzie badawczym zasilanym osadem czynnym w sposób półciągły. Badania procesu tlenowej stabilizacji osadów wykonywano dwukrotnie, przy czym za pierwszym razem proces wspomagany był samym nadtlenkiem wodoru, a za drugim razem odczynnikiem Fentona. Układ badawczy składał się ze zbiornika osadu surowego o objętości wyjściowej 90 dm³, reaktora pomocniczego oraz komory stabilizacji tlenowej (rys. 5.3). Komora stabilizacji tlenowej (KS) o objętości czynnej 10 dm³ poprzedzona była reaktorem pomocniczym (RP) o objętości 2 dm³ wyposażonym w mieszadło magnetyczne. W reaktorze tym świeża porcja osadu, pobierana raz na dobę ze zbiornika osadu surowego (ZO), poddawana była działaniu utleniacza (H₂O₂ lub odczynnik Fentona) w czasie 2 godzin. Po tym czasie z reaktora pomocniczego (RP) osad przenoszony był do komory stabilizacji (KS) napowietrzanej sprężonym powietrzem, gdzie zachodziło jego dalsze tlenowe unieszkodliwienie. W celach porównawczych dodatkowo zainstalowano układ modelowy składający się z komory jednorazowo zasilonej osadem, w której przebiegała klasyczna stabilizacja tlenowa, tj. bez wspomaganie utleniaczami. Komora ta, zwana komorą porównawczą (KP), była identyczna z komorą stabilizacji (KS) i napowietrzana była z tą samą intensywnością co komora KS.

Osad czynny w zbiorniku ZO, nazywany w pracy osadem „surowym”, zasilany był ściekami pochodzącymi z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (BKM). Dawkowano również sole mineralne (tabela 5.2). Doprowadzanie ścieków do osadu miało zapewnić jego odpowiednie obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń (około 0,2 g ChZT/g_{sm} d) i tym samym utrzymać jego podstawowe parametry (głównie stężenie suchej masy organicznej) na względnie stałym poziomie zbliżonym do wyjściowego.



Rys. 5.3. Schemat poglądowy procesu tlenowej stabilizacji osadu – układ z półciągłym zasilaniem: ZO – zbiornik osadu surowego, RP – reaktor pomocniczy, KS – komora stabilizacji

Fig. 5.3. Schematic diagram of aerobic sludge digestion process – semi-continuous system: ZO – raw sludge tank, RP – assistant reactor, KS – aerobic digester

Tabela 5.2

Skład soli mineralnych dodawanych do zbiornika osadu surowego (ZO)

Sól mineralna	Dawka [g/dm ³]
KH ₂ PO ₄	20
K ₂ HPO ₄	50
NaCl	70
NH ₄ Cl	60
MgSO ₄	2
Na ₂ CO ₃	0,1

Na początku badań komorę stabilizacji tlenowej (KS) napełniono osadem surowym (wyjściowym), po czym bezpośrednio dodano do niej pierwszą dawkę reagenta (H₂O₂ lub odczynnik Fentona). W kolejnych dobach pobierano 2 dm³ osadu surowego, umieszczano w reaktorze pomocniczym (RP) i dawkowano: w pierwszej części badań H₂O₂ (30%), a w drugiej części odczynnik Fentona (H₂O₂ + FeSO₄). Reakcja trwała 2 godziny. Następnie z komory KS odprowadzano 2 dm³ osadu po stabilizacji, a osad z reaktora RP umieszczano w komorze KS. Komora porównawcza (KP), po jednorazowym napełnieniu osadem surowym, była poddawana tylko napowietrzaniu.

W badaniach stosowano następujące ilości reagentów:

Podczas wspomaganie procesu samym H₂O₂ (roztwór 30%):

- 3,0 g H₂O₂/dm³ osadu przez cały okres badań (22 doby).

Podczas wspomaganie procesu odczynnikami Fentona:

- 2,0 g H₂O₂/dm³ + FeSO₄ (stosunek masowy Fe²⁺/H₂O₂ równy 0,25) od 1 do 6 doby,
- 1,5 g H₂O₂/dm³ (bez FeSO₄) do końca badań.

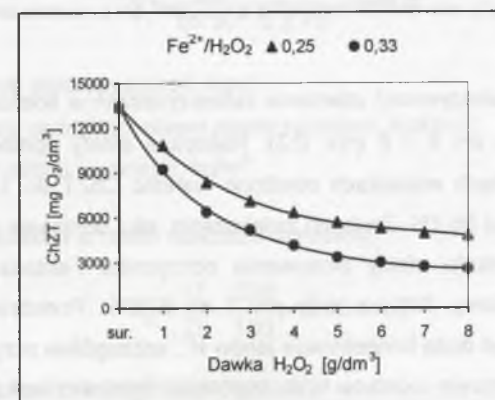
6. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

6.1. OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI BEZWODNIKA KWASU MALEINOWEGO

6.1.1. Parametry stosowania odczynnika Fentona

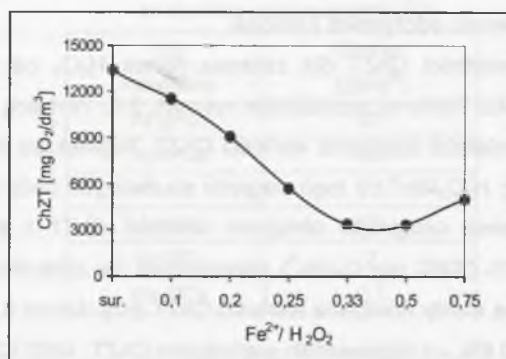
Początkowo sprawdzono podatność ścieków na utlenianie samym nadtlenkiem wodoru. Zastosowano dawki H₂O₂ w zakresie 1 – 8 g/dm³ przy czasie reakcji od 2 do 24 godzin, uzyskując efekt obniżenia wartości ChZT od 15,5% do 31%. Nie były to efekty zadowalające. Uwzględniając jednak fakt, że potencjał utleniający nadtlenku wodoru jest znacznie niższy od potencjału rodników hydroksylowych, można się było spodziewać znacznie lepszych efektów utleniania przy zastosowaniu odczynnika Fentona.

Efekty obniżenia wartości ChZT dla zakresu dawek H₂O₂ od 1 do 8 g/dm³ przy zastosowaniu odczynnika Fentona przedstawia rysunek 6.1. W miarę wzrostu dawki H₂O₂ osiągnęto zwiększenie efektów obniżenia wartości ChZT. Największe zmiany obserwowano w zakresie od 1 do 5 g H₂O₂/dm³ i z tego względu do dalszych badań przyjęto dawkę 5 g H₂O₂/dm³. Przy tej dawce osiągnięto obniżenie wartości ChZT z efektywnością 57,5% (5690 mg O₂/dm³) i 75% (3350 mg O₂/dm³) odpowiednio dla stosunku Fe²⁺/H₂O₂ równego 0,25 i 0,33. Maksymalne efekty obniżenia wartości ChZT przy dawce 8 g H₂O₂/dm³ wyniosły odpowiednio 63,8% i 80,8%, co odpowiadało wartościom ChZT: 4850 i 2570 mg O₂/dm³.



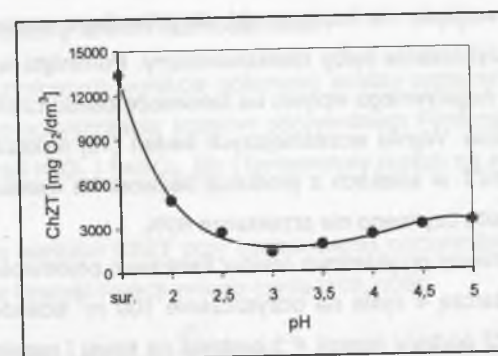
Rys. 6.1. Wpływ dawki H₂O₂ na obniżenie wartości ChZT (Fe²⁺/H₂O₂ = 0,25 i 0,33; pH 5; czas reakcji 2 h)
Fig. 6.1. Effect of H₂O₂ dose on COD removal (Fe²⁺/H₂O₂ = 0,25 and 0,33; pH 5; reaction time 2 h)

Dalsze badania miały na celu ustalenie najkorzystniejszego stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, pH oraz czasu reakcji. Wpływ udziału jonów Fe^{2+} na efekty obniżenia wartości ChZT analizowano dla dawki $5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ przy wartości stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ w zakresie od 0,10 do 0,75, co odpowiadało udziałowi jonów Fe^{2+} w stosunku do dawki H_2O_2 odpowiednio od 10% do 75%. Analiza rysunku 6.2 pokazuje wyraźnie, że stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ma istotne znaczenie dla efektywności działania odczynnika Fentona. W miarę wzrostu udziału jonów Fe^{2+} w zakresie $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ od 0,10 do 0,50 osiągano zwiększenie efektów obniżenia wartości ChZT. Najlepsze rezultaty uzyskano dla stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równego 0,33 i 0,50 (wartości ChZT odpowiednio 3360 i $3310 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Zwiększenie wartości stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ do 0,75 spowodowało wyraźne pogorszenie efektów obniżenia wartości ChZT. W tym przypadku należy uznać, że nadmiar jonów Fe^{2+} zaczął pełnić rolę zmiatacza rodników OH^{\cdot} , obniżając tym samym efekty procesu oczyszczania. Na podstawie uzyskanych wyników za najkorzystniejszy uznano stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równy 0,33.



Rys. 6.2. Wpływ stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na obniżenie wartości ChZT ($5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, pH 5; czas reakcji 2 h)
Fig. 6.2. Effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ratio on COD removal ($5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, pH 5; reaction time 2 h)

Wpływ odczynu na efektywność utleniania zanieczyszczeń w ściekach z produkcji BKM analizowano w zakresie pH 2 – 5 (rys. 6.3). Najlepsze efekty obniżenia wartości ChZT uzyskano dla pH 3. W tych warunkach obniżono wartość ChZT do $1320 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, co odpowiadało efektywności 90,1%. Zarówno zwiększanie, jak i obniżanie odczynu w stosunku do pH 3 wyraźnie obniżało efekty stosowania odczynnika Fentona, które przy pH 5 zmniejszyły się do poziomu 75%, a przy pH 2 do 63,5%. Podobnie jak w przypadku nadmiaru jonów Fe^{2+} , zbyt duża koncentracja jonów H^+ , szczególnie przy pH 2 powodowała, że stawały się one akceptorem rodników hydroksylowych zgodnie z reakcją (3.17).



Rys. 6.3. Wpływ pH na obniżenie wartości ChZT ($5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,33$; czas reakcji 2 h)
Fig. 6.3. Effect of pH on COD removal ($5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,33$; reaction time 2 h)

Uzyskany stopień obniżenia wartości ChZT był bardzo wysoki, zważywszy na fakt, iż ChZT ścieków surowych wynosiło $13400 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Dla zobrazowania skali problemu można dokonać następującego rozumowania. Gdyby ścieki o takim stężeniu w ilości $100 \text{ m}^3/\text{d}$ oczyszczać metodą osadu czynnego, to przy zastosowaniu nawet stosunkowo wysokiego obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń ($0,5 \text{ kg ChZT}/\text{kg d}$) i maksymalnego stężenia osadu przyjmowanego w praktyce $5 \text{ kg}/\text{m}^3$, pojemność reaktorów osadu czynnego musiałaby wynosić 536 m^3 , ponieważ:

ładunek zanieczyszczeń:

$$\mathcal{L}_{\text{BKM}} = \text{ChZT} [\text{kg O}_2/\text{m}^3] \times Q [\text{m}^3/\text{d}] = 13,4 \times 100 \text{ m}^3/\text{d} = 1340 \text{ kg/d} \quad (6.1)$$

objętość reaktora:

$$V = \frac{\mathcal{L}_{\text{BKM}}}{q \times X} = \frac{1340}{0,5 \times 5} = 536 \text{ m}^3 \quad (6.2)$$

gdzie: \mathcal{L}_{BKM} – ładunek zanieczyszczeń, kg/d;

q – obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń, kg/kg×d;

X – stężenie osadu czynnego, kg/m³.

Czas zatrzymania ścieków w takim reaktorze wynosiłby:

$$T_z = \frac{V}{Q} = \frac{536}{100} = 5,36 \text{ doby} \quad (6.3)$$

gdzie: V – objętość reaktora osadu czynnego, m³;

Q – przepływ ścieków, m³/d.

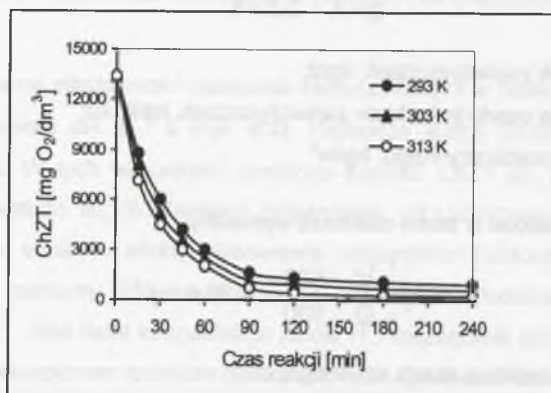
Dlatego, chociażby ze względu na konieczność długotrwałego napowietrzania ścieków, proces biologicznego oczyszczania byłby nieekonomiczny. Pominięto w tych rozważaniach problem ich potencjalnie negatywnego wpływu na biocenozę osadu czynnego oraz znacznie gorsze efekty oczyszczania. Wyniki wcześniejszych badań [15] wykazały, że efektywność zmniejszenia wartości ChZT w ściekach z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego przy zastosowaniu metody osadu czynnego nie przekracza 60%.

Natomiast jeśli przyjmiemy przykładowo reaktor Fentona o pojemności 25 m³ napełniany okresowo, to wtedy wystarczą 4 cykle na oczyszczenie 100 m³ ścieków. Zakładając czas trwania cyklu 3 godziny (2 godziny reakcji + 1 godzina na spust i napełnienie ściekami), to całkowity czas potrzebny na oczyszczenie ścieków w reaktorze Fentona wyniesie:

$$4 \text{ cykle} \times 3 \text{ godziny/1 cykl} = 12 \text{ godzin} \quad (6.4)$$

6.1.2. Kinetyka zmian wartości ChZT

Ponieważ szybkość reakcji chemicznych zależy od temperatury, dlatego istotne było wyznaczenie kinetyki zmian ChZT w różnych temperaturach stosowania odczynnika Fentona. W tym celu dokonano szczegółowych pomiarów zmian wartości ChZT w ciągu 240 minut w temperaturze 293, 303 oraz 313 K (rys. 6.4). Analiza wpływu czasu i temperatury reakcji na efekty oczyszczania pokazała, że we wszystkich przypadkach największe zmiany wartości ChZT następowały w ciągu pierwszych 90 minut procesu. Dalsze zwiększanie czasu reakcji nie miało już dużego wpływu na poprawę efektów obniżania wartości ChZT. Jednocześnie można zauważyć, że w miarę wzrostu temperatury reakcji poprawiały się efekty obniżenia wartości ChZT.



Rys. 6.4. Kinetyka zmian ChZT w różnych temperaturach (5 g H₂O₂/dm³, Fe²⁺/H₂O₂ = 0,33; pH 3)
Fig. 6.4. Kinetics of COD changes at different temperatures (5 g H₂O₂/dm³, Fe²⁺/H₂O₂ = 0,33; pH 3)

6.1.3. Model kinetyczny zmian wartości ChZT

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano analizy matematycznej w celu ustalenia modelu kinetycznego oczyszczania ścieków odczynikiem Fentona. Model ten uwzględnia wpływ zarówno stężeń H₂O₂ i FeSO₄, jak i temperatury reakcji na efekty obniżenia wartości ChZT.

Szybkość zmian wartości ChZT przy zastosowaniu odczynnika Fentona można opisać za pomocą równania kinetyki reakcji *m*-tego rzędu [108, 109]:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^m \quad (6.5)$$

gdzie: *C* – wartość ChZT (mg O₂/dm³),

m – rząd reakcji,

t – czas reakcji (min),

k – stała szybkości reakcji $\left(\frac{\text{dm}^{3(m-1)}}{\text{mg}^{(m-1)} \cdot \text{min}} \right)$.

Dla reakcji pierwszego rzędu powyższe równanie można wyrazić jako:

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (6.6)$$

lub:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (6.7)$$

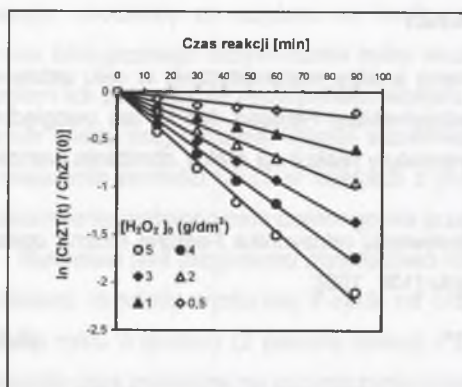
gdzie: *C*₀ – wartość początkowa ChZT (mg O₂/dm³), *k* – stała szybkości reakcji (min⁻¹).

Jeśli zgodnie z równaniem (6.7) przedstawimy wyniki badań na wykresie ln(*C*/*C*₀) w funkcji czasu (*t*), to otrzymamy linię prostą, której tangens kąta nachylenia stanowi wartość stałej szybkości reakcji *k*. Rysunek 6.5 przedstawia wykresy kinetyki reakcji pierwszego rzędu dla zmian wartości ChZT odpowiednio jako funkcji różnych stężeń początkowych [H₂O₂]₀ (rys. 6.5 A) oraz [FeSO₄]₀ (rys. 6.5 B). Wszystkie uzyskane zależności liniowe dla danych pomiarowych z dobrym przybliżeniem spełniają równanie założonej kinetyki reakcji pierwszego rzędu. Z wykresów 6.5 A i 6.5 B można określić stałe szybkości reakcji odpowiednio dla poszczególnych wartości [H₂O₂]₀ i [FeSO₄]₀. Uzyskane w ten sposób wartości stałych *k* przedstawiono ponownie jako funkcję odpowiadających im początkowych stężeń [H₂O₂]₀ (rys. 6.6 A) oraz [FeSO₄]₀ (rys. 6.6 B). Współzależności pokazane na wykresach 6.6 A i 6.6 B można łącznie wyrazić jako równanie postaci:

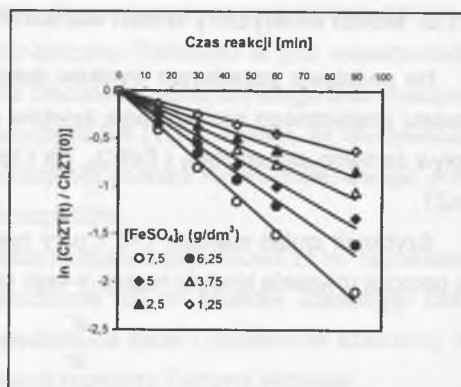
$$k = k_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0^n [\text{FeSO}_4]_0^p \quad (6.8)$$

gdzie: [H₂O₂]₀ i [FeSO₄]₀ są początkowymi stężeniami H₂O₂ oraz FeSO₄ (g/dm³),

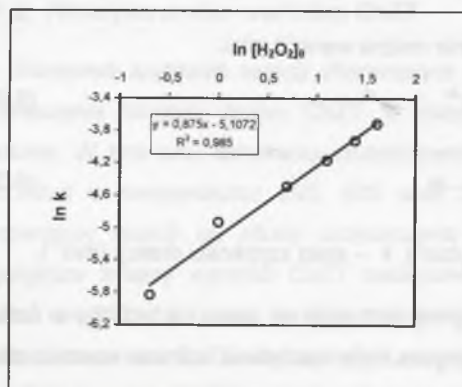
*k*₀ – współczynnik kinetyczny $\left(\frac{1}{\text{min}} \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{g}} \right)^{n+p} \right)$, *n* i *p* – wykładniki.



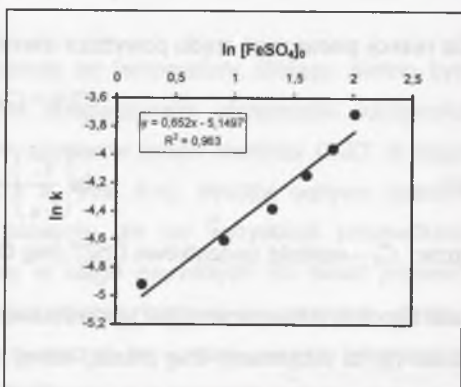
Rys. 6.5 A. Kinetyka zmian ChZT w funkcji $[H_2O_2]_0$
Fig. 6.5 A. Kinetics of COD changes as a function of $[H_2O_2]_0$



Rys. 6.5 B. Kinetyka zmian ChZT w funkcji $[FeSO_4]_0$
Fig. 6.5 B. Kinetics of COD changes as a function of $[FeSO_4]_0$



Rys. 6.6 A. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji $[H_2O_2]_0$
Fig. 6.6 A. The reaction rate coefficients as a function of $[H_2O_2]_0$



Rys. 6.6 B. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji $[FeSO_4]_0$
Fig. 6.6 B. The reaction rate coefficients as a function of $[FeSO_4]_0$

Współczynnik kinetyczny k_0 w równaniu (6.8) jest związany z temperaturą procesu równaniem Arrheniusa:

$$k_0 = A \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) \quad (6.9)$$

gdzie: A – współczynnik częstości $\left(\frac{1}{\text{min}} \cdot \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{g}}\right)^{n+p}\right)$.

ΔE_a – energia aktywacji (J/mol),

T – temperatura (K),

R – stała gazowa (8,314 J/mol · K).

Podstawiając w równaniu (6.8) w miejsce współczynnika kinetycznego k_0 równanie Arrheniusa (6.9), uzyskuje się funkcję określającą zależność stałej szybkości reakcji k od temperatury oraz stężeń początkowych $[H_2O_2]_0$ i $[FeSO_4]_0$:

$$k = A \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) [H_2O_2]_0^n [FeSO_4]_0^p \quad (6.10)$$

Poniżej przedstawiono, w jaki sposób zostały wyznaczone parametry (p , n , ΔE_a , A) modelu kinetycznego szybkości zmian wartości ChZT. Obliczenia doboru krzywej aproksymacji wykonano z zastosowaniem równania regresji wielowymiarowej wykorzystując pakiet *Mathematica*.

Wyznaczanie parametru n

Jeśli w równaniu (6.10) ustalimy wartości temperatury T oraz stężenia początkowego $[FeSO_4]_0$, to przyjmie ono postać:

$$k = b [H_2O_2]_0^n \quad (6.11)$$

gdzie: b – jest współczynnikiem.

Jeśli teraz równanie (6.11) zlogarytmujemy, to otrzymamy:

$$\ln k = n \ln [H_2O_2]_0 + \ln b \quad (6.12)$$

Korzystając z posiadanych danych pomiarowych, możemy utworzyć zależność $\ln k$ od $\ln [H_2O_2]_0$ przy stałych wartościach temperatury T i stężenia $[FeSO_4]_0$. Następnie znajdujemy aproksymację tej dyskretnej zależności funkcją liniową (rys. 6.6 A). Szukany współczynnik n będzie wówczas równy współczynnikowi kierunkowemu znalezionej funkcji liniowej, a więc w naszym przypadku współczynnik $n = 0,875$.

Wyznaczanie parametru p

Jeśli w równaniu (6.10) ustalimy wartości temperatury T oraz stężenia początkowego $[H_2O_2]_0$, to przyjmie ono postać:

$$k = a [FeSO_4]_0^p \quad (6.13)$$

gdzie: a – jest współczynnikiem.

Jeśli następnie równanie (6.13) zlogarytmujemy, to otrzymamy:

$$\ln k = p \ln [FeSO_4]_0 + \ln a \quad (6.14)$$

Korzystając z posiadanych danych pomiarowych, możemy utworzyć zależność $\ln k$ od $\ln [FeSO_4]_0$ przy stałych wartościach temperatury T i stężenia początkowego $[H_2O_2]_0$. Następnie znajdujemy aproksymację tej dyskretnej zależności funkcją liniową (rys. 6.6 B).

Szukany współczynnik p będzie wówczas równy współczynnikowi kierunkowemu znalezionej funkcji liniowej, a więc w naszym przypadku współczynnik $p = 0,652$.

Wyznaczanie energii aktywacji ΔE_a

Jeśli w równaniu (6.10) ustalimy wartości stężenia początkowego $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ oraz stężenia początkowego $[\text{FeSO}_4]_0$, to przyjmie ono postać:

$$k = c \exp\left(-\frac{d}{T}\right) \quad (6.15)$$

gdzie: c – jest współczynnikiem,

$$d = \Delta E_a / R.$$

Logarytmując równanie (6.15), otrzymamy:

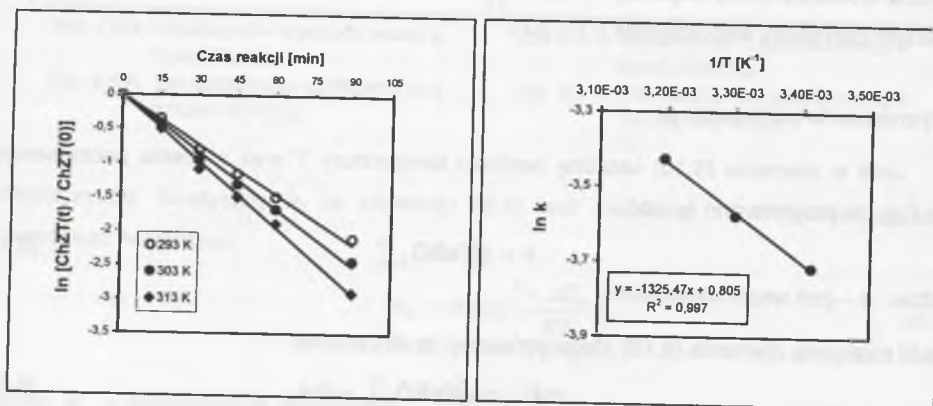
$$\ln k = -d \cdot \frac{1}{T} + \ln c \quad (6.16)$$

Jeśli wyznaczmy stałe szybkości reakcji k w różnych temperaturach reakcji T przy stałych wartościach stężeń początkowych $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ i $[\text{FeSO}_4]_0$ (rys. 6.7), to korzystając z posiadanych danych pomiarowych, możemy utworzyć zależność $\ln k$ od $1/T$ (rys. 6.8). Następnie znajdujemy aproksymację tej dyskretnej zależności funkcją liniową $y = s_1 x + s_2$. Wówczas współczynnik d będzie równy:

$$d = -s_1 = 1325,47 \text{ K} \quad (6.17)$$

stąd szukana energia aktywacji wyniesie:

$$\Delta E_a = -s_1 \cdot R = 1325,47 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} = 11019,96 \rightarrow \text{przyjęto } 11020 \text{ J/mol} \quad (6.18)$$



Rys. 6.7. Kinetyka zmian ChZT w różnych temperaturach reakcji

Fig. 6.7. Kinetics of COD changes at different temperatures of reaction

Rys. 6.8. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji temperatury

Fig. 6.8. The reaction rate coefficients as a function of temperature

Wyznaczanie współczynnika częstości A

Jeśli w równaniu (6.6) podstawimy w miejsce stałej szybkości reakcji k równanie (6.10), to otrzymamy wzór (6.19) określający wartość ChZT w zależności od czasu t , temperatury T oraz stężeń początkowych $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ i $[\text{FeSO}_4]_0$, czyli:

$$C = C_0 \exp\left(-A \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) [\text{H}_2\text{O}_2]_0^n [\text{FeSO}_4]_0^p t\right) \quad (6.19)$$

gdzie: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ i $[\text{FeSO}_4]_0$ są początkowymi stężeniami H_2O_2 oraz FeSO_4 (g/dm^3),

t – czas reakcji (min),

C – stężenie ChZT ($\text{mg O}_2/\text{dm}^3$).

C_0 – początkowe stężenie ChZT ($\text{mg O}_2/\text{dm}^3$).

W równaniu tym występują znalezione już parametry ΔE_a , n i p oraz jeszcze nieznaną parametr A . Z pomiarów znamy wartość funkcji C w wybranych punktach pomiarowych $X_i(t, C_0, T, [\text{H}_2\text{O}_2]_0, [\text{FeSO}_4]_0)$, których liczbę oznaczmy przez N . Tworzymy funkcjonal $I(A)$ określony równaniem (6.20), którego wartością będzie suma kwadratów różnic między danymi pomiarowymi C_i oraz danymi przybliżonymi uzyskanymi z równania (6.19) dla wybranej wartości parametru A :

$$I(A) = \sum_{i=1}^N [C_i - C(A, X_i)]^2 \quad (6.20)$$

Funkcjonał I zależy od jednej zmiennej A . Jeśli znajdziemy jego minimum, to punkt, w którym jest ono przyjmowane, będzie poszukiwaną wartością parametru A . Dla otrzymanej w ten sposób wartości parametru A równanie (6.19) najlepiej przybliży dane pomiarowe (dla wcześniej dobranych pozostałych parametrów). W obliczeniach wykorzystano zaimplementowaną w pakiecie *Mathematica* instrukcję FindMinimum, poszukującą minimum funkcji metodą najszybszego spadku.

Wyznaczony model matematyczny zmian wartości ChZT dla ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego ma postać:

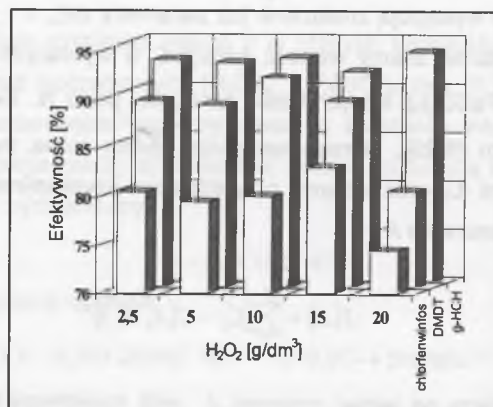
$$C = C_0 \exp\left(-0,147 \exp\left(\frac{-11020}{RT}\right) [\text{H}_2\text{O}_2]_0^{1,875} \times [\text{FeSO}_4]_0^{0,652} t\right) \quad (6.21)$$

Oceny jakości dopasowania przedstawionego modelu kinetycznego w odniesieniu do danych eksperymentalnych dokonano w rozdziale 6.3.4.

6.2. OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI PESTYCYDÓW

6.2.1. Parametry stosowania odczynnika Fentona

Zastosowanie dawek nadtlenu wodoru w zakresie 2,5 – 20 g/dm³ wykazało, że dawki w zakresie 2,5 – 5,0 g H₂O₂/dm³ są wystarczające dla efektywnego usunięcia pestycydów. Jednak dawka 5 g H₂O₂/dm³ zapewniała bardziej stabilne efekty oczyszczania w odniesieniu do wszystkich badanych pestycydów. Wzrost dawki nadtlenu wodoru powyżej 5 g/dm³ nie polepszał w istotny sposób efektów zastosowania odczynnika Fentona (przykładowo γ -HCH na rysunku 6.9). Ponadto dla chlorfenwinfosu i DMDT przy dawce 20 g H₂O₂/dm³ obserwowano obniżenie efektywności usuwania tych pestycydów, co jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami [185], iż nadmiar nadtlenu wodoru w reakcji Fentona działa jako zmiatacz rodników OH^{*}.

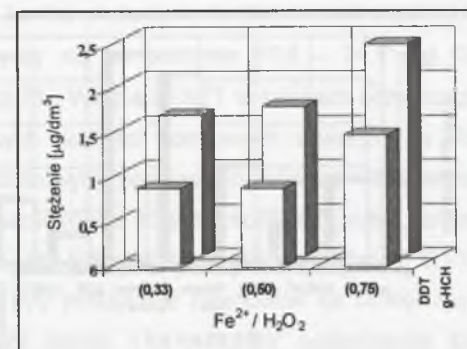


Rys. 6.9. Efektywność usuwania chlorfenwinfosu, DMDT i γ -HCH w zależności od dawki H₂O₂

Fig. 6.9. The efficiency of chlorfenwinphos, DMDT and γ -HCH removal vs. H₂O₂ dose

Najlepsze efekty usunięcia pestycydów ze ścieków obserwowano w zakresie pH 3 – 3,5. Zakwaszanie ścieków do pH poniżej 3 nie poprawiało efektów lub tylko nieznacznie zwiększało stopień usunięcia niektórych pestycydów.

Badania dotyczące udziału jonów Fe²⁺ wykazały, że najlepsze efekty uzyskiwano przy stosunku Fe²⁺/H₂O₂ w zakresie od 0,33 do 0,5. Przykładowe wyniki odnośnie do DDT i γ -HCH ilustruje rysunek 6.10. Z powodu niewielkiej różnicy w efektach usuwania pestycydów przy stosunku Fe²⁺/H₂O₂ równym 0,33 i 0,5 stwierdzono, że wartość 0,33 jest w tym przypadku korzystniejsza. Wyraźne obniżenie efektywności działania odczynnika Fentona przy stosunku Fe²⁺/H₂O₂ równym 0,75 (tj. przy znacznym udziale jonów Fe²⁺) jest również zgodne z doniesieniami literaturowymi [112, 175, 185]. Przy braku organicznego substratu nadmiar jonów Fe²⁺ staje się dominującym zmiataczem rodników OH^{*} (reakcja (3.4)).



Rys. 6.10. Wpływ stosunku Fe²⁺/H₂O₂ na efektywność usunięcia DDT i γ -HCH

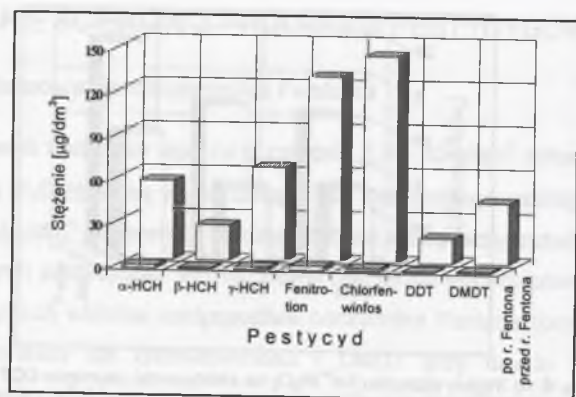
Fig. 6.10. Influence of Fe²⁺/H₂O₂ ratio on efficiency of removal of DDT and γ -HCH

W trakcie badań najlepszy stopień usunięcia pestycydów osiągnano w stosunku do pestycydów fosforoorganicznych, tj. fenitrotonu (od 98,5 do 100%) i chlorfenwinfosu (od 97,1 do 100%). Suma końcowych stężeń pestycydów fosforoorganicznych przy zastosowaniu dawki 5 g H₂O₂/dm³, stosunku Fe²⁺/H₂O₂ równego 0,33 oraz pH 3,5 nie przekraczała dopuszczalnej wartości normowej (10 µg/dm³) odpowiadającej wymaganiom zawartym w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [163]. Może to świadczyć o większej przydatności odczynnika Fentona do usuwania tych pestycydów od innych metod, np. sorpcyjnych. Z danych literaturowych wynika bowiem, że metoda sorpcji na węglu aktywnym może być mało skuteczna w usuwaniu pestycydów z grupy fosforoorganicznych [181].

Pestycydy z grupy węglowodorów chlorowanych również były usuwane w bardzo wysokim stopniu. W wyznaczonych warunkach reakcji (dawka 5 g H₂O₂/dm³; Fe²⁺/H₂O₂ równe 0,33; pH 3,5) końcowe stężenia pestycydów tej grupy wynosiły: α -HCH od 0,49 do 4,8 µg/dm³, β -HCH od 0,0 do 1,6 µg/dm³, γ -HCH od 0,39 do 4,2 µg/dm³, DDT od 0,0 do 1,5 µg/dm³, DMDT od 0,23 do 1,4 µg/dm³. Odpowiadało to następującym efektom usunięcia poszczególnych pestycydów z tej grupy:

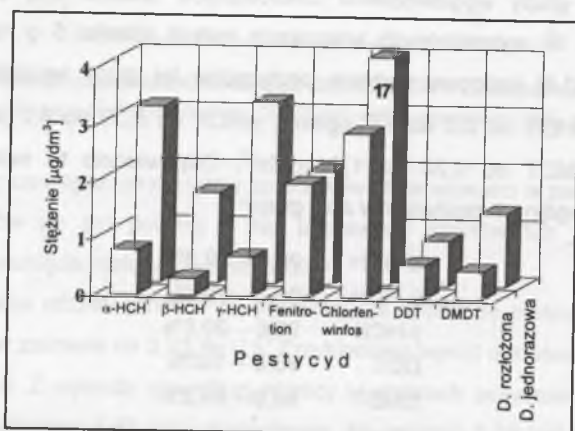
α -HCH	90,6 – 99,3%
β -HCH	95,3 – 100%
γ -HCH	92,6 – 99,6%
DDT	96,8 – 100%
DMDT	88,9 – 99,2%

Na rysunku 6.11 przedstawiono średnie stężenia poszczególnych pestycydów w ściekach surowych i po zastosowaniu odczynnika Fentona, uzyskane w ramach wszystkich serii badań dla wyżej wymienionych warunków procesu.



Rys. 6.11. Średnie stężenia pestycydów w ściekach surowych i po zastosowaniu odczynnika Fentona uzyskane w ramach wszystkich serii badań
Fig. 6.11. The average concentrations of the pesticides before and after using the Fenton reagent

Znaczne zwiększenie efektywności usuwania pestycydów uzyskano podczas dawkowania reagentów porcjami. Na rysunku 6.12 przedstawiono wartości końcowych stężeń pestycydów uzyskane przy jednorazowym i rozłożonym w czasie wprowadzeniu tej samej dawki reagentów. Stężenie końcowe poszczególnych pestycydów przy stopniowym dawkowaniu reagentów było często kilkakrotnie niższe (a w przypadku chlorfenwinfosu kilkunastokrotnie) od stężeń końcowych uzyskanych dla tej samej dawki reagentów wprowadzonej jednorazowo.



Rys. 6.12. Stężenie pestycydów przy jednokrotnym i rozłożonym w czasie dawkowaniu reagentów
Fig. 6.12. The pesticides concentrations with a single and a distributed dosage of the reagents

Odczynnik Fentona bardzo skutecznie obniżał również wartości ChZT, które w ściekach oczyszczonych kształtowały się na poziomie 10,8 – 74,5 mg O₂/dm³, co odpowiadało efektywności 87,1% – 58,7%. Wartości ChZT w ściekach oczyszczonych były więc znacznie niższe od dopuszczalnych wartości normowych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [163]. Dodatkowym pozytywnym efektem stosowania reakcji Fentona był również wzrost biodegradowalności ścieków ocenianej przez pomiar stosunku BZT₅/ChZT. Wartość tego stosunku dla ścieków surowych wynosiła od 0,13 do 0,3 (tab. 4.2), co oznaczało, że ścieki te były praktycznie niepodatne na biologiczny rozkład. Zastosowanie odczynnika Fentona przy dawce 1 g H₂O₂/dm³ podwyższało stosunek BZT₅/ChZT do wartości w zakresie 0,38–0,50. Jednak przy tej dawce H₂O₂ efektywność usunięcia pestycydów nie była zadowalająca. Podwyższenie dawki H₂O₂ powodowało zwiększenie efektywności degradacji pestycydów, ale jednocześnie obniżało stosunek BZT₅/ChZT. Obserwowane zmniejszenie wartości BZT₅/ChZT przy zastosowaniu dużych dawek H₂O₂ wynikało z szybszego usuwania BZT₅ w porównaniu ze zmianami ChZT. Sugeruje to, że nadtlenek wodoru w znacznym stopniu był zużywany w wyniku reakcji ze związkami biodegradowanymi. Podobne zjawisko było obserwowane przez innych badaczy [71, 84, 182]. Przykładowo, Gilbert [71] wykazał, że częściowe utlenianie ścieków zawierających związki aromatyczne i EDTA za pomocą odczynnika Fentona prowadziło do wzrostu ich biodegradowalności. Jednak dalsze utlenianie powodowało obniżenie wartości stosunku BZT₅/ChZT.

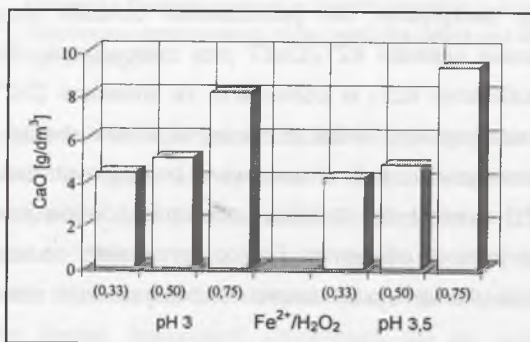
6.2.2. Toksyczność ścieków

Obserwowany po utlenianiu odczynnikiem Fentona przy niższych dawkach H₂O₂ wzrost wartości stosunku BZT₅/ChZT może oznaczać, że nie powstawały jednocześnie toksyczne pośrednie produkty reakcji. W opisywanych eksperymentach ścieki surowe inhibowały funkcje życiowe bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio fischeri* w 90%. Zastosowanie odczynnika Fentona w wyznaczonych najkorzystniejszych warunkach reakcji (dawka 5 g H₂O₂/dm³; Fe²⁺/H₂O₂ równe 0,33; pH 3,5) powodowało natomiast całkowite wyeliminowanie toksyczności ścieków.

W oparciu o doniesienia literaturowe [143, 169, 195] można stwierdzić, że w reakcjach rodników OH^{*} z pestycydami i ich pochodnymi nie powstają stabilne, toksyczne produkty pośrednie. Generalnie pestycydy są utleniane do CO₂, tym niemniej w wielu przypadkach tworzą się również mrówczany, octany lub szczawiany jako nietoksyczne produkty pośrednie [195]. Pestycydy zawierające heteroatomy fosforowe, siarkowe i halogenowe mogą być utleniane odpowiednio do fosforanów, siarczanów i halogenków [143]. Oznacza to, że odczynnik Fentona może być również stosowany do oczyszczania ścieków zawierających pestycydy w zintegrowanych systemach chemiczno-biologicznego utleniania.

6.2.3. Podatność osadów na odwadnianie

Niezbędne dawki CaO do zneutralizowania odczynu ścieków po utlenianiu odczynnikiem Fentona zależały od zastosowanej dawki H_2O_2 , stężenia jonów Fe^{2+} oraz początkowego pH reakcji. W miarę zwiększania dawki H_2O_2 i stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 konieczne było stosowanie coraz większych stężeń CaO. Przykładowo, podwyższenie dawki H_2O_2 od 2,5 do 5 g/dm^3 wymagało zwiększenia dawki CaO od 3,7 do 6,3 g/dm^3 . Kiedy początkowe pH zmieniano od 4 do 2,5, konieczna dawka CaO wzrastała od 0,4 do 1,5 g/dm^3 . Na rysunku 6.13 przedstawiono wartości dawek CaO wymagane do końcowego zneutralizowania ścieków (do pH 7) przy różnym udziale jonów Fe^{2+} , dla dawki 5 g H_2O_2/dm^3 oraz pH 3 i pH 3,5. Przy wartości stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 powyżej 0,5 wymagana dawka CaO gwałtownie rosła.



Rys. 6.13. Zmiany dawki CaO w zależności od stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 oraz pH
Fig. 6.13. Changes of CaO dose in relation to Fe^{2+}/H_2O_2 ratio and pH

Powstające po neutralizacji osady łatwo się zagęszczają i odwadniają. Szybkim i praktycznym sposobem określenia podatności osadów na odwadnianie jest pomiar czasu ssania kapilarnego (CSK) [179]. Wszystkie badane osady po neutralizacji wapnem charakteryzowały się niskimi wartościami CSK w zakresie 10 – 12 sekund, co oznaczało ich dużą podatność na odwadnianie. Osady wodorotlenku żelaza(III) powstające w wyniku stosowania odczynnika Fentona stanowiły 3–5% całkowitej objętości osadów po neutralizacji za pomocą CaO.

6.3. ZMIANY TOKSYCZNOŚCI ŚCIEKÓW OCZYSZCZANYCH ODCZYNNIKEM FENTONA

Badaniom poddano trzy rodzaje ścieków pochodzących z przemysłu syntezy chemicznej. Były to ścieki z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego, 2-etyloheksanolu oraz klejów mocznikowych. Główne substancje stanowiące zanieczyszczenia i charakterystykę badanych ścieków przedstawiono w rozdziale 4.

6.3.1. Parametry stosowania odczynnika Fentona dla zmian ChZT i toksyczności

Początkowo dla poszczególnych rodzajów ścieków dobierano odpowiednie parametry stosowania odczynnika Fentona pod kątem efektywnego obniżenia wartości ChZT. W tym celu stosowano różne dawki H_2O_2 (od 2 do 10 g/dm^3) i $FeSO_4$ (Fe^{2+}/H_2O_2 od 0,2 do 0,75). Badano również wpływ pH (od 2 do 5) i czasu reakcji (do 24 godzin). Ustalono w tych eksperymentach parametry stosowania odczynnika Fentona oraz uzyskaną w tych warunkach efektywność obniżenia wartości ChZT i zmiany toksyczności badanych ścieków zamieszczono w tabeli 6.1. We wszystkich przypadkach toksyczność ścieków surowych w stosunku do bakterii *Vibrio fischeri* była bardzo wysoka. Po zastosowaniu odczynnika Fentona toksyczność ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego i 2-etyloheksanolu obniżyła się dwukrotnie. Natomiast dla ścieków z produkcji klejów mocznikowych toksyczność zmniejszyła się jedynie od 100% do 88%. Ponieważ z punktu widzenia wpływu tych ścieków na biocenozę odbiorników wodnych uzyskane rezultaty nie były w żadnym przypadku satysfakcjonujące, dlatego w dalszej części badań skoncentrowano się na ustaleniu parametrów stosowania odczynnika Fentona dających w efekcie całkowite lub bardzo duże usunięcie toksyczności ścieków.

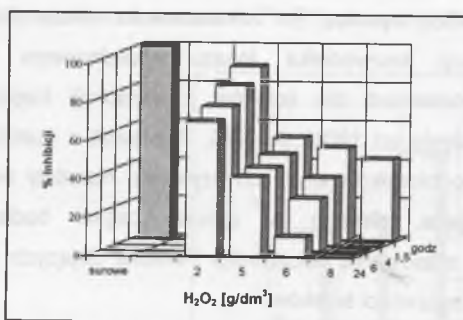
Tabela 6.1

Wyznaczone parametry stosowania odczynnika Fentona dla efektywnego obniżenia wartości ChZT oraz zmiany toksyczności ścieków w tych warunkach

Ścieki z produkcji	H_2O_2 [g/dm^3]	Fe^{2+}/H_2O_2	pH	Czas [h]	Obniżenie ChZT [%]	Toksyczność [% inhibicji]	
						surowe	po r. Fentona
Bezwodnika kwasu maleinowego	5	0,33	3,0	1,5	87,8	100	53
2-etyloheksanolu	5	0,50	3,5	1,5	86,3	98	47
Klejów mocznikowych	4	0,33	3,5	1,5	88,6	100	88

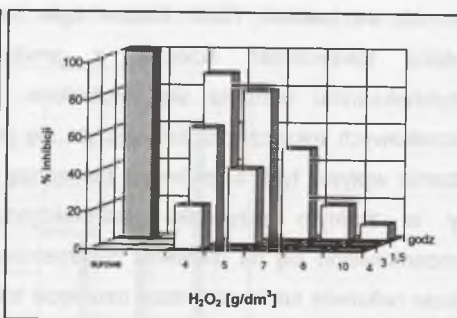
Generalnie, dla wszystkich trzech rodzajów ścieków poddanych dalszym testom wzrost dawki H_2O_2 powodował obniżenie ich toksyczności. Bardzo ważnym parametrem był również czas działania odczynnika Fentona. Jednak dla ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego wydłużenie czasu reakcji nawet do 24 godzin przy dawce 2 g H_2O_2/dm^3 nie powodowało istotnego zmniejszenia toksyczności. Również niezadowalające obniżenie toksyczności było obserwowane dla dawki 5 g H_2O_2/dm^3 (rys. 6.14). Dopiero począwszy od dawki 6 g H_2O_2/dm^3 uwidocznił się wyraźny wpływ czasu reakcji, przy czym wysoki stopień usunięcia toksyczności (do poziomu 10%) uzyskano dopiero przy czasie 24 godziny. Całkowita detoksykacja tych ścieków nastąpiła przy zastosowaniu dawki 8 g H_2O_2/dm^3 i czasu reakcji 4 godziny i więcej.

Dla ścieków z produkcji klejów mocznikowych przy zastosowaniu dawek 4 i 5 g H₂O₂/dm³ oraz czasie reakcji 1,5 godziny nastąpiło relatywnie małe obniżenie toksyczności w stosunku do toksyczności ścieków surowych. Istotne obniżenie toksyczności przy czasie reakcji 1,5 godziny nastąpiło dopiero, kiedy zwiększono dawkę H₂O₂ do 7 g/dm³ (rys. 6.15). Natomiast dla dawek 4 i 5 g H₂O₂/dm³ wyraźne obniżenie toksyczności zaobserwowano, kiedy wydłużono czas reakcji do 4 godzin. Całkowite usunięcie toksyczności nastąpiło zarówno przy dawce 5 g H₂O₂/dm³ (czas reakcji 4 godziny), jak i dawce ≥ 7 g H₂O₂/dm³ (czas reakcji 3 godziny i więcej). Przy czasie reakcji 1,5 godziny nawet dawki 8 i 10 g H₂O₂/dm³ były zbyt małe dla całkowitej eliminacji toksyczności.



Rys. 6.14. Zmiany toksyczności ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (Fe²⁺/H₂O₂ = 0,33; pH 3)

Fig. 6.14. Changes of toxicity of wastewater from production of maleic acid anhydride (Fe²⁺/H₂O₂ = 0,33; pH 3)



Rys. 6.15. Zmiany toksyczności ścieków z produkcji klejów mocznikowych (Fe²⁺/H₂O₂ = 0,33; pH 3,5)

Fig. 6.15. Changes of toxicity of wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive (Fe²⁺/H₂O₂ = 0,33; pH 3,5)

Dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu przy 1,5 godzinnym czasie reakcji, podobnie jak dla ścieków z produkcji klejów mocznikowych, nawet wysokie dawki H₂O₂, tj. 8 i 10 g/dm³, nie były w stanie wyeliminować całkowicie toksyczności (rys. 6.16 A). Wydłużenie czasu reakcji do 4 godzin spowodowało wyraźne polepszenie efektów usunięcia toksyczności. Niski poziom toksyczności ścieków (25% inhibicji i mniej) osiągnięto przy dawkach H₂O₂ wynoszących: 5 g/dm³ (czas 4 godziny), 8 g/dm³ (czas 3 godziny), jak również 10 g/dm³ (czas 1,5 godziny). Przy dawkach 8 i 10 g H₂O₂/dm³ uzyskano także całkowite usunięcie toksyczności ścieków, ale wymagało to wydłużenia czasu reakcji odpowiednio do 4 i 3 godzin.

W tabeli 6.2 zestawiono wyznaczone dawki H₂O₂ i czasy reakcji dla efektywnego usunięcia toksyczności z badanych ścieków. Z porównania danych zawartych w tabelach 6.1 i 6.2 widać, że w celu uzyskania wysokiego stopnia obniżenia toksyczności dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu i klejów mocznikowych konieczne jest zwiększenie czasu reakcji od 1,5 do 4 godzin, przy tych samych dawkach H₂O₂, które były zastosowane dla efektywnego obniżenia wartości ChZT. Dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu nawet przy

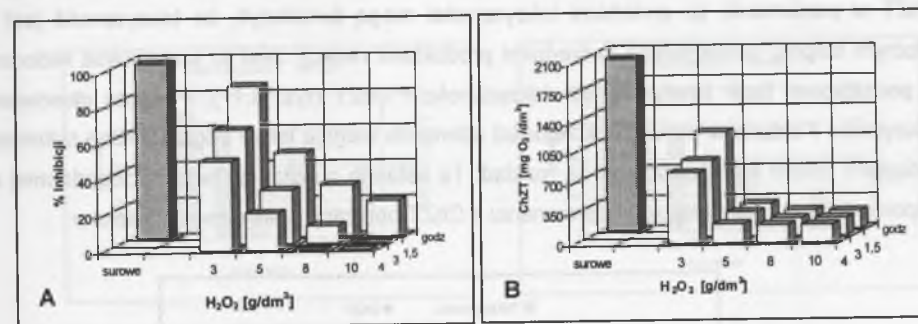
dawce 8 g H₂O₂/dm³ uzyskanie niskiego poziomu toksyczności ścieków wymagało dłuższego czasu reakcji (3 godziny) w porównaniu z czasem wystarczającym do efektywnego obniżenia wartości ChZT. Żeby uzyskać podobny rezultat (tzn. niski poziom toksyczności) dla ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego, konieczne było zwiększenie dawki H₂O₂ od 5 do 6 g/dm³ oraz wydłużenie czasu reakcji aż do 24 godzin. Natomiast dla całkowitego usunięcia toksyczności we wszystkich przypadkach konieczne było zwiększenie zarówno dawki H₂O₂, jak i czasu reakcji (tabela 6.2).

Tabela 6.2

Wyznaczone dawki H₂O₂ i czasy reakcji dla efektywnego usunięcia toksyczności

Ścieki z produkcji	Niski poziom toksyczności *		Całkowite usunięcie toksyczności	
	H ₂ O ₂ [g/dm ³]	Czas reakcji [h]	H ₂ O ₂ [g/dm ³]	Czas reakcji [h]
Bezwodnika kwasu maleinowego	6	24	8	4
2-etyloheksanolu	5 lub 8	4 lub 3	8 lub 10	4 lub 3
Klejów mocznikowych	4	4	5 lub 7	4 lub 3

* - Za niski poziom toksyczności przyjęto inhibicję funkcji życiowych bakterii *Vibrio fischeri* poniżej 25%



Rys. 6.16 A-B. Zmiany toksyczności (A) i ChZT (B) ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu (Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5; pH 3,5)

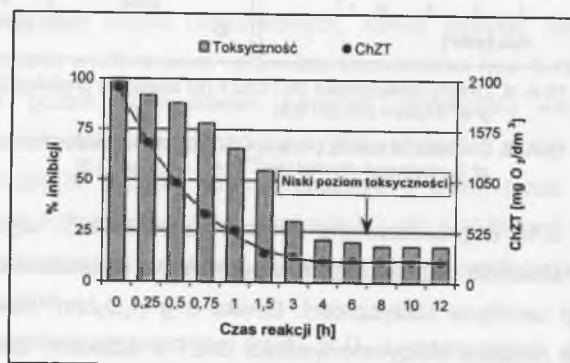
Fig. 6.16 A-B. Changes of toxicity (A) and COD (B) of wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol (Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5; pH 3,5)

Na rysunku 6.16 B przedstawiono zmiany wartości ChZT uzyskane dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu podczas ustalania parametrów stosowania odczynnika Fentona w celu efektywnego usunięcia toksyczności. Dawka 3 g H₂O₂/dm³ nawet przy 4-godzinnym czasie reakcji nie obniżała efektywnie wartości ChZT w ściekach. Efekt obniżenia wartości ChZT zmieniał się od 43,2% (czas reakcji 1,5 godziny) do 58,9% (czas 4 godziny). Znaczne obniżenie wartości ChZT (88,8%) uzyskano dopiero przy zastosowaniu dawki 5 g H₂O₂/dm³ i 4-godzinnym czasie reakcji. Jednak dalsze zwiększanie zarówno dawki H₂O₂ (aż do 10 g/dm³), jak i czasu reakcji (do 4 godzin) nie powodowało już istotnego obniżenia wartości ChZT. Podobne rezultaty uzyskano dla pozostałych rodzajów ścieków. Generalnie, kiedy

osiągnano odpowiedni stopień obniżenia wartości ChZT (patrz tabela 6.1), dalszy wzrost dawek H_2O_2 powodował jedynie mało istotne obniżenie wartości ChZT. Wydłużanie czasu reakcji dla tej samej dawki przynosiło jeszcze mniej zauważalny efekt (rys. 6.16 B). We wszystkich przypadkach największy stopień obniżenia wartości ChZT następował w ciągu pierwszych 90 minut reakcji. Po tym czasie żadne lub tylko nieznaczne zmiany wartości ChZT były obserwowane.

Na rysunku 6.17 przedstawiono przykładowy przebieg zmian wartości ChZT i toksyczności dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu. Prezentowane rezultaty wybrano dla parametrów stosowania odczynnika Fentona, przy których uzyskano niski poziom toksyczności ścieków (tabela 6.2). Analiza charakterystyki czasowej pokazuje, że zmiany wartości ChZT następowały znacznie szybciej od zmian toksyczności. Podobne rezultaty uzyskano dla ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego oraz klejów mocznikowych. Potwierdza to tezę, że warunki stosowania odczynnika Fentona powinny być ustalane nie tylko z uwagi na efektywne usunięcie związków organicznych ze ścieków, ale także ze względu na wyeliminowanie ich toksyczności.

Na podstawie powyższych rezultatów można stwierdzić, że zmniejszanie się toksyczności ścieków nie było proporcjonalne do obniżania wartości ChZT. Szybsze zmiany ChZT w porównaniu ze zmianami toksyczności mogą świadczyć, że toksyczność jest w istotnym stopniu powodowana pośrednimi produktami reakcji. Jest to szczególnie widoczne w początkowej fazie kinetyki zmian toksyczności i ChZT (rys. 6.17). Podczas stosowania odczynnika Fentona w pierwszej kolejności utlenieniu ulegają łatwo degradowalne substraty, a dopiero potem bardziej odporne na rozkład. Te ostatnie substancje najprawdopodobniej są odpowiedzialne za wolniejsze w porównaniu z ChZT obniżanie toksyczności ścieków.

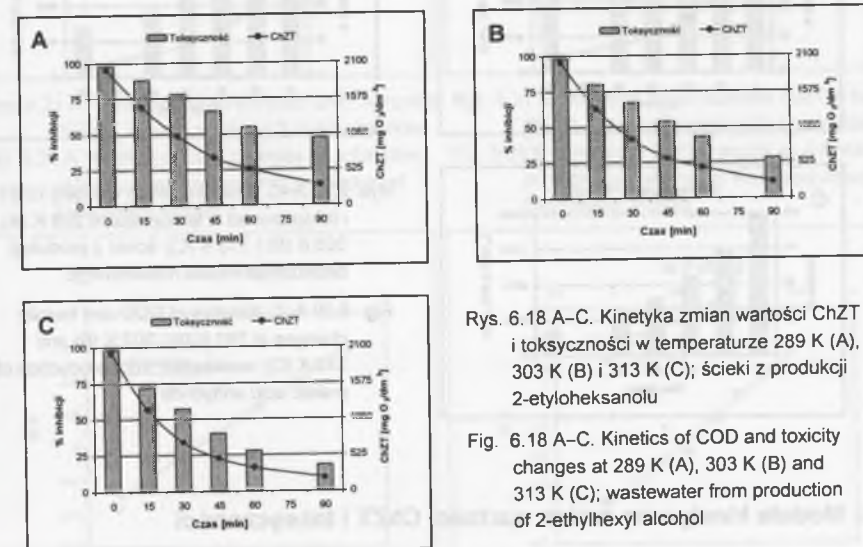


Rys. 6.17. Charakterystyka czasowa zmian toksyczności i ChZT ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu ($5 \text{ g } H_2O_2 / \text{dm}^3$, $Fe^{2+}/H_2O_2 = 0,5$; pH 3,5)

Fig. 6.17. Time characteristic of COD and toxicity changes of wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol ($5 \text{ g } H_2O_2 / \text{dm}^3$, $Fe^{2+}/H_2O_2 = 0,5$; pH 3,5)

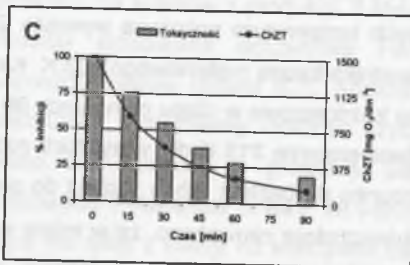
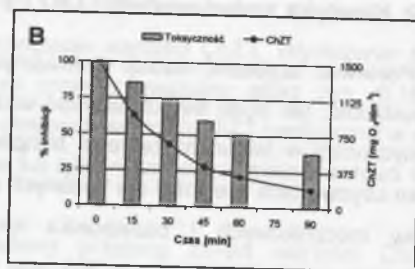
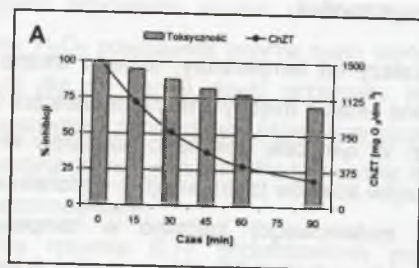
6.3.2. Kinetyka zmian wartości ChZT i toksyczności

Ponieważ szybkość reakcji chemicznych zależy od temperatury, dlatego istotne było sprawdzenie, jak będą się kształtować wzajemne relacje między zmianami wartości ChZT i toksyczności w badanym zakresie temperatur. W tym celu dokonano pomiarów kinetyki zmian obydwu tych wielkości dla badanych rodzajów ścieków (z produkcji: 2-etyloheksanolu, klejów mocznikowych i bezwodnika kwasu maleinowego) zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze 303 oraz 313 K (rys. 6.18–6.20). W przypadku ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu i klejów mocznikowych temperatura pokojowa wynosiła 289 K, natomiast w przypadku ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego 293 K. Kinetykę zmian wartości ChZT i toksyczności analizowano każdorazowo w ciągu pierwszych 90 minut czasu trwania procesu, gdyż po tym czasie w temperaturze 313 K dla wszystkich rodzajów ścieków osiągnęto obniżenie toksyczności w stosunku do bakterii *Vibrio fischeri* do poziomu uważanego za nietoksyczny ($\leq 20\%$ inhibicji). Jednocześnie zauważono, że w miarę wzrostu temperatury, w której stosowano odczynnik Fentona, zmniejszały się różnice między zmianami toksyczności i ChZT.



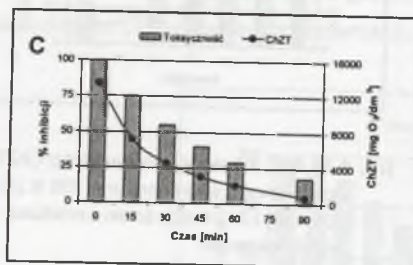
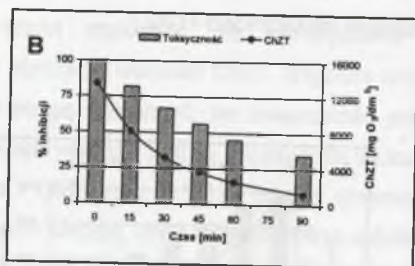
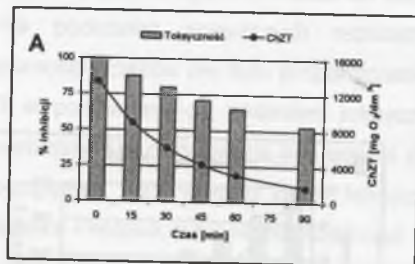
Rys. 6.18 A–C. Kinetyka zmian wartości ChZT i toksyczności w temperaturze 289 K (A), 303 K (B) i 313 K (C); ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Fig. 6.18 A–C. Kinetics of COD and toxicity changes at 289 K (A), 303 K (B) and 313 K (C); wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol



Rys. 6.19 A–C. Kinetyka zmian wartości ChZT i toksyczności w temperaturze 289 K (A), 303 K (B) i 313 K (C); ścieki z produkcji klejów mocznikowych

Fig. 6.19 A–C. Kinetics of COD and toxicity changes at 289 K (A), 303 K (B) and 313 K (C); wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive



Rys. 6.20 A–C. Kinetyka zmian wartości ChZT i toksyczności w temperaturze 293 K (A), 303 K (B) i 313 K (C); ścieki z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego

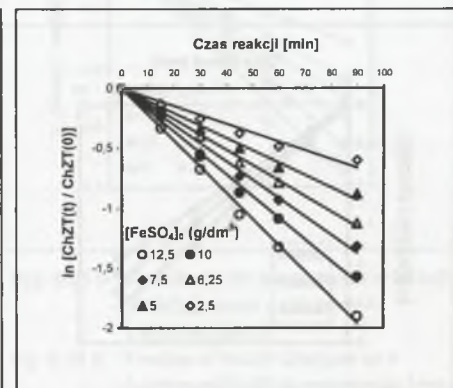
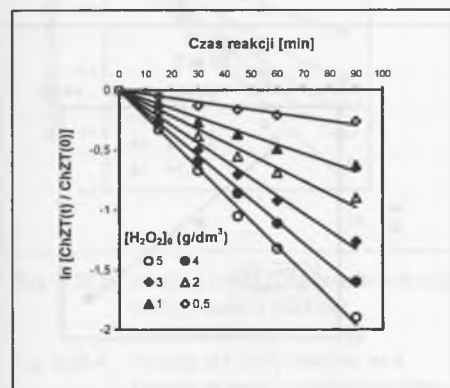
Fig. 6.20 A–C. Kinetics of COD and toxicity changes at 293 K (A), 303 K (B) and 313 K (C); wastewater from production of maleic acid anhydride

6.3.3. Modele kinetyczne zmian wartości ChZT i toksyczności

Na podstawie wyników kinetyki zmian wartości ChZT i toksyczności (punkt 6.3.2) dokonano analizy matematycznej w celu ustalenia modelu kinetycznego zmian ChZT i toksyczności dla poszczególnych rodzajów ścieków. W ten sposób można precyzyjnie porównać podatność zmian tych parametrów na działanie odczynnika Fentona. Zasady modelowania matematycznego zostały przedstawione w punkcie 6.1.3.

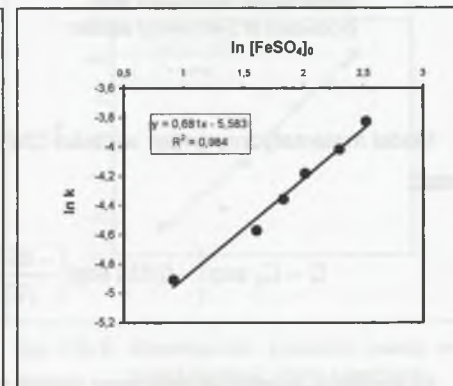
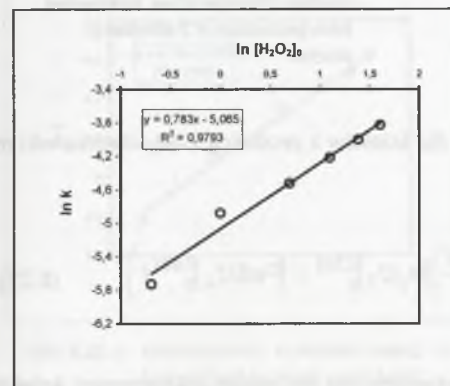
Ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Rysunek 6.21 przedstawia wykresy kinetyki reakcji pierwszego rzędu dla zmian wartości ChZT odpowiednio jako funkcji stężenia początkowego $[H_2O_2]_0$ (rys. 6.21 A) oraz $[FeSO_4]_0$ (rys. 6.21 B). Wszystkie zależności liniowe dla danych pomiarowych z dobrym przybliżeniem spełniają równanie założonej kinetyki reakcji pierwszego rzędu. Z wykresów 6.21 A i 6.21 B określono stałe szybkości reakcji k . Uzyskane wartości stałych k przedstawiono ponownie jako funkcję odpowiadających im początkowych stężeń $[H_2O_2]_0$ (rys. 6.22 A) oraz $[FeSO_4]_0$ (rys. 6.22 B). Szukane współczynniki n i p (równe współczynnikom kierunkowym znalezionych funkcji liniowych) wynoszą odpowiednio: 0,783 i 0,681.



Rys. 6.21 A. Kinetyka zmian wartości ChZT w funkcji $[H_2O_2]_0$; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Rys. 6.21 B. Kinetyka zmian wartości ChZT w funkcji $[FeSO_4]_0$; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu



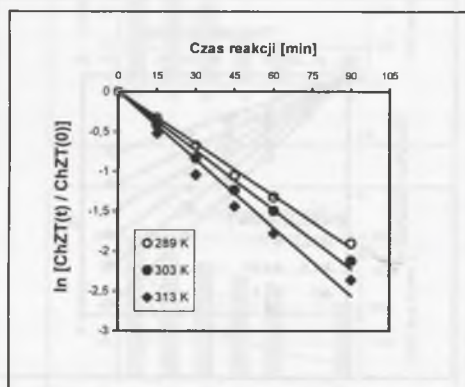
Rys. 6.22 A. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji $[H_2O_2]_0$; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Rys. 6.22 B. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji $[FeSO_4]_0$; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Fig. 6.22 A. The reaction rate coefficients as a function of $[H_2O_2]_0$; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol

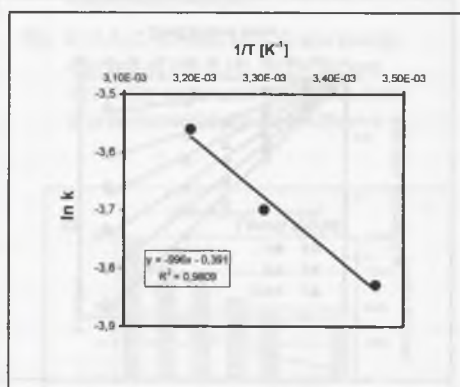
Fig. 6.22 B. The reaction rate coefficients as a function of $[FeSO_4]_0$; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol

W celu określenia wpływu temperatury na szybkość zmian ChZT wyznaczono następnie stałe szybkości reakcji k w różnych temperaturach T przy wyznaczonych wcześniej (tab. 6.1) wartościach stężeń początkowych $[H_2O_2]_0$ i $[FeSO_4]_0$ (rys. 6.23). Do ilościowego określenia wpływu temperatury wykorzystano równanie Arrheniusa (6.9). Korzystając z posiadanych danych pomiarowych utworzono zależność funkcijną $\ln k = f(1/T)$ (rys. 6.24). Współczynnik kierunkowy znalezionej funkcji liniowej pozwala wyliczyć wartość parametru ΔE_a (zgodnie z równaniem (6.18) – rozdz. 6.1.3): $\Delta E_a = -s_1 \cdot R = 996 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} = 8280,74 \text{ J/mol}$ → przyjęto 8281 J/mol. Następnie, zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 6.1.3, wyznaczono wartość stałej A równą 0,034.



Rys. 6.23. Kinetyka zmian ChZT w różnych temperaturach reakcji; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Fig. 6.23. Kinetics of COD changes at different temperatures; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol



Rys. 6.24. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji temperatury; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

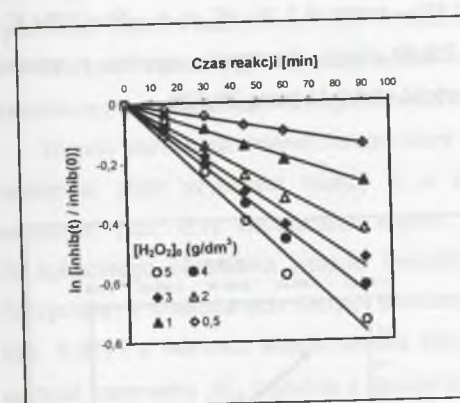
Fig. 6.24. The reaction rate coefficients as a function of temperature; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol

Model matematyczny zmian wartości ChZT dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu ma postać:

$$C = C_0 \exp \left(-0,034 \exp \left(\frac{-8281}{RT} \right) [H_2O_2]_0^{0,783} \times [FeSO_4]_0^{0,681} t \right) \quad (6.22)$$

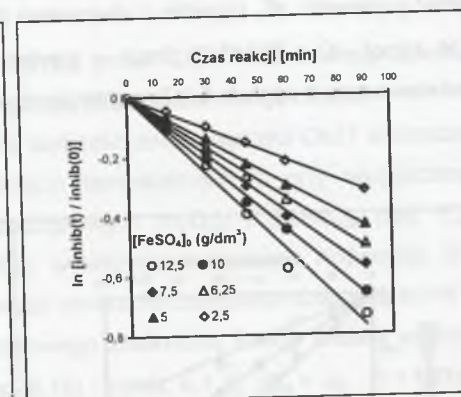
W podobny sposób wyznaczono model matematyczny dla zmian toksyczności ścieków (rys. 6.25-6.28). Rysunek 6.25 przedstawia wykresy kinetyki reakcji pierwszego rzędu dla zmian toksyczności odpowiednio jako funkcji $[H_2O_2]_0$ (rys. 6.25 A) oraz $[FeSO_4]_0$ (rys. 6.25 B). Także i w tym przypadku wszystkie zależności liniowe dla danych pomiarowych z dobrym przybliżeniem spełniają założone równanie kinetyki reakcji pierwszego rzędu.

Z wykresów 6.25 A i 6.25 B określono stałe szybkości reakcji k . Uzyskane w ten sposób wartości stałych k przedstawiono ponownie jako funkcję odpowiadających im początkowych stężeń $[H_2O_2]_0$ (rys. 6.26 A) oraz $[FeSO_4]_0$ (rys. 6.26 B). Szukane współczynniki n i p (równe współczynnikiem kierunkowym znalezionych funkcji liniowych) wynoszą odpowiednio: 0,710 i 0,558.



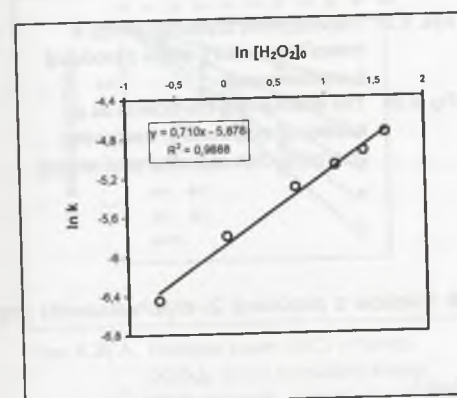
Rys. 6.25 A. Kinetyka zmian toksyczności w funkcji $[H_2O_2]_0$; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Fig. 6.25 A. Kinetics of toxicity changes as a function of $[H_2O_2]_0$; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol



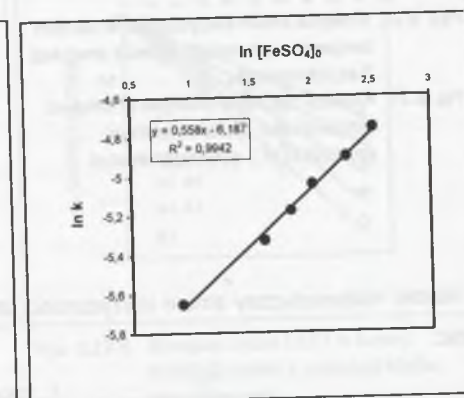
Rys. 6.25 B. Kinetyka zmian toksyczności w funkcji $[FeSO_4]_0$; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Fig. 6.25 B. Kinetics of toxicity changes as a function of $[FeSO_4]_0$; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol



Rys. 6.26 A. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji $[H_2O_2]_0$; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

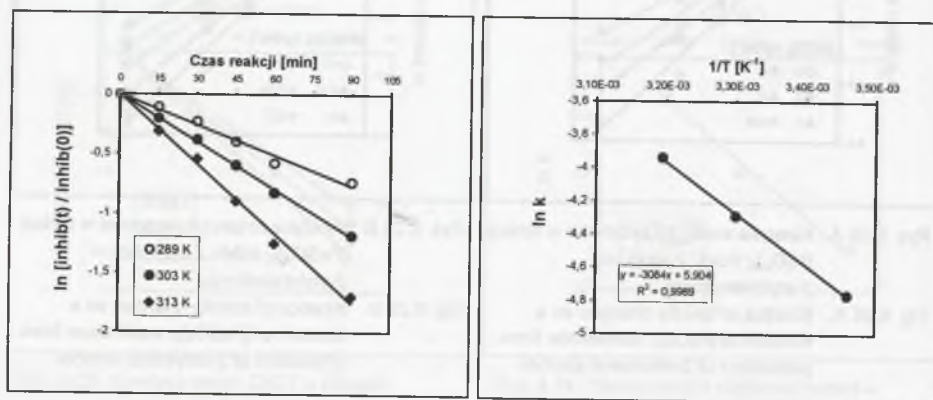
Fig. 6.26 A. The reaction rate coefficients as a function of $[H_2O_2]_0$; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol



Rys. 6.26 B. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji $[FeSO_4]_0$; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

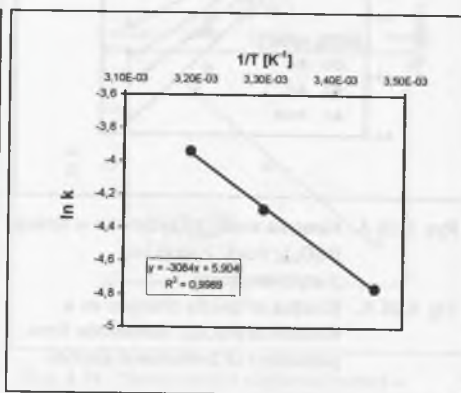
Fig. 6.26 B. The reaction rate coefficients as a function of $[FeSO_4]_0$; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol

W celu określenia wpływu temperatury na szybkość zmian toksyczności wyznaczono następnie stałe szybkości reakcji k w różnych temperaturach T przy wyznaczonych wcześniej (tab. 6.1) wartościach stężeń początkowych $[H_2O_2]_0$ i $[FeSO_4]_0$ (rys. 6.27). Do ilościowego określenia wpływu temperatury wykorzystano równanie Arrheniusa (6.9). Korzystając z posiadanych danych pomiarowych utworzono zależność funkcyjną $\ln k=f(1/T)$ (rys. 6.28) i z wartości współczynnika kierunkowego znalezionej funkcji liniowej wyliczono wartość parametru ΔE_a (zgodnie z równaniem (6.18) – rozdz. 6.1.3): $\Delta E_a = -s_1 \cdot R = 3084 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 25640,38 \text{ J}/\text{mol} \rightarrow$ przyjęto $25640 \text{ J}/\text{mol}$. Następnie, zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 6.1.3, wyznaczono wartość stałej A równą $28,520$.



Rys. 6.27. Kinetyka zmian toksyczności w różnych temperaturach reakcji; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Fig. 6.27. Kinetics of toxicity changes at different temperatures; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol



Rys. 6.28. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji temperatury; ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu

Fig. 6.28. The reaction rate coefficients as a function of temperature; wastewater from production of 2-ethylhexyl alcohol

Model matematyczny zmian toksyczności dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu ma postać:

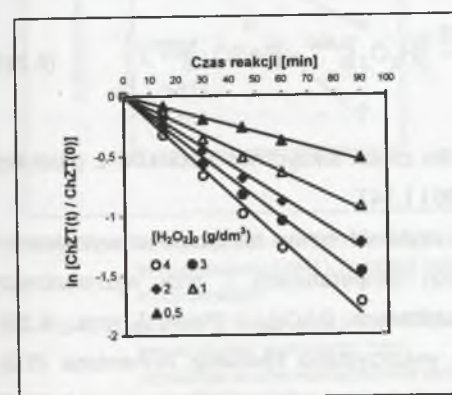
$$INHIB = INHIB_0 \exp\left(-28,520 \exp\left(\frac{-25640}{RT}\right) [H_2O_2]_0^{0,710} \times [FeSO_4]_0^{0,558} t\right) \quad (6.23)$$

Ścieki z produkcji klejów mocznikowych

W identyczny sposób jak dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu wyznaczono także model matematyczny zmian wartości ChZT (rys. 6.29-6.31) i toksyczności (rys. 6.32-6.34) dla ścieków z produkcji klejów mocznikowych. Dla uproszczenia nie przedstawiono wykresów pokazujących zmiany współczynników szybkości reakcji k w funkcji $[H_2O_2]_0$ i $[FeSO_4]_0$ ale w każdym przypadku uzyskiwano ściśle zależności liniowe podobnie jak na rysunkach 6.22 A i 6.22 B oraz 6.26 A i 6.26 B.

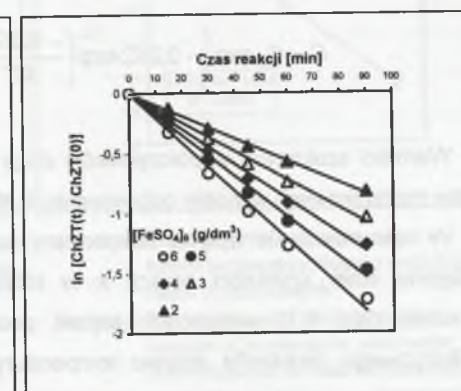
Wartości szukanych współczynników n i p dla zmian ChZT (równe współczynnikom kierunkowym znalezionej funkcji liniowych) wynosiły odpowiednio: 0,560 i 0,699.

W celu określenia wpływu temperatury na szybkość zmian wartości ChZT wyznaczono następnie stałe szybkości reakcji k w różnych temperaturach T przy wyznaczonych wcześniej (tab. 6.1) wartościach stężeń początkowych $[H_2O_2]_0$ i $[FeSO_4]_0$ (rys. 6.30). Do ilościowego określenia wpływu temperatury wykorzystano równanie Arrheniusa (6.9). Korzystając z posiadanych danych pomiarowych utworzono zależność funkcyjną $\ln k=f(1/T)$ (rys. 6.31) i z wartości współczynnika kierunkowego znalezionej funkcji liniowej wyliczono wartość parametru ΔE_a (zgodnie z równaniem (6.18) – rozdz. 6.1.3): $\Delta E_a = -s_1 \cdot R = 1308 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 10874,71 \text{ J}/\text{mol} \rightarrow$ przyjęto $10875 \text{ J}/\text{mol}$. Następnie, zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 6.1.3, wyznaczono wartość stałej A równą $0,242$.



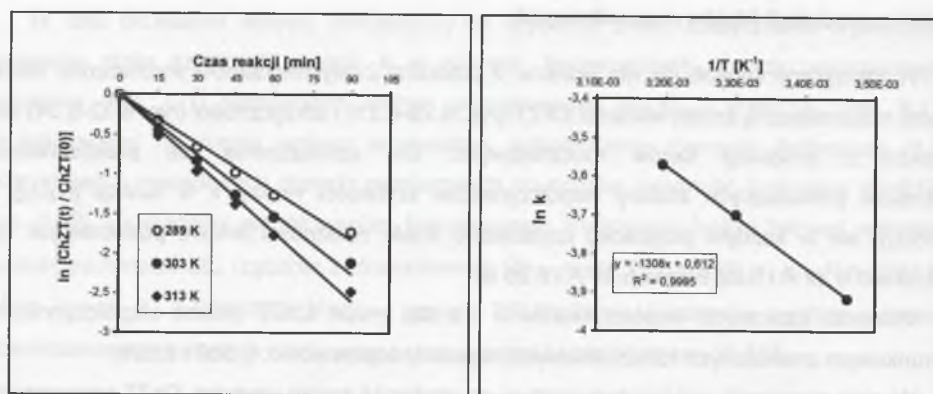
Rys. 6.29 A. Kinetyka zmian ChZT w funkcji $[H_2O_2]_0$; ścieki z produkcji klejów mocznikowych

Fig. 6.29 A. Kinetics of COD changes as a function of $[H_2O_2]_0$; wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive



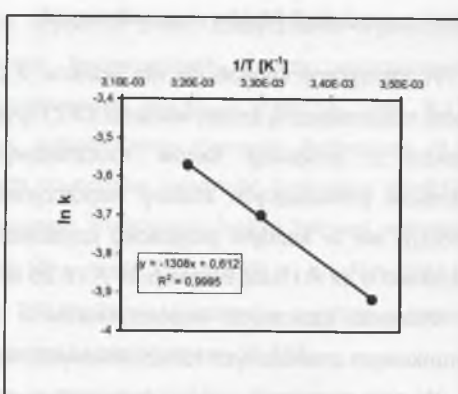
Rys. 6.29 B. Kinetyka zmian ChZT w funkcji $[FeSO_4]_0$; ścieki z produkcji klejów mocznikowych

Fig. 6.29 B. Kinetics of COD changes as a function of $[FeSO_4]_0$; wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive



Rys. 6.30. Kinetyka zmian ChZT w różnych temperaturach reakcji; ścieki z produkcji klejów mocznikowych

Fig. 6.30. Kinetics of COD changes at different temperatures; wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive



Rys. 6.31. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji temperatury; ścieki z produkcji klejów mocznikowych

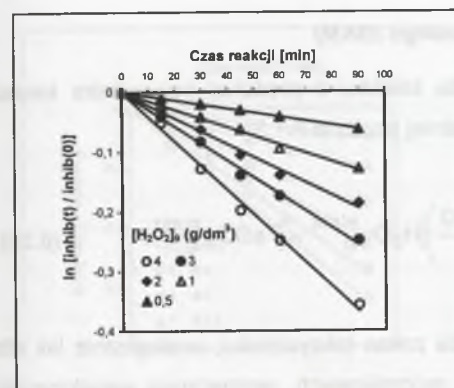
Fig. 6.31. The reaction rate coefficients as a function of temperature; wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive

Wyznaczony model matematyczny zmian wartości ChZT dla ścieków z produkcji klejów mocznikowych ma postać:

$$C = C_0 \exp \left(-0,242 \exp \left(\frac{-10875}{RT} \right) [H_2O_2]_0^{0,560} \times [FeSO_4]_0^{0,699} t \right) \quad (6.24)$$

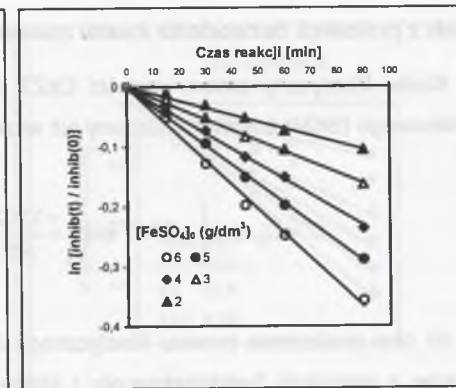
Wartości szukanych współczynników n i p dla zmian toksyczności ścieków z produkcji klejów mocznikowych wyniosły odpowiednio: 0,805 i 1,147.

W celu określenia wpływu temperatury na szybkość zmian toksyczności wyznaczono następnie stałe szybkości reakcji k w różnych temperaturach T przy wyznaczonych wcześniej (tab. 6.1) wartościach stężeń początkowych $[H_2O_2]_0$ i $[FeSO_4]_0$ (rys. 6.33). Do ilościowego określenia wpływu temperatury wykorzystano równanie Arrheniusa (6.9). Korzystając z posiadanych danych pomiarowych utworzono zależność funkcyjną $\ln k = f(1/T)$ (rys. 6.34) i z wartości współczynnika kierunkowego znalezionej funkcji liniowej wyliczono wartość parametru ΔE_a (zgodnie z równaniem (6.18) – rozdz. 6.1.3): $\Delta E_a = -s_1 \cdot R = 5940 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 49385,16 \text{ J}/\text{mol} \rightarrow$ przyjęto 49385 J/mol. Następnie, zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 6.1.3, wyznaczono wartość stałej A równą 145582,370.



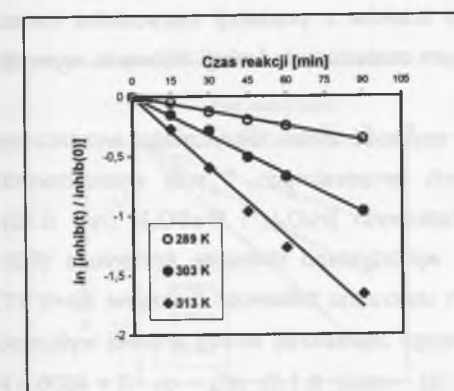
Rys. 6.32 A. Kinetyka zmian toksyczności w funkcji $[H_2O_2]_0$; ścieki z produkcji klejów mocznikowych

Fig. 6.32 A. Kinetics of toxicity changes as a function of $[H_2O_2]_0$; wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive



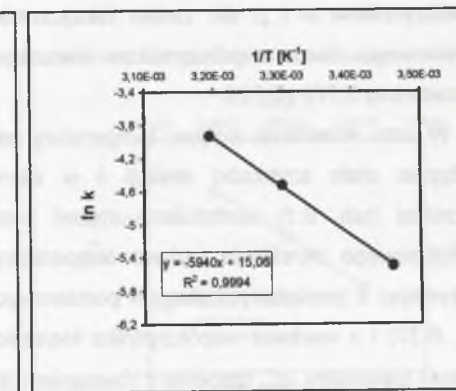
Rys. 6.32 B. Kinetyka zmian toksyczności w funkcji $[FeSO_4]_0$; ścieki z produkcji klejów mocznikowych

Fig. 6.32 B. Kinetics of toxicity changes as a function of $[FeSO_4]_0$; wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive



Rys. 6.33. Kinetyka zmian toksyczności w różnych temperaturach; ścieki z produkcji klejów mocznikowych

Fig. 6.33. Kinetics of toxicity changes at different temperatures; wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive



Rys. 6.34. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji temperatury; ścieki z produkcji klejów mocznikowych

Fig. 6.34. The reaction rate coefficients as a function of temperature; wastewater from production of urea-formaldehyde resin adhesive

Wyznaczony model matematyczny zmian toksyczności dla ścieków z produkcji klejów mocznikowych ma postać:

$$INHIB = INHIB_0 \exp \left(-145582,370 \exp \left(\frac{-49385}{RT} \right) [H_2O_2]_0^{0,805} \times [FeSO_4]_0^{1,147} t \right) \quad (6.25)$$

Ścieki z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (BKM)

Model kinetyczny zmian wartości ChZT dla ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (BKM) został wyznaczony już wcześniej (rozdział 6.1.3):

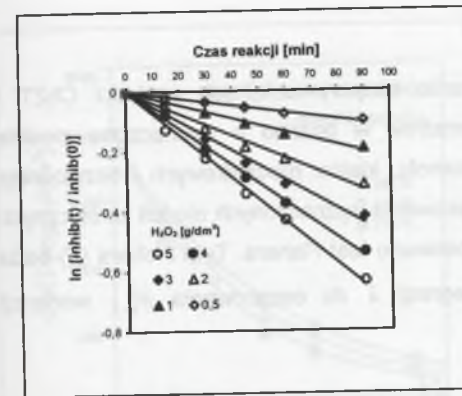
$$C = C_0 \exp\left(-0,147 \exp\left(\frac{-11020}{RT}\right) [H_2O_2]_0^{0,875} \times [FeSO_4]_0^{0,652} t\right) \quad (6.26)$$

W celu znalezienia modelu kinetycznego dla zmian toksyczności, analogicznie jak dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu i klejów mocznikowych, wyznaczono współczynniki równania kinetycznego dla zmian toksyczności (rys. 6.35 - 6.37). Podobnie jak dla ścieków z produkcji klejów mocznikowych, dla uproszczenia nie przedstawiono wykresów pokazujących zmiany współczynników szybkości reakcji k w funkcji stężeń początkowych $[H_2O_2]_0$ i $[FeSO_4]_0$, ale w każdym przypadku także uzyskiwano ściśle zależności liniowe, tak jak to przedstawiono na rysunkach 6.22 A i 6.22 B oraz 6.26 A i 6.26 B. Wartości szukanych współczynników n i p dla zmian toksyczności ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego, równe współczynnikom kierunkowym znalezionych funkcji liniowych, wynosiły odpowiednio 0,777 i 0,729.

W celu określenia wpływu temperatury na szybkość zmian toksyczności wyznaczono następnie stałe szybkości reakcji k w różnych temperaturach T przy wyznaczonych wcześniej (tab. 6.1) wartościach stężeń początkowych $[H_2O_2]_0$ i $[FeSO_4]_0$ (rys. 6.36). Do ilościowego określenia wpływu temperatury wykorzystano równanie Arrheniusa (6.9). Korzystając z posiadanych danych pomiarowych utworzono zależność funkcyjną $\ln k = f(1/T)$ (rys. 6.37) i z wartości współczynnika kierunkowego znalezionej funkcji liniowej wyliczono wartość parametru ΔE_a (zgodnie z równaniem (6.18) – rozdz. 6.1.3): $\Delta E_a = -s_1 \cdot R = 4606,5 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 38298,44 \text{ J}/\text{mol} \rightarrow$ przyjęto $38298 \text{ J}/\text{mol}$. Następnie, zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 6.1.3, wyznaczono wartość stałej A równą $3214,910$.

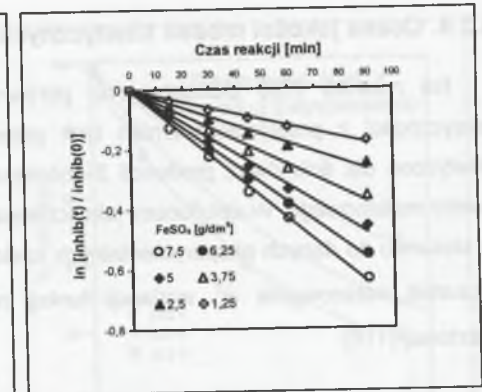
Wyznaczony model matematyczny dla zmian toksyczności ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (BKM) ma postać:

$$INHIB = INHIB_0 \exp\left(-3214,910 \exp\left(\frac{-38298}{RT}\right) [H_2O_2]_0^{0,777} \times [FeSO_4]_0^{0,729} t\right) \quad (6.27)$$



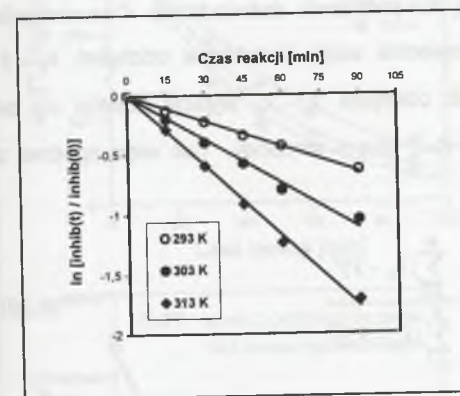
Rys. 6.35 A. Kinetyka zmian toksyczności w funkcji $[H_2O_2]_0$; ścieki z produkcji BKM

Fig. 6.35 A. Kinetics of toxicity changes as a function of $[H_2O_2]_0$; wastewater from production of BKM



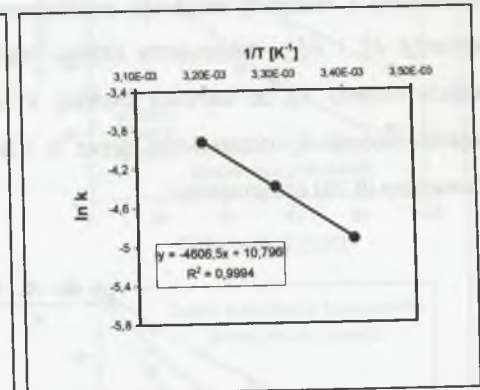
Rys. 6.35 B. Kinetyka zmian toksyczności w funkcji $[FeSO_4]_0$; ścieki z produkcji BKM

Fig. 6.35 B. Kinetics of toxicity changes as a function of $[FeSO_4]_0$; wastewater from production of BKM



Rys. 6.36. Kinetyka zmian toksyczności w różnych temperaturach; ścieki z produkcji BKM

Fig. 6.36. Kinetics of toxicity changes at different temperatures; wastewater from production of BKM



Rys. 6.37. Współczynniki szybkości reakcji w funkcji temperatury; ścieki z produkcji BKM

Fig. 6.37. The reaction rate coefficients as a function of temperature; wastewater from production of BKM

6.3.4. Ocena jakości modeli kinetycznych

Na rysunku 6.38 przedstawiono porównanie eksperymentalnych wartości ChZT i toksyczności z przebiegiem zmian tych parametrów w oparciu o wyznaczone modele kinetyczne dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu, klejów mocznikowych i bezwodnika kwasu maleinowego. W celu oceny jakości dopasowania wyznaczonych modeli kinetycznych w stosunku do danych eksperymentalnych zastosowano test Fishera. Test Fishera (F) bada stosunek oszacowania $\hat{\sigma}_{\hat{x}}^2$ wariancji funkcji regresji \hat{x} do oszacowania $\hat{\sigma}_{x-\hat{x}}^2$ wariancji resztowej [116]:

$$F = \frac{\hat{\sigma}_{\hat{x}}^2}{\hat{\sigma}_{x-\hat{x}}^2} \quad (6.28)$$

przy czym:

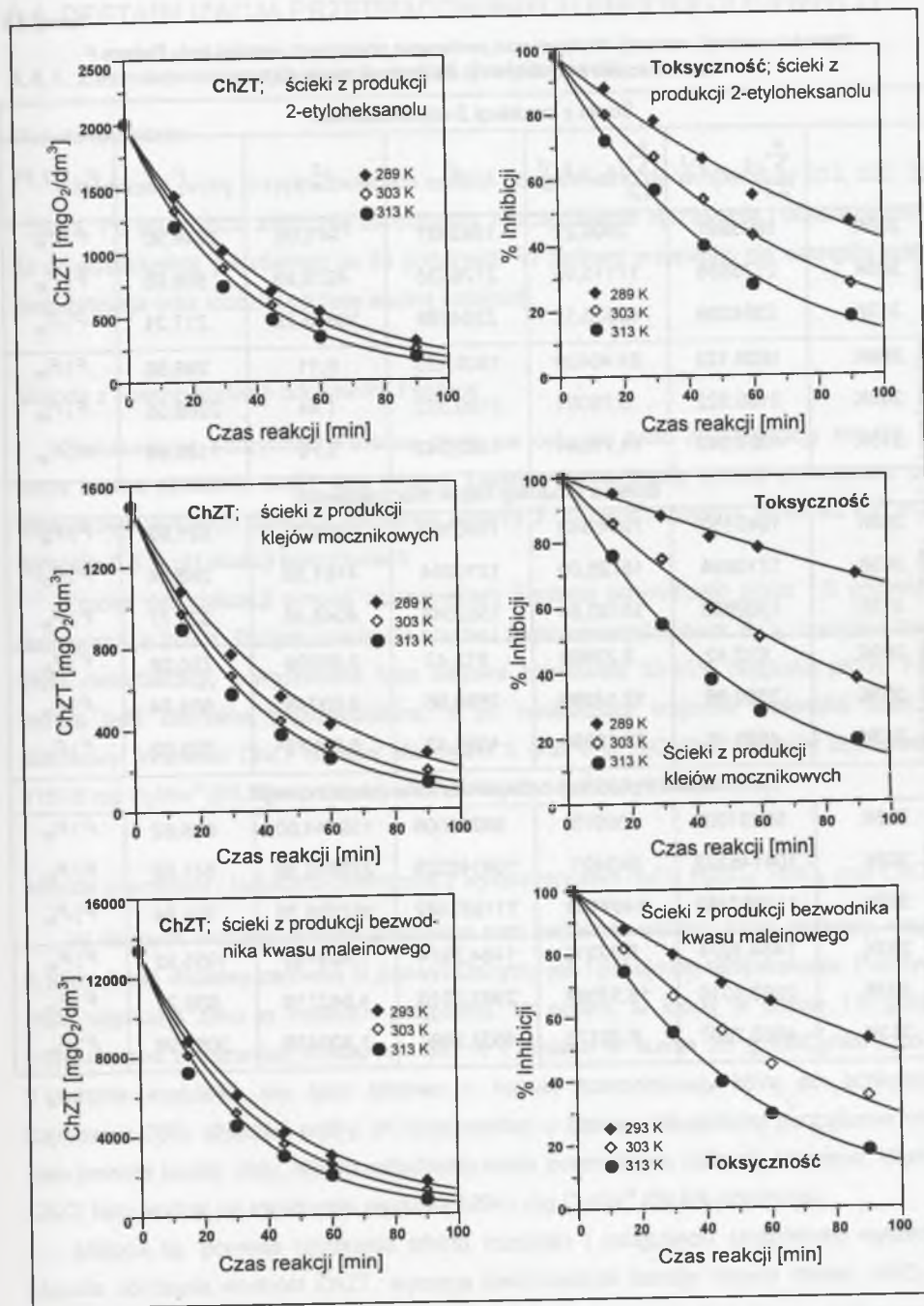
$$\hat{\sigma}_{\hat{x}}^2 = \frac{1}{K} \sum_{n=1}^N (\hat{x}_n - \bar{x})^2 \quad \hat{\sigma}_{x-\hat{x}}^2 = \frac{1}{N-K-1} \sum_{n=1}^N (x_n - \hat{x}_n)^2$$

Test Fishera pozwala ocenić, czy wariancja zniesiona przez korelację (model) jest istotna w porównaniu z resztową wariancją oszacowaną na podstawie doświadczeń. Oszacowania wariancji $\hat{\sigma}_{\hat{x}}^2$ i $\hat{\sigma}_{x-\hat{x}}^2$ dokonujemy dzieląc odpowiednie sumy kwadratów odchyłeń $\hat{x}_n - \bar{x}$ wyjścia modelu \hat{x}_n od wartości średniej \bar{x} lub odchyłeń $x_n - \hat{x}_n$ wyjścia obiektu x_n od wyjścia modelu \hat{x}_n odpowiednio przez K i $N-K-1$ stopni swobody. Tak więc zgodnie z równaniem (6.28) otrzymujemy:

$$F = \frac{N-K-1}{K} \frac{\sum_{n=1}^N (\hat{x}_n - \bar{x})^2}{\sum_{n=1}^N (x_n - \hat{x}_n)^2} \quad (6.29)$$

Jeśli otrzymana wartość F spełnia warunek $F = \frac{\hat{\sigma}_{\hat{x}}^2}{\hat{\sigma}_{x-\hat{x}}^2} > F_{kr}$, to należy odrzucić hipotezę o nieistotności funkcji regresji z ryzykiem błędu określonym poziomem istotności i należy wnioskować o istotności funkcji regresji.

Wartości sum kwadratów odchyłeń $\hat{x}_n - \bar{x}$ i $x_n - \hat{x}_n$, wariancji $\hat{\sigma}_{\hat{x}}^2$, wariancji resztowych $\hat{\sigma}_{x-\hat{x}}^2$ oraz wyliczone wartości F w odniesieniu do ChZT i toksyczności dla poszczególnych rodzajów ścieków zamieszczono w tabeli 6.3. Obliczone wartości testu F zostały porównane z wartościami krytycznymi $F_{kr} = 7,71$ dla poziomu istotności 5% (tabela 10.8. w [116], str. 234). We wszystkich przypadkach wartości F uzyskane z obliczeń są wielokrotnie większe od F_{kr} , co świadczy o dobrym dopasowaniu wyznaczonych modeli kinetycznych.



Rys. 6.38. Porównanie danych eksperymentalnych z wyznaczonymi modelami kinetycznymi

Fig. 6.38. Comparison of experimental data with obtained kinetic models

Tabela 6.3

Wartości wariancji, wariancji resztowej oraz porównanie obliczonych wartości testu Fishera F z wartościami krytycznymi F_{kr} dla poziomu istotności 0,05

Ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu							
	$\sum_{n=1}^N (\hat{x}_n - \bar{x})^2$	$\sum_{n=1}^N (x_n - \hat{x}_n)^2$	$\hat{\sigma}_x^2$	$\hat{\sigma}_{x-\hat{x}}^2$	F	$F_{kr} = 7,71$	
ChZT	289K	1993891	3900,22	1993891	975,05	2044,90	$F > F_{kr}$
	303K	2176538	17115,90	2176538	4278,98	508,66	$F > F_{kr}$
	313K	2364289	43533,12	2364289	10883,28	217,24	$F > F_{kr}$
Toksyczność	289K	1809,123	24,46409	1809,123	6,11	295,80	$F > F_{kr}$
	303K	3180,322	5,76001	3180,322	1,44	2208,55	$F > F_{kr}$
	313K	4382,343	14,78044	4382,343	3,70	1185,99	$F > F_{kr}$
Ścieki z produkcji klejów mocznikowych							
ChZT	289K	1040150	7984,442	1040150	1996,11	521,09	$F > F_{kr}$
	303K	1210694	16726,00	1210694	4181,50	289,54	$F > F_{kr}$
	313K	1302688	16193,84	1302688	4048,46	321,77	$F > F_{kr}$
Toksyczność	289K	612,42	3,23996	612,42	0,80999	756,08	$F > F_{kr}$
	303K	2550,66	12,14980	2550,66	3,03745	839,74	$F > F_{kr}$
	313K	4596,45	25,19890	4596,45	6,29973	729,63	$F > F_{kr}$
Ścieki z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego							
ChZT	293K	96231006	558978	96231006	139744,50	688,62	$F > F_{kr}$
	303K	104148325	943401	104148325	235850,30	441,59	$F > F_{kr}$
	313K	111967482	1469183	111967482	367295,70	304,84	$F > F_{kr}$
Toksyczność	293K	1484,3974	5,62313	1484,3974	1,405783	1055,92	$F > F_{kr}$
	303K	2963,0010	18,57084	2963,0010	4,642710	638,21	$F > F_{kr}$
	313K	4603,2897	6,00175	4603,2897	1,500439	3067,96	$F > F_{kr}$

6.4. DESTABILIZACJA PRZETWORZONYCH EMULSJI OLEJOWYCH

6.4.1. Zastosowanie wybranych metod destabilizacji

Metoda termiczna

Uśrednione próby przetworzonych emulsji podgrzewano do temperatury 313, 333, 353 i 363 K. Po osiągnięciu założonej temperatury zaprzestawano ogrzewania i obserwowano je aż do wystudzenia, jak również po 24 godzinach. W żadnym przypadku nie nastąpiła jednak destabilizacja oraz rozdział na fazę wodną i olejową.

Metoda z wykorzystaniem odczynnika Fentona

Zastosowanie odczynnika Fentona miało na celu nie tylko destabilizację emulsji, ale także istotne obniżenie ChZT fazy wodnej. Dlatego destabilizację emulsji prowadzono przy stosunkowo wysokich dawkach nadtlenu wodoru 3 i 5 g/dm³. Wartość stosunku Fe²⁺/H₂O₂ wynosiła 0,5, a pH reakcji było równe 5.

Proces destabilizacji emulsji odczynnikiem Fentona prowadzono przez 1,5 godziny w temperaturze 289 K. Po tym czasie dla obydwu zastosowanych dawek H₂O₂ uzyskano trwały efekt destabilizacji, a wydzielona faza olejowa zajmowała 38-40% objętości próby. Faza wodna była klarowna brązowozielona, a po neutralizacji wapnem zmieniała kolor na słomkowy. Wartości ChZT tej fazy dla dawki 3 oraz 5 g H₂O₂/dm³ wynosiły odpowiednio 11518 mg O₂/dm³ (88,3% obniżenia) i 10238 mg O₂/dm³ (89,6% obniżenia).

Metody chemiczne i termiczno-chemiczne z wykorzystaniem H₂O₂, H₂SO₄, HNO₃ oraz CaO

W dalszych eksperymentach stosowano sam nadtlenek wodoru, kwas siarkowy, wapno, a także kwas azotowy zarówno w podwyższonych, jak i pokojowej temperaturze. Pozytywny efekt uzyskano tylko w ostatnim przypadku. W próbie, w której w czasie 1,5 godziny podgrzewano mieszaninę emulsji do 363 K i dodano w sumie 20 g HNO₃/dm³, już po 1 godzinie wydzielila się faza olejowa o barwie szarozielonej, która po ochłodzeniu zajmowała 35% objętości próby. W fazie wodnej o barwie żółtozielonej początkowo widać było jeszcze krople oleju, ale po ostudzeniu woda poemulsyjna stała się klarowna. Wartość ChZT fazy wodnej po ostudzeniu wynosiła 12941 mg O₂/dm³ (86,9% obniżenia).

Metoda ta, pomimo uzyskania efektu rozdziału i osiągnięciu stosunkowo wysokiego stopnia obniżenia wartości ChZT, wymaga zastosowania bardzo dużych dawek HNO₃, co powoduje wprowadzenie do ścieków znacznych ilości azotanów. Tak więc z ekologicznego punktu widzenia jest to metoda mało przydatna w praktyce.

Metoda termiczno-chemiczna (z NaH_2PO_4 i H_2SO_4)

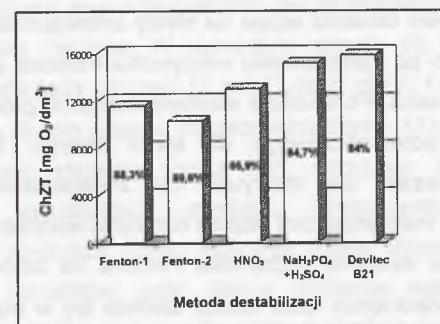
Metoda z NaH_2PO_4 i H_2SO_4 sprawdzana była ze względu na fakt, iż jest jednym ze sposobów stosowanych w wymienionej Stacji Utylizacji (rozdział 4), dając w wielu przypadkach pozytywne efekty rozdziału. Wadą tej metody jest jednak wprowadzanie znacznych ilości fosforu – pierwiastka biogenego intensyfikującego proces eutrofizacji wód.

Początkowo wprowadzono H_2SO_4 oraz NaH_2PO_4 w ilości po 2 g/dm^3 ($T = 313 \text{ K}$), a następnie stopniowo podgrzano mieszaninę emulsji do temperatury 363 K . Nie uzyskano jednak efektu rozdziału. Dlatego po 24 godzinach do tej samej mieszaniny emulsji dodano powtórnie takie same ilości reagentów, otrzymując pozytywny efekt rozdziału przy $T = 363 \text{ K}$, przy czym faza olejowa zajmowała 33% objętości próby. Faza wodna o barwie żółtozielonej nie była jednak klarowna, a wartość ChZT wynosiła $15114 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (84,7% obniżenia).

Metoda chemiczna z deemulgatorami Devitec BK41 i Devitec B21

Próby destabilizacji badanej mieszaniny emulsji z wykorzystaniem deemulgatora Devitec BK41 nie dawały żadnych rezultatów pomimo sprawdzenia szerokiego zakresu dawek (od 1 do $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). Natomiast po zastosowaniu deemulgatora Devitec B21 w ilości od $5,8$ do $6 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ i $0,2 \text{ g FeCl}_3/\text{dm}^3$ (jako środka klarującego) osiągnięto bardzo dobrą destabilizację. Deemulgator musiał być dodawany bardzo wolno, gdyż - jak wynika z informacji producenta (*FUCHS OIL CORP. PL*) - przedawkowanie może zniweczyć efekty destabilizacji. O wystarczającej ilości deemulgatora świadczyło pojawienie się w całej objętości emulsji ciemnych „wirujących” kropelek oleju. Wystarczyło wówczas około 2-minutowe mieszanie, po wyłączeniu którego następowała szybka flotacja oleju. Klarowna faza wodna zajmująca około 82–84% objętości miała barwę zieloną z lekkim odcieniem żółci. Średni efekt obniżenia wartości ChZT wyniósł 84,0% ($15772 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$).

Osiągnięte w pierwszej części badań rezultaty zachęcały do podjęcia dalszych prób odnośnie do zastosowania odczynnika Fentona do destabilizacji emulsji olejowych. Utlenianie odczynnikiem Fentona okazało się bardzo efektywne zarówno pod kątem destabilizacji emulsji, jak również ze względu na znaczne zmniejszenie wartości ChZT w fazie wodnej. Stopień obniżenia ChZT w zależności od zastosowanej dawki nadtlenu wodoru wynosił 88,3% i 89,6%, co odpowiadało wartości ChZT odpowiednio 11518 i $10238 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (rys. 6.39). Po zastosowaniu pozostałych metod ChZT fazy wodnej wynosiło od 12941 do $15772 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (efektywność 84%–86,9%). Wysokie efekty obniżenia wartości ChZT przy zastosowaniu odczynnika Fentona spowodowane były dobrym rozdzieleniem fazy olejowej od fazy wodnej oraz silnym działaniem utleniającym rodników hydroksylowych.



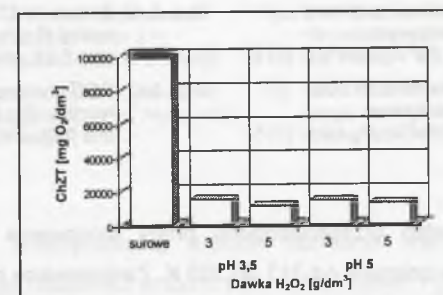
Rys. 6.39. ChZT fazy wodnej i efekty obniżenia ChZT dla wybranych metod destabilizacji emulsji olejowych; Fenton-1 ($3 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$), Fenton-2 ($5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$)

Fig. 6.39. COD of water phase and removal efficiency of COD for selected methods of destabilization of oil emulsion; Fenton-1 ($3 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$), Fenton-2 ($5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$)

6.4.2. Badania uściślające z wykorzystaniem odczynnika Fentona

Zastosowanie odczynnika Fentona w procesie jedno- i dwustopniowym

Początkowo zastosowano dawki nadtlenu wodoru równe 3 oraz 5 g/dm^3 przy jednoczesnym zróżnicowaniu odczynu ($\text{pH } 3,5$ oraz $\text{pH } 5$). Wartość stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ wynosiła $0,5$, a czas reakcji 2 godziny. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 6.40.



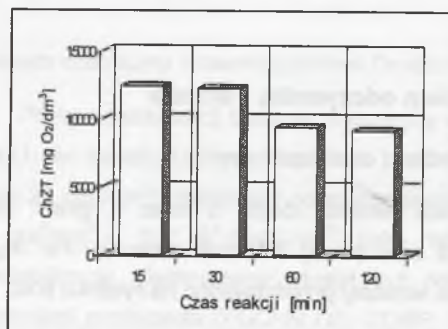
Rys. 6.40. Zmiany ChZT w wyniku zastosowania odczynnika Fentona do destabilizacji emulsji olejowych (czas 2 h , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5$)

Fig. 6.40. COD changes as a result of use of the Fenton reagent for destabilization of oil emulsion (time 2 h , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5$)

W wyniku zastosowania odczynnika Fentona we wszystkich przypadkach nastąpiła wyraźna destabilizacja emulsji, przy czym efektywność zmniejszenia wartości ChZT wynosiła od $84,8$ do $88,8\%$ (ChZT 11088 – $15054 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Lepsze rezultaty obniżenia wartości ChZT uzyskano dla dawki $5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ (ChZT 11088 – $12672 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Analizując rezultaty przedstawione na rysunku 6.40, można również stwierdzić, że odczyn w zakresie

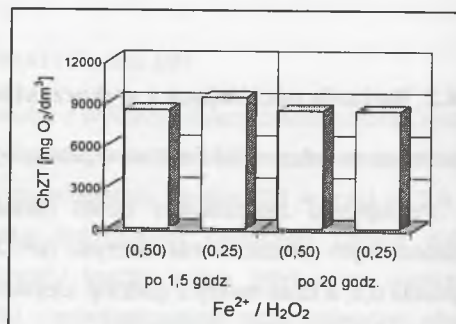
pH 3,5 – 5 miał stosunkowo niewielki wpływ na efekty zmniejszenia wartości ChZT. Jednak faza wodna bezpośrednio po zastosowaniu odczynnika Fentona przy pH 3,5 była mętna, natomiast przy pH 5 klarowna. Po korekcie wapnem wszystkie próby były klarowne, jednak miały zabarwienie od pomarańczowego do lekko żółtego. Ponieważ zastosowanie odczynnika Fentona okazało się efektywne do zdestabilizowania emulsji, badania kontynuowano pod kątem maksymalizacji stopnia obniżenia wartości ChZT w fazie wodnej.

Badając wpływ czasu działania odczynnika Fentona na zmniejszanie wartości ChZT stwierdzono, że najodpowiedniejszy czas reakcji zawiera się w przedziale 60 – 120 minut (rys. 6.41). Dalsze zwiększanie czasu reakcji nawet do 20 godzin nie dawało zadowalającego wzrostu efektów oczyszczania (rys. 6.42). Dlatego w dalszych eksperymentach stosowano najczęściej czas reakcji w zakresie 90–120 minut.



Rys. 6.41. Wpływ czasu reakcji na zmiany ChZT emulsji olejowych (3 g H₂O₂/dm³; Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5; pH 5)

Fig. 6.41. Effect of reaction time on COD changes of oil emulsion (3 g H₂O₂/dm³; Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5; pH 5)

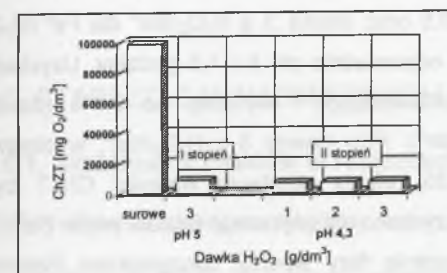


Rys. 6.42. Zmiany ChZT po 1,5 i 20 godzinach reakcji (3 g H₂O₂/dm³; Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5 oraz 0,25; pH 5)

Fig. 6.42. COD changes after 1,5 and 20 hours of reaction (3 g H₂O₂/dm³; Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5 and 0,25; pH 5)

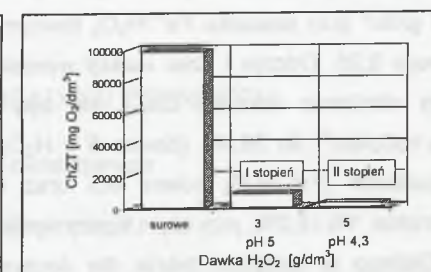
W dalszej fazie badań przeprowadzono próby stosowania odczynnika Fentona z podgrzewaniem emulsji w zakresie od 313 do 363 K. Zastosowano dawkę H₂O₂ 5 g/dm³ przy stosunku Fe²⁺/H₂O₂ równym 0,5 i pH 5. Dla prób wstępnie podgrzanych do 313, 333, 353 i 363 K tylko w pierwszym przypadku uzyskano trwały efekt destabilizacji. Po zakończeniu mieszania wyraźnie wydzieliła się faza olejowa zajmująca 40% objętości próby. Faza wodna była klarowna brązowozielona, a ChZT wynosiło 5490 mg O₂/dm³ (94,4% obniżenia). Po neutralizacji wapnem faza wodna zmieniała kolor z brunatnobrązowego na słomkowy i była bardzo klarowna. W pozostałych przypadkach w trakcie mieszania zaczynała się tworzyć biała, lepka, zbita substancja, wypełniająca całą objętość reaktorów. Substancja ta oblepiała ścianki reaktorów i mieszadło uniemożliwiając również rozdział faz. Prawdopodobnie następowała polimeryzacja jednego ze składników emulsji pod wpływem nadtlenu wodoru.

Kolejne testy prowadzono przy wykorzystaniu dwustopniowego procesu destabilizacji z zastosowaniem odczynnika Fentona. W pierwszym stopniu dla czterech próbek emulsji zastosowano te same parametry procesu (3 g H₂O₂/dm³; pH 5; Fe²⁺/H₂O₂ równe 0,5; czas reakcji 2 h). Następnie w drugim stopniu zróżnicowano dawki H₂O₂ w zakresie 1 – 3 g/dm³, zmniejszając jednocześnie stężenie jonów Fe²⁺ (stosunek Fe²⁺/H₂O₂ równy 0,25). Po pierwszym stopniu destabilizacji uzyskano zmniejszenie ChZT do poziomu 8780 mg O₂/dm³ (91,1% obniżenia). Efekty reakcji po drugim stopniu doczyszczania nie dały jednak zadowalających rezultatów, gdyż dalsze obniżenie wartości ChZT średnio do 7082 mg O₂/dm³ nie było efektywne w porównaniu z zastosowanymi dawkami reagentów (rys. 6.43). Dopiero zwiększenie w drugim stopniu dawki H₂O₂ do 5 g/dm³ oraz stężenia jonów Fe²⁺ (Fe²⁺/H₂O₂ = 0,33) znacznie polepszyło końcowy efekt obniżenia ChZT do 98,8%, co odpowiadało wartości ChZT 2720 mg O₂/dm³ (rys. 6.44).



Rys. 6.43. Zmiany ChZT w wyniku zastosowania dwustopniowej destabilizacji [czas 2 h, Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5 (I stopień) i 0,25 (II stopień)]

Fig. 6.43. COD changes as a result of use of two stage destabilization [time 2 h, Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5 (I stage) and 0,25 (II stage)]



Rys. 6.44. Zmiany ChZT w wyniku zastosowania dwustopniowej destabilizacji [czas 2 h, Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5 (I stopień) i 0,33 (II stopień)]

Fig. 6.44. COD changes as a result of use of two stage destabilization [time 2 h, Fe²⁺/H₂O₂ = 0,5 (I stage) and 0,33 (II stage)]

Kontynuując próby maksymalizacji efektów obniżenia wartości ChZT, sprawdzono również działanie samego nadtlenu wodoru (rys. 6.45). Dawki H₂O₂ mniejsze od 10 g/dm³ nie destabilizowały w sposób trwały emulsji, bądź też stopień rozdziału był niewielki, a faza wodna zanieczyszczona dużą ilością niezdeemulgowanego oleju. Dopiero przy dawce 10 g H₂O₂/dm³ uzyskano trwały, dobry rozdział faz, a ChZT fazy wodnej wynosiło 4480 mg O₂/dm³ (95,5% obniżenia). Natomiast przy dawkach 15 i 20 g H₂O₂/dm³ z próbek emulsji wydzieliła się substancja (rodzaj kitu), podobna do obserwowanej przy stosowaniu odczynnika Fentona w podwyższonych temperaturach. Prawdopodobnie w obydwu przypadkach następowała polimeryzacja jednego ze składników emulsji pod wpływem nadtlenu wodoru.

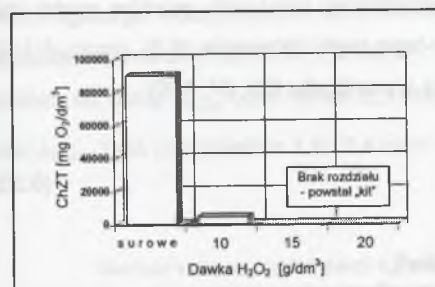
Metoda kombinowana z deemulgatorem Devitec B21 i odczynnikiem Fentona

W badaniach postanowiono również sprawdzić kombinowaną metodę z wykorzystaniem deemulgatora Devitec B21 oraz odczynnika Fentona. Wcześniejsze badania wykazały, że ten deemulgator bardzo dobrze destabilizował analizowaną mieszaninę emulsji, natomiast ChZT fazy wodnej pozostawało stosunkowo wysokie. Dlatego po destabilizacji emulsji przy pomocy deemulgatora Devitec B21 zastosowano odczynnik Fentona do doczyszczenia wydzielonej fazy wodnej.

Bardzo dobry efekt destabilizacji osiągnięto po zastosowaniu Devitec-u B21 w ilości od 5,8 do 6 cm^3/dm^3 i 0,2 g $\text{FeCl}_3/\text{dm}^3$ (jako środka klarującego). Klarowna faza wodna zajmująca około 82–84% objętości miała barwę zieloną z lekkim odcieniem żółci. Średni efekt obniżenia wartości ChZT wynosił 82,7% (ChZT 10941 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$). Devitec B21 powodował podwyższenie odczynu do około pH 8.

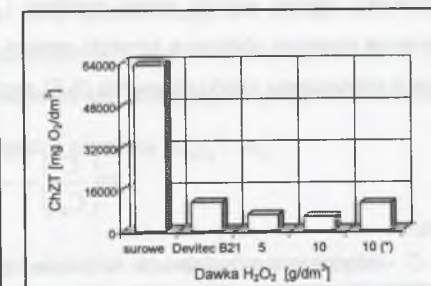
Przy doczyszczeniu fazy wodnej odczynnikiem Fentona zastosowano H_2O_2 w ilości 1,5; 3 i 5 g/dm^3 przy stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równym 0,5 oraz dawkę 3 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ dla $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równego 0,25. Odczyn i czas reakcji wynosiły odpowiednio pH 5 i 1,5 godziny. Uzyskane efekty obniżenia wartości ChZT nie były zadowalające i wynosiły od 0,0% (dawka 1,5 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$) do 26,4% (dawka 5 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$). Przy dawce 3 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, w obydwu przypadkach ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równe 0,5 oraz 0,25) efekty obniżenia wartości ChZT były minimalne: 1% i 2,2%, przy czym lepszy wynik uzyskano dla większego udziału jonów Fe^{2+} .

Dlatego w kolejnym teście dla doczyszczenia fazy wodnej odczynnikiem Fentona sprawdzono wyższe dawki H_2O_2 : 5 i 10 g/dm^3 przy stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równym 0,5 i pH 4 oraz wydłużono czas reakcji do 5 godzin. Zastosowano również sam nadtlenek wodoru w ilości 10 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ (pH 8,1 bez korekty). Zastosowanie odczynnika Fentona przy dawce 5 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ spowodowało dalszy wzrost efektów obniżenia wartości ChZT o 44,0% (ChZT 6127 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$), natomiast przy dawce 10 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ tylko o 51,3% (ChZT 5328 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$). Sam nadtlenek wodoru dawał pomijalnie małe obniżenie ChZT na poziomie 5,3% w stosunku do rezultatów uzyskanych przy zastosowaniu Devitec-u 21 (rys. 6.46). Tak więc doczyszczenie fazy wodnej za pomocą odczynnika Fentona (po uprzedniej destabilizacji deemulgatorem Devitec B21) nie może być polecane, gdyż dla efektywnego obniżenia wartości ChZT wymaga zastosowania bardzo dużych dawek nadtlenu wodoru.



Rys. 6.45. Wpływ wysokich dawek H_2O_2 w zakresie 15-20 g/dm^3 na zmiany ChZT

Fig. 6.45. Effect of high doses of H_2O_2 in range 15-20 g/dm^3 on COD changes



Rys. 6.46. Zmiany ChZT fazy wodnej (czas reakcji 5 h, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5$; pH 4); * - H_2O_2 bez Fe^{2+}

Fig. 6.46. COD changes in water phase (reaction time 5 h, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5$; pH 4); * - H_2O_2 without Fe^{2+}

6.5. STABILIZACJA NADMIERNYCH OSADÓW CZYNNYCH

6.5.1. Stabilizacja osadów w reaktorach okresowych

Zmiany stężenia suchej masy ogólnej (s.m.) i organicznej (s.m.o.)

Wartości stężenia s.m. i s.m.o. w reaktorze $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ zmniejszały się sukcesywnie w trakcie procesu tlenowej stabilizacji. Natomiast w reaktorze R_{Fenton} , w związku z powstającą zawiesiną chemiczną stężenie s.m. wzrastało w ciągu okresu dawkowania reagentów (1 – 8 doba). Od momentu zaprzestania stosowania odczynnika Fentona wartość stężenia s.m. sukcesywnie malała (rys. 6.47). W reaktorze $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ w ciągu całego procesu stabilizacji stężenie s.m.o. uległo obniżeniu o 58,2%, natomiast w reaktorze R_{Fenton} w tym samym czasie aż o 80,6%. W okresie dawkowania reagentów (1 – 8 doba) stężenie s.m.o. w reaktorach $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ i R_{Fenton} obniżyło się odpowiednio o 39,6% oraz 48,2%. Wyniki te dowodzą, że przy wspomaganie stabilizacji osadów odczynnikiem Fentona procesy utleniania biomasy w większym stopniu zachodzą również po zakończeniu dawkowania reagentów, niż to ma miejsce w przypadku samego nadtlenu wodoru.

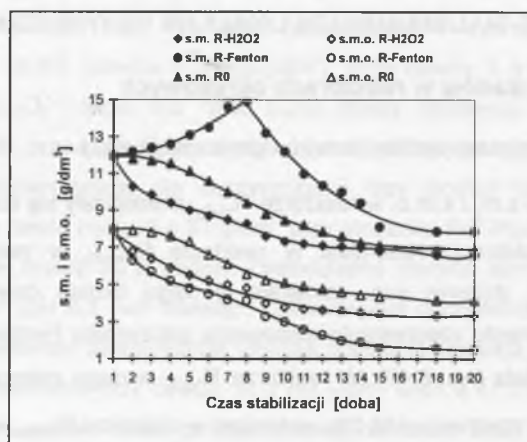
W reaktorze porównawczym R_0 zmiany wartości s.m. i s.m.o. ustabilizowały się po 18 dobach napowietrzania. Osiągnięto w tym czasie obniżenie stężenia s.m.o. i s.m. odpowiednio o 48,0% i 42,5% (w stosunku do wartości początkowych). Szybkość zmian stężeń s.m.o. i s.m. była mniejsza niż w reaktorach $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ i R_{Fenton} . Potwierdza to tezę o celowości stosowania utleniaczy chemicznych do wspomaganie procesu tlenowej stabilizacji.

Szybkość zmian suchej masy ogólnej i organicznej badanych osadów może być wyrażona za pomocą równania kinetyki reakcji m -tego rzędu (równanie (6.5), rozdz. 6.1.3). Dla reakcji pierwszego rzędu równanie (6.5) można wyrazić jako [55, 67, 109]:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (6.30)$$

gdzie: C – stężenie s.m.o. lub s.m. w czasie t (g/dm^3),
 C_0 – początkowe stężenie s.m.o. lub s.m. (g/dm^3),
 t – czas reakcji (doby),
 k – stała szybkości reakcji (doba^{-1}).

W przypadku gdy mamy do czynienia z reakcją pierwszego rzędu, obrazując wyniki badań na wykresie $\ln(C/C_0) = f(t)$, otrzymujemy linię prostą, której nachylenie stanowi wartość stałej szybkości reakcji k .



Rys. 6.47. Zmiany stężenia suchej masy ogólnej (s.m.) i organicznej (s.m.o.)
 Fig. 6.47. Changes of total (s.m.) and volatile suspended solids (s.m.o.)

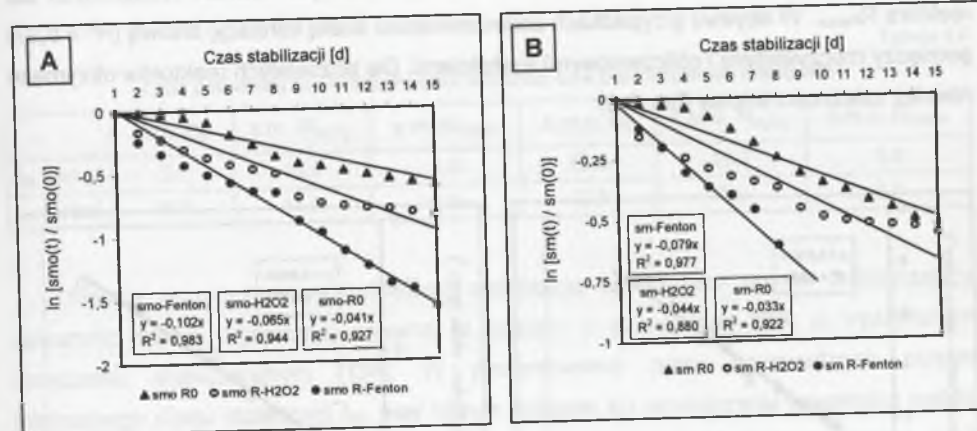
Na rysunku 6.48 przedstawiono zmiany stężenia suchej masy ogólnej (s.m.) i organicznej (s.m.o.) badanych osadów w układzie graficznym $\ln(C/C_0) = f(t)$. Wyznaczenia wartości stałych szybkości reakcji k dokonano w oparciu o wyniki badań uzyskane w okresie od 1 do 15 doby, gdyż po tym czasie zmiany stężenia s.m. i s.m.o. były już minimalne. Uzyskane zależności liniowe charakteryzują się wysokimi wartościami współczynnika korelacji i świadczą, że zmiany suchej masy ogólnej i organicznej badanych osadów można wyrazić za pomocą równań kinetyki reakcji pierwszego rzędu. Wyznaczone wartości stałych szybkości reakcji k we wszystkich przypadkach były największe dla procesu stabilizacji

wspomagane go odczynnikami Fentona (tab. 6.4). Stała k_{Fenton} dla zmian s.m. i s.m.o. wynosiła odpowiednio $0,079 \text{ d}^{-1}$ i $0,102 \text{ d}^{-1}$. Dla zmian s.m.o. stała k_{Fenton} była ponad 1,5 raza większa od stałej $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ oraz niemal 2,5 raza większa od stałej k_{R_0} . W przypadku zmian s.m. stała k_{Fenton} była odpowiednio 1,8 i 2,4 raza większa od stałej $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ i k_{R_0} .

Tabela 6.4

Wartości stałej szybkości reakcji k dla zmian s.m. i s.m.o. w poszczególnych reaktorach

	s.m. R_0	s.m. $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$	s.m. R_{Fenton}	s.m.o. R_0	s.m.o. $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$	s.m.o. R_{Fenton}
k [doba^{-1}]	0,033	0,044	0,079	0,041	0,065	0,102
wsp. korel. R^2	0,922	0,88	0,977	0,927	0,944	0,983



Rys. 6.48. Kinetyka zmian s.m.o. (A) i s.m. (B) podczas tlenowej stabilizacji
 Fig. 6.48. Kinetics of s.m.o. (A) and s.m. (B) changes during aerobic digestion

Na podstawie wyznaczonych wartości stałych szybkości reakcji k ustalono równania kinetyki rozkładu s.m. i s.m.o. Równania te mają postać:

$$\text{reaktor } R_0: \quad \text{dla zmian s.m.} \quad C = C_0 e^{-0,033 t} \quad (6.31)$$

$$\text{dla zmian s.m.o.} \quad C = C_0 e^{-0,041 t} \quad (6.32)$$

$$\text{reaktor } R_{\text{H}_2\text{O}_2}: \quad \text{dla zmian s.m.} \quad C = C_0 e^{-0,044 t} \quad (6.33)$$

$$\text{dla zmian s.m.o.} \quad C = C_0 e^{-0,065 t} \quad (6.34)$$

$$\text{reaktor } R_{\text{Fenton}}: \quad \text{dla zmian s.m.} \quad C = C_0 e^{-0,079 t} \quad (6.35)$$

$$\text{dla zmian s.m.o.} \quad C = C_0 e^{-0,102 t} \quad (6.36)$$

Biorąc pod uwagę, że stosunek $k_{Fenton}/k_{R_0} = \text{const}$ i $k_{H_2O_2}/k_{R_0} = \text{const}$, można równania (6.33)–(6.36) wyrazić na podstawie znajomości równań kinetyki dla reaktora porównawczego R_0 . Równania te będą miały postać:

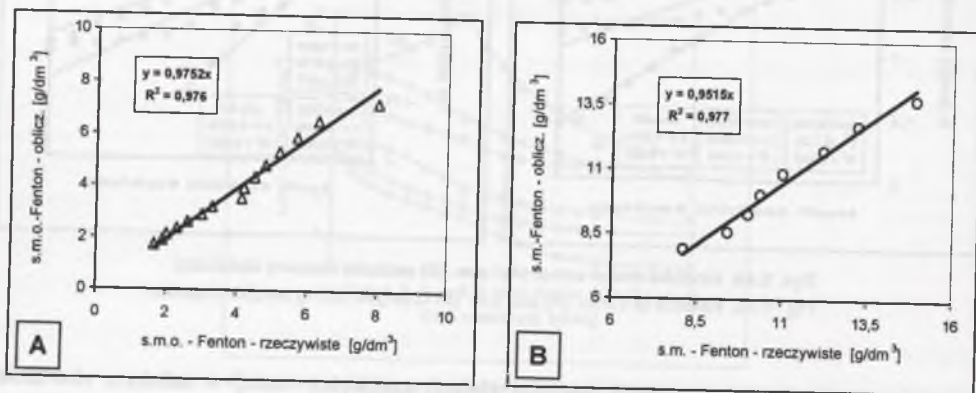
$$C = C_0 e^{-k't} \quad (6.37)$$

gdzie: $k' = k_{R_0} \cdot f$

f - współczynnik proporcjonalności stałej k_{R_0} .

Dla równań kinetyki zmian s.m. i s.m.o. w reaktorze $R_{H_2O_2}$ współczynnik f wynosi odpowiednio 1,333 i 1,585, natomiast w reaktorze R_{Fenton} odpowiednio 2,394 i 2,488.

Na rysunku 6.49 przedstawiono zależności pomiędzy rzeczywistymi wartościami s.m. i s.m.o., a wartościami obliczonymi na podstawie wyznaczonych równań kinetycznych dla reaktora R_{Fenton} . W obydwu przypadkach zaobserwowano ścisłą korelację liniową ($R^2 > 0,97$) pomiędzy rzeczywistymi i obliczeniowymi wartościami. Dla pozostałych reaktorów otrzymano również zależności liniowe (tab. 6.5).



Rys. 6.49. Korelacja między rzeczywistymi i obliczeniowymi wartościami s.m.o. (A) oraz s.m. (B) w reaktorze R_{Fenton}

Fig. 6.49. Correlation between real and calculated s.m.o. (A) and s.m. (B) values in R_{Fenton} reactor

Tabela 6.5

Korelacja liniowa pomiędzy rzeczywistymi i obliczonymi wartościami s.m. i s.m.o.

s.m. R_0	s.m. $R_{H_2O_2}$	s.m. R_{Fenton}	s.m.o. R_0	s.m.o. $R_{H_2O_2}$	s.m.o. R_{Fenton}
$y = 0,75x + 2,1$	$y = 1,08x - 0,52$	$y = 0,95x$	$y = 0,76x + 1,28$	$y = 1,01x$	$y = 0,98x$
$R^2 = 0,976$	$R^2 = 0,929$	$R^2 = 0,977$	$R^2 = 0,964$	$R^2 = 0,960$	$R^2 = 0,976$

Charakterystyczną właściwością reakcji pierwszego rzędu jest czas połówkowy (okres połowicznej przemiany) t_{50} potrzebny do przekształcenia 50% substratu wyjściowego. Czas połówkowy jest wielkością stałą, niezależną od początkowego stężenia substratu [44, 203]. Kiedy znana jest wartość stałej szybkości k dla reakcji pierwszego rzędu, czas połówkowy t_{50} określa wyrażenie:

$$t_{50} = \ln 2 / k \quad \text{lub} \quad t_{50} = 0,693 / k \quad (6.38)$$

Czas potrzebny do zmniejszenia suchej masy organicznej osadu s.m.o. o połowę, w przypadku wspomaganego procesu stabilizacji odczynnikami Fentona, wynosił tylko 6,8 doby (tab. 6.6). Przy wspomaganym procesie stabilizacji nadtlenkiem wodoru czas połówkowy t_{50} był już znacznie większy (10,7 doby), natomiast bez wspomaganego reagentami proces stabilizacji wymagał aż blisko 17 dób dla osiągnięcia tego samego efektu.

Tabela 6.6

Czas połówkowy t_{50} i minimalny czas stabilizacji t_{40} w poszczególnych reaktorach

	s.m. R_0	s.m. $R_{H_2O_2}$	s.m. R_{Fenton}	s.m.o. R_0	s.m.o. $R_{H_2O_2}$	s.m.o. R_{Fenton}
t_{50} [doba]	21	15,8	8,8	16,9	10,7	6,8
t_{40} [doba]	15,5	11,6	6,5	12,5	7,9	5,0

Obecnie proponuje się zdefiniować stabilizację osadu jako proces zmniejszający zawartość materii organicznej zawartej w osadzie o co najmniej 38% w wydzielonym urządzeniu stabilizacyjnym [138]. W prezentowanej pracy wprowadzono pojęcie minimalnego czasu stabilizacji t_{40} , przy którym osiągnie się zmniejszenie zawartości materii organicznej w osadzie o 40%. Formułę matematyczną określającą minimalny czas stabilizacji t_{40} wyprowadzono, przy założeniu że znana jest wartość stałej szybkości k dla reakcji pierwszego rzędu. Zgodnie z równaniem (6.30) wartość k dla reakcji pierwszego rzędu wynosi:

$$-k = (1/t) \ln (C/C_0) \quad (6.39)$$

W czasie t_{40} stężenie substratu $C = 0,6 C_0$, a więc:

$$\ln (C/C_0) = \ln (0,6 C_0/C_0) = \ln 0,6 = -0,511 \quad (6.40)$$

oraz dla t_{40} :

$$-k = (1/t_{40}) \ln (C/C_0) = (1/t_{40}) \cdot (-0,511) = -0,511 / t_{40} \quad (6.41)$$

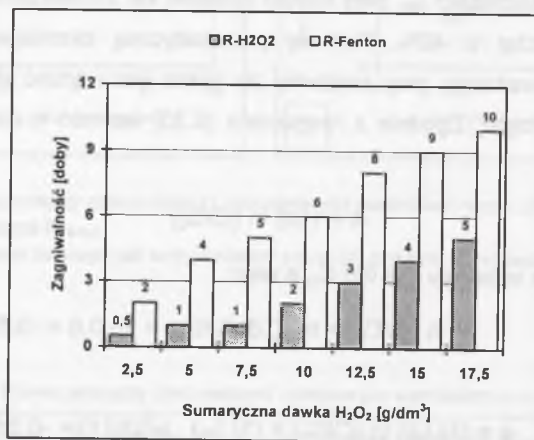
stąd minimalny czas stabilizacji t_{40} wynosi:

$$t_{40} = 0,511 / k \quad (6.42)$$

Wartości t_{40} przedstawione w tabeli 6.6 świadczą o tym, że minimalny czas stabilizacji dla zmian s.m.o. badanego osadu przy klasycznej stabilizacji (reaktor R_0) wynoszący 12,5 doby można skrócić w przypadku wspomaganie nadtlenkiem wodoru do około 8 dob, a przy zastosowaniu odczynnika Fentona aż do 5 dob. Należy zauważyć, że uzyskane wartości t_{40} i t_{50} dla stabilizacji tlenowej wspomaganie odczynnikiem Fentona są porównywalne z czasami stabilizacji tlenowej prowadzonej w warunkach termofilowych (zakres temperatury 333 – 338 K). W tych warunkach czas stabilizacji wynoszący 5 – 6 dob pozwala uzyskać 38 – 50% obniżenia s.m.o. [138]. W procesie stabilizacji termofilowej przebiegającym w zakresie temperatur 328 – 333 K czas ten wydłuża się do 6 – 8 dob. Tak więc wspomaganie procesu stabilizacji tlenowej za pomocą odczynnika Fentona w temperaturze 289 K pozwoliło uzyskać podobne wskaźniki t_{50} i t_{40} jak dla stabilizacji tlenowej prowadzonej w warunkach termofilowych.

Zmiany zagniwalności cieczy nadosadowych

Efektywniejsze działanie utleniające odczynnika Fentona zaobserwowano również podczas analizowania zmian zagniwalności cieczy nadosadowej. W reaktorze R_{Fenton} , ciecz nadosadowa przestała zagniwać przez co najmniej 5 dob, po 3 dobach procesu stabilizacji, a w reaktorze $R_{H_2O_2}$ dopiero po 7 dobach. Wiązało się to również z ponad dwukrotnie większą dawką H_2O_2 , jaka została zastosowana dla osiągnięcia tego efektu (rys. 6.50). W reaktorze porównawczym R_0 efekt taki osiągnięto dopiero po 12 dobach trwania procesu stabilizacji.



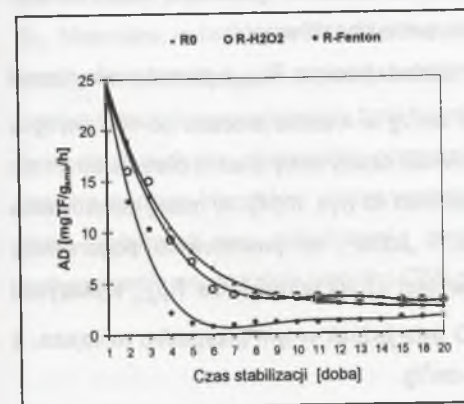
Rys. 6.50. Zmiany zagniwalności cieczy nadosadowej w reaktorach $R_{H_2O_2}$ i R_{Fenton}

Fig. 6.50. Changes of putrescibility of supernatant in $R_{H_2O_2}$ and R_{Fenton} reactors

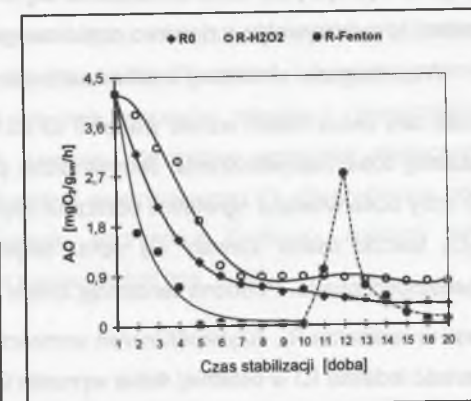
Zmiany aktywności mikroorganizmów

W reaktorze R_{Fenton} wartości zarówno aktywności dehydrogenaz (AD), jak i aktywności oddechowej (AO) osadu szybciej ulegały obniżeniu niż aktywności osadu w reaktorze $R_{H_2O_2}$ (rys. 6.51 i 6.52). Ponadto w reaktorze R_{Fenton} wartości obydwu form aktywności ustalały się pod koniec badań na znacznie niższym poziomie (AO 0,09 $mgO_2/g_{sm}h$ oraz AD 1,5 $mgTF/g_{sm}h$) niż w reaktorze $R_{H_2O_2}$ (AO 0,77 $mgO_2/g_{sm}h$ oraz AD 3,1 $mgTF/g_{sm}h$). W okresie od 1 do 5 doby wartości aktywności AO i AD osadu w reaktorze R_{Fenton} , obniżyły się odpowiednio od 4,2 do 0,03 $mgO_2/g_{sm}h$ i od 25 do 1,1 $mgTF/g_{sm}h$. W tym czasie w reaktorze $R_{H_2O_2}$ wartość aktywności AO obniżyła się tylko do 1,89 $mgO_2/g_{sm}h$, a aktywności AD do 7,1 $mgTF/g_{sm}h$.

W 11 i 12 dobie badań, w reaktorze R_{Fenton} nastąpił nagły wzrost wartości aktywności AO do 1 $mgO_2/g_{sm}h$, a następnie 2,72 $mgO_2/g_{sm}h$ (rys. 6.52). Był to prawdopodobnie tzw. stan nadwrażliwości, który charakteryzuje się tym, iż w warunkach ekstremalnych (np. przeciążenia substratowego lub odwrotnie - głodu substratowego) mikroorganizmy wykazują okresowy, krótki wzrost aktywności, która następnie powraca do stanu wyjściowego (przejściowe zachwianie równowagi biologicznej - homeostazy) lub następuje jej zanik (trwałe zachwianie homeostazy), a funkcje życiowe mikroorganizmów ustają. Wcześniej zjawisko takie było obserwowane w odniesieniu do aktywności AD [12]. Zagadnienia związane ze zmianami homeostazy mikroorganizmów osadu czynnego dyskutowane były obszernie w innych publikacjach [9, 120].



Rys. 6.51. Zmiany aktywności dehydrogenaz (AD)
Fig. 6.51. Changes of dehydrogenase activity (AD)



Rys. 6.52. Zmiany aktywności oddechowej (AO)
Fig. 6.52. Changes of respiration activity (AO)

Zmiany ChZT cieczy nadosadowych

Przebieg zmian wartości ChZT cieczy nadosadowej w reaktorach $R_{H_2O_2}$ i R_{Fenton} był podobny (rys. 6.53), jednak w reaktorze $R_{H_2O_2}$ szybkość i efektywność obniżenia wartości ChZT były mniejsze. W reaktorze $R_{H_2O_2}$, w trzecim dniu badań wartość ChZT zmniejszyła się do $425 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (62% obniżenia) i od tej pory do końca badań utrzymywała się na tym poziomie. Natomiast w reaktorze R_{Fenton} , w trzeciej dobie wartość ChZT wynosiła $375 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (67% obniżenia) i do siódmej doby obniżyła się minimalnie do poziomu $340\text{--}350 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Jednak podczas kolejnych dziesięciu dni samego napowietrzania (bez dodawania reagentów) wartość ChZT w tym reaktorze uległa dalszemu obniżeniu średnio do $290 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$.

W reaktorze R_0 występowały fluktuacje zmian ChZT o tendencji malejącej. Fluktuacje te były prawdopodobnie spowodowane sorpcją i desorpcją produktów rozkładu biomasy [14]. Pod koniec badań, ChZT w reaktorze R_0 osiągnęło wartości zbliżone do wartości w $R_{H_2O_2}$.

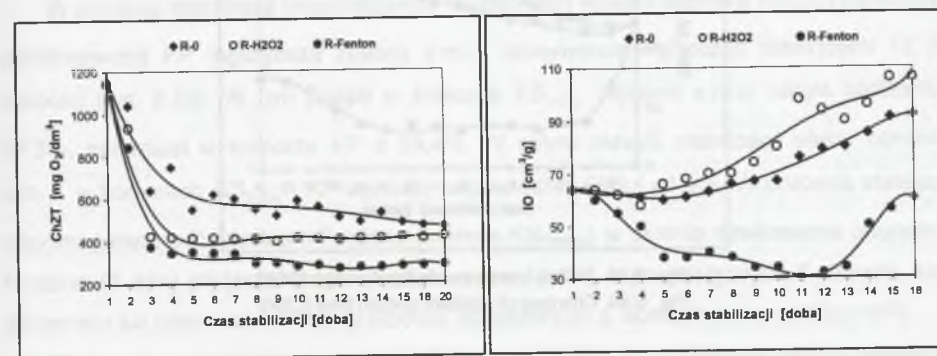
Zmiany indeksu objętościowego (IO) i właściwości sedymentacyjnych osadu

W reaktorze R_{Fenton} wartość IO uległa obniżeniu od 64 do $30 \text{ cm}^3/\text{g}$ po 11 dobach, natomiast samo napowietrzanie po zakończeniu dawkowania odczynnika Fentona (8 doba) spowodowało, iż od 12 doby procesu wartość IO wzrastała sukcesywnie do $60 \text{ cm}^3/\text{g}$ (rys. 6.54). W tym czasie zaczęto obserwować niekorzystne zmiany w strukturze osadu polegające głównie na dużym rozdrobieniu kłaczków. Ciecz nadosadowa wykazywała zwiększoną mętność, która zmniejszała się dopiero po około 24 godzinach sedymentacji. Zmiany te wskazywały na zjawisko częściowego rozpadu kłaczków.

Wspomaganie stabilizacji osadu nadtlenkiem wodoru (reaktor $R_{H_2O_2}$) powodowało niemal przez cały okres badań wzrost wartości IO od $58 \text{ cm}^3/\text{g}$ w 4 dobie procesu do $106 \text{ cm}^3/\text{g}$ w ostatniej dobie napowietrzania. Jedynie przez pierwsze cztery doby oraz w okresie od 11 do 13 doby obserwowano niewielkie obniżanie się wartości IO (rys. 6.54). W miarę dawkowania H_2O_2 kłaczkosy osadu stawały się coraz większe i „luźne”, co powodowało pogorszenie opadalności osadu. Podobną tendencję zmian wartości IO jak w reaktorze $R_{H_2O_2}$ wykazywał osad w reaktorze R_0 . Szybkość zmian wartości IO była jednak w tym przypadku mniejsza, a wartość indeksu IO w ostatniej dobie wynosiła $92 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Tak więc stosowanie odczynnika Fentona wyraźnie wpływało na polepszenie właściwości sedymentacyjnych i zmniejszenie objętości osadu, co ma również istotne znaczenie z uwagi na jego dalszą przeróbkę obejmującą zagęszczanie i odwadnianie. Jednak stosowanie odczynnika Fentona wymaga dużej ostrożności w dobieraniu dawek

H_2O_2 i soli żelaza. Zbyt duże stężenia reagentów mogą spowodować rozpad kłaczków osadu, a w konsekwencji pogorszenie właściwości sedymentacyjnych i filtracyjnych osadu.



Rys. 6.53. Zmiany wartości ChZT cieczy nadosadowych

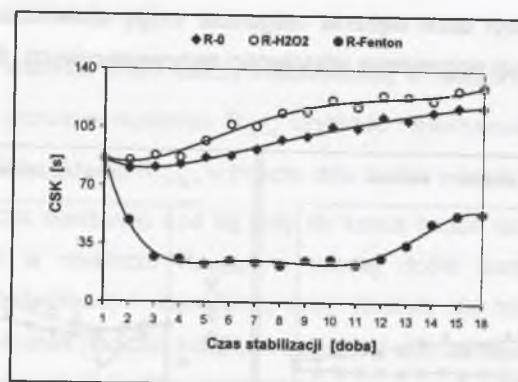
Fig. 6.53. Changes of COD of the supernatant liquid

Rys. 6.54. Zmiany indeksu objętościowego osadu (IO)

Fig. 6.54. Changes of sludge volume index (IO)

Zmiany czasu ssania kapilarnego (CSK)

Czas ssania kapilarnego (CSK) jest testem dającym podstawę do natychmiastowej oceny zmian filtrowalności osadu, a więc również zdolności do odwadniania [179, 189]. W reaktorze $R_{H_2O_2}$ wartość CSK zwiększała się sukcesywnie od 86 do 130 sekund pod koniec badań (rys. 6.55). Podobna tendencja była obserwowana w reaktorze porównawczym R_0 . Natomiast w reaktorze R_{Fenton} przez pierwsze 4 doby następowało szybkie obniżenie, a następnie ustabilizowanie się wartości CSK na poziomie $22\text{--}27$ sekund. Tak istotna poprawa odwadnialności spowodowana była współdziałaniem procesów utleniania chemicznego i koagulacji podczas stosowania odczynnika Fentona. Omawiane wcześniej niekorzystne zmiany struktury kłaczków i wzrost wartości indeksu objętościowego IO, obserwowane od 12 doby stabilizacji (po zakończeniu dawkowania odczynnika Fentona), znalazły także potwierdzenie we wzroście wartości CSK pod koniec badań (rys. 6.55).



Rys. 6.55. Zmiany czasu ssania kapilarnego (CSK)
Fig. 6.55. Changes of capillary suction time (CSK)

Zmiany pH oraz potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (ORP)

W trakcie badań w reaktorach R_0 i $R_{H_2O_2}$ obserwowano niewielkie wahania odczynu osadów w granicach pH 8,1 – 8,5. Dopiero w ostatniej, 18 dobie stabilizacji, pH w reaktorze $R_{H_2O_2}$ obniżyło się gwałtownie do wartości 6,3. W reaktorze R_{Fenton} z powodu zakwaszenia środowiska powodowanego dawkowaniem odczynnika Fentona, pH sukcesywnie obniżało się od wartości 8,3 do 2,8 po pierwszych 4 dobach procesu. Od tego momentu zaczęto dokonywać korekty odczynu (do około pH 7) za pomocą Na_2CO_3 w celu umożliwienia prawidłowego przebiegu reakcji biochemicznych biorących istotny udział w procesie stabilizacji. Po zaprzestaniu dawkowania odczynnika Fentona pH zaczęło wzrastać i pod koniec badań osiągnęło wartość 8,3.

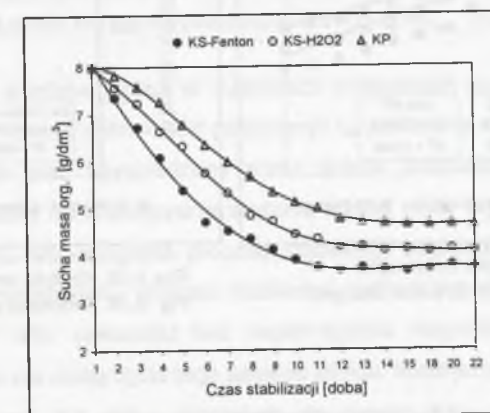
W reaktorze R_{Fenton} w okresie dawkowania reagentów obserwowano znacznie szybszy wzrost wartości potencjału ORP (do 350 mV) w porównaniu z wartościami ORP w reaktorze $R_{H_2O_2}$ (do 60 mV) oraz R_0 (do 35 mV). Jednak po zaprzestaniu wprowadzania reagentów wartości ORP w reaktorze R_{Fenton} zaczęły się szybko obniżać i ustaliły się na poziomie 100 – 140 mV. Można tłumaczyć to faktem, iż pomimo zaprzestania dodawania odczynnika Fentona, w reaktorze R_{Fenton} zachodziły nadal reakcje utleniania (co zostało dowiedzione już w przypadku analizowania zmian stężenia s.m.o. osadów oraz wartości ChZT cieczy nadosadowych), czego konsekwencją było dalsze obniżanie się resztkowego stężenia H_2O_2 i tym samym zmniejszanie wartości potencjału ORP. W reaktorach $R_{H_2O_2}$ i R_0 obserwowano dalszy sukcesywny wzrost potencjału ORP, który pod koniec badań osiągnął wartości odpowiednio 320 mV i 65 mV.

6.5.2. Stabilizacja osadów w reaktorach z półciąglwym zasilaniem

Zmiany stężenia suchej masy organicznej (s.m.o.)

W procesie stabilizacji wspomaganym nadtlenkiem wodoru (komora $KS_{H_2O_2}$) i w komorze porównawczej KP najszybsze zmiany s.m.o. obserwowano podczas pierwszych 12 dób procesu (rys. 6.56). W tym czasie w komorze $KS_{H_2O_2}$ stężenie s.m.o. uległo obniżeniu o 47,8%, natomiast w komorze KP o 39,4%. W całym okresie stabilizacji efekty obniżenia s.m.o. w komorach $KS_{H_2O_2}$ i KP wyniosły odpowiednio 49% i 41,9%. W procesie stabilizacji wspomaganym odczynnikiem Fentona (komora KS_{Fenton}) w okresie dawkowania odczynnika Fentona (6 dób) stężenie s.m.o. obniżyło się o 41,1%, a po następnych 6 dobach, kiedy dodawano już tylko sam nadtlenek wodoru, stężenie s.m.o. obniżyło się w sumie o 54%.

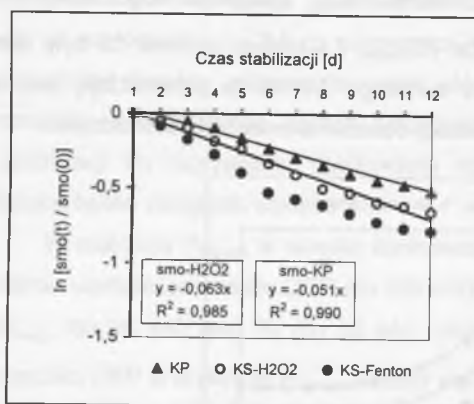
Obniżenie stężenia s.m.o. powyżej 38% (co zgodnie z proponowaną definicją powoduje, że osad można uznać za ustabilizowany) uzyskano w komorze porównawczej KP po 12 dobach procesu, a w komorach $KS_{H_2O_2}$ i KS_{Fenton} odpowiednio po 8 i 6 dobach. Po 12 dobach w komorze KP uzyskano 10 dm³ ustabilizowanego osadu, natomiast w komorach $KS_{H_2O_2}$ i KS_{Fenton} ustabilizowano w tym czasie odpowiednio 20 i 24 dm³ osadu (licząc pojemność komory KS + po 2 dm³ osadu/dobę od momentu osiągnięcia obniżenia s.m.o. o minimum 38% do 12 doby). W komorze $KS_{H_2O_2}$ osiągnięto więc dwukrotne zwiększenie wydajności procesu, a w komorze KS_{Fenton} 2,4-krotne, pomimo że były one zasilane sukcesywnie nowymi porcjami osadu surowego. Wyniki te potwierdzają tezę o celowości wspomaganie procesu tlenowej stabilizacji osadów utleniaczami chemicznymi.



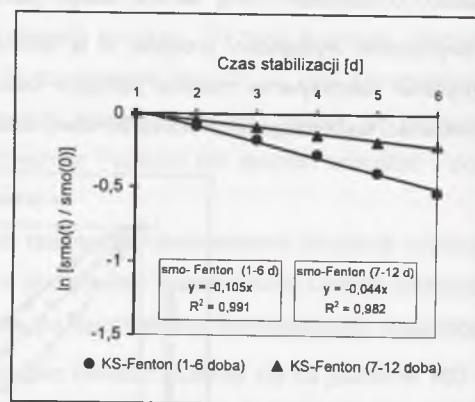
Rys. 6.56. Przebieg zmian stężenia suchej masy organicznej (s.m.o.)
w reaktorach KS_{Fenton} , $KS_{H_2O_2}$ i KP

Fig. 6.56. Course changes of concentration of volatile suspended solids (s.m.o.) in reactors KS_{Fenton} , $KS_{H_2O_2}$ and KP

Na rysunku 6.57 przedstawiono zmiany stężenia suchej masy organicznej (s.m.o.) badanych osadów w układzie graficznym $\ln(C/C_0) = f(t)$. Wyznaczenia wartości stałych szybkości reakcji k dokonano w oparciu o wyniki badań uzyskane w okresie od 1 do 12 doby, gdyż po tym czasie zmiany stężenia s.m.o. były już bardzo małe. Analizując przebieg zmian stężenia s.m.o. w komorze KS_{Fenton} (rys. 6.57) można zauważyć, że w okresie od 1 do 6 doby dawkowania odczynnika Fentona zmiany s.m.o. były szybsze niż w następnych dniach (6 – 12 doba), kiedy dawkowano tylko sam nadtlenek wodoru. Dlatego na rysunku 6.58 ponownie przedstawiono zmiany s.m.o. w komorze KS_{Fenton} z podziałem na te dwa okresy. Uzyskane zależności liniowe charakteryzują się wysokimi współczynnikami korelacji i świadczą, że zmiany suchej masy organicznej badanych osadów można wyrazić za pomocą równań kinetyki reakcji pierwszego rzędu (rys. 6.57 i 6.58). Wyznaczone wartości stałych szybkości reakcji k przedstawiono w tabeli 6.7. Największą wartość stałej szybkości reakcji k odnotowano dla procesu stabilizacji wspomaganego odczynnikiem Fentona. Stała k_{Fenton} w komorze KS_{Fenton} w okresie dawkowania odczynnika Fentona (1 – 6 doba) wynosiła $0,105 \text{ d}^{-1}$ i była ponad 1,6 raza większa od stałej $k_{H_2O_2}$ ($0,063 \text{ d}^{-1}$) oraz 2,1 raza większa od stałej k_{KP} ($0,051 \text{ d}^{-1}$). Niska wartość stałej k_{Fenton} ($0,044 \text{ d}^{-1}$) w okresie wprowadzania samego H_2O_2 (7–12 doba) wynikała z wcześniejszego efektywnego obniżenia stężenia s.m.o. w okresie od 1 do 6 doby procesu stabilizacji.



Rys. 6.57. Kinetyka zmian s.m.o.
Fig. 6.57. Kinetics of s.m.o. changes



Rys. 6.58. Kinetyka zmian s.m.o. w KS_{Fenton}
Fig. 6.58. Kinetics of s.m.o. changes in KS_{Fenton}

Tabela 6.7

Wartości stałej szybkości reakcji k dla zmian s.m.o. w poszczególnych komorach stabilizacji

	KP	$KS_{H_2O_2}$	KS_{Fenton} (1–6 doba)	KS_{Fenton} (7–12 doba)
k [doba ⁻¹]	0,051	0,063	0,105	0,044
wsp. korelacji R^2	0,990	0,985	0,991	0,982

Na podstawie wyznaczonych wartości stałych szybkości reakcji k ustalono równania kinetyki rozkładu s.m.o. Równania te mają postać:

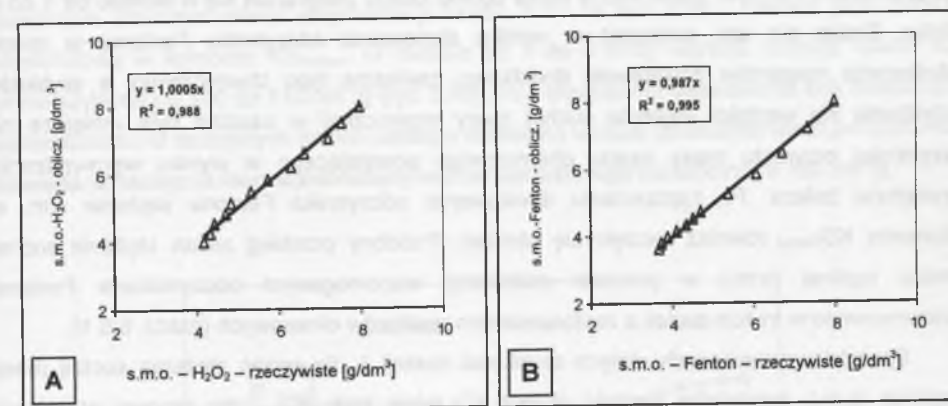
$$\text{reaktor KP} \quad C = C_0 e^{-0,051 t} \quad (6.43)$$

$$\text{reaktor } KS_{H_2O_2} \quad C = C_0 e^{-0,063 t} \quad (6.44)$$

$$\text{reaktor } KS_{Fenton} \text{ (1–6 d)} \quad C = C_0 e^{-0,105 t} \quad (6.45)$$

$$\text{reaktor } KS_{Fenton} \text{ (7–12 d)} \quad C = C_0 e^{-0,044 t} \quad (6.46)$$

Zaobserwowano także ścisłą korelację liniową (odpowiednio $R^2 = 0,988$ i $0,995$) pomiędzy rzeczywistymi wartościami s.m.o., a wartościami obliczonymi na podstawie wyznaczonych równań kinetycznych dla reaktorów $KS_{H_2O_2}$ i KS_{Fenton} (rys. 6.59). Dla rezultatów uzyskanych w reaktorze KP otrzymano również zależność liniową ($R^2 = 0,989$).



Rys. 6.59. Korelacja między rzeczywistymi i obliczeniowymi wartościami s.m.o. w $KS_{H_2O_2}$ (A) i KS_{Fenton} (B)

Fig. 6.59. Correlation between real and calculated values of s.m.o. in $KS_{H_2O_2}$ (A) and KS_{Fenton} (B)

Podobnie jak dla wyników badań w reaktorach okresowych (rozdz. 6.5.1), wyliczono także czas połowkowy (okres połowicznej przemiany) t_{50} potrzebny do przekształcenia 50% substratu wyjściowego oraz wprowadzony przez autora minimalny czas stabilizacji t_{40} (tab. 6.8). Czas potrzebny do zmniejszenia stężenia suchej masy organicznej osadu s.m.o. o połowę, w przypadku wspomaganego procesu stabilizacji odczynnikiem Fentona wynosił tylko 6,6 doby. Przy wspomaganie procesu stabilizacji nadtlenkiem wodoru czas połowkowy zwiększał się do 11 doby, natomiast bez wspomaganie reagentami proces stabilizacji wymagał blisko 14 doby dla osiągnięcia tego samego efektu. Minimalny czas stabilizacji t_{40} dla komory KS_{Fenton} wynosił 4,9 doby, natomiast dla komór $KS_{H_2O_2}$ i KP zwiększał się odpowiednio do 8,1 i 10 doby. Tak więc wspomaganie procesu stabilizacji odczynnikiem Fentona skracało wymagany minimalny czas stabilizacji t_{40} o połowę w stosunku do klasycznej stabilizacji tlenowej.

Tabela 6.8

Czas połowkowy t_{50} i minimalny czas stabilizacji t_{40} dla zmian s.m.o. w poszczególnych komorach stabilizacji

	KP	KS _{H₂O₂}	KS _{Fenton} (1–6 doba)
t_{50} [doba]	13,6	11,0	6,6
t_{40} [doba]	10,0	8,1	4,9

Zmiany stężenia suchej masy ogólnej (s.m.)

Stężenie suchej masy ogólnej (s.m.) osadów zmniejszało się sukcesywnie wraz z postępującym ubytkiem masy organicznej. Wyjątek stanowił proces stabilizacji wspomagany odczynnikiem Fentona, gdzie sucha masa ogólna osadu zwiększała się w okresie od 1 do 6 doby. Działo się tak, ponieważ w wyniku stosowania odczynnika Fentona, w miarę dodawania reagentów powstawała dodatkowo zawiesina typu chemicznego, a szybkość obniżania się wartości stężenia suchej masy organicznej w osadzie była mniejsza od szybkości przyrostu masy osadu chemicznego powstającego w wyniku wprowadzania związków żelaza. Po zaprzestaniu dawkowania odczynnika Fentona stężenie s.m. w komorze KS_{Fenton} również zaczęło się obniżać. Podobny przebieg zmian stężenia suchej masy ogólnej (s.m.) w procesie stabilizacji wspomaganym odczynnikiem Fentona obserwowano w trakcie badań z zastosowaniem reaktorów okresowych (rozdz. 6.5.1).

Spośród wyznaczonych stałych szybkości reakcji k dla zmian stężenia suchej masy ogólnej (s.m.), największą wartość ($0,083 \text{ d}^{-1}$) miała stała k_{Fenton} dla procesu stabilizacji wspomaganego odczynnikiem Fentona (tab. 6.9). Wartość stałej k_{Fenton} została wyznaczona dla okresu (7–12 doba), kiedy zaprzestano wprowadzania odczynnika Fentona, gdyż wcześniej (1–6 doba) stężenie suchej masy ogólnej zwiększało się w wyniku dawkowania soli żelaza(II). Wartości stałych $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ i k_{KP} wynosiły odpowiednio $0,043 \text{ d}^{-1}$ i $0,036 \text{ d}^{-1}$.

Tabela 6.9

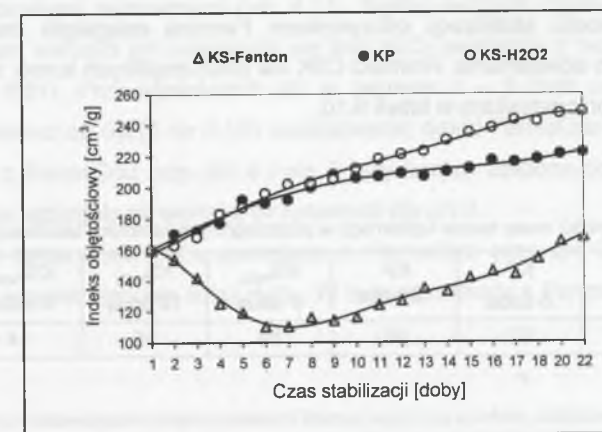
Wartości stałej szybkości reakcji k dla zmian s.m. w poszczególnych komorach stabilizacji

	KP	KS _{H₂O₂}	KS _{Fenton} (7–12 doba)
k [doba ⁻¹]	0,036	0,043	0,083
wsp. korelacji R^2	0,948	0,956	0,971

Zmiany indeksu objętościowego osadu (IO)

Zarówno w komorze stabilizacji KS_{H₂O₂}, jak i w komorze porównawczej KP od początku obserwowano pogarszanie się właściwości sedymentacyjnych osadu, a indeks objętościowy osadu IO wykazywał ciągły, niemal jednostajny wzrost wartości podczas całego okresu badań (rys. 6.60). Najszybszy wzrost wartości indeksu IO następował w okresie od 1 do 9 doby. W tym okresie zmiany wartości indeksu IO w komorach KS_{H₂O₂} i KP były bardzo podobne. Od 10 doby badań indeks IO w komorze KS_{H₂O₂} zaczął się charakteryzować wyższymi wartościami w porównaniu z osadem z komory KP. W ostatnim dniu stabilizacji wartości indeksu IO w komorach KS_{H₂O₂} i KP wynosiły odpowiednio 248 i $222 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Natomiast powstająca podczas stosowania odczynnika Fentona zawiesina mineralna polepszała znacząco efekty sedymentacji osadu, a co za tym idzie - również jego indeks objętościowy w komorze KS_{Fenton}. W okresie od 1 do 6 doby wartość indeksu osadu IO zmniejszyła się od 160 do $110 \text{ cm}^3/\text{g}$ (rys. 6.60). Po zakończeniu dawkowania soli żelaza(II) i wprowadzaniu w następnych dniach samego nadtlenu wodoru zaobserwowano początkowo niewielki, a następnie niemal jednostajny wzrost wartości tego parametru do $168 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Rys. 6.60. Zmiany indeksu objętościowego osadu w KS_{H₂O₂}, KS_{Fenton} i KPFig. 6.60. Changes of sludge volume index in KS_{H₂O₂}, KS_{Fenton} and KP

Zmiany uwodnienia osadów

Uwodnienie osadu nadmiernego wykorzystanego do badań kształtowało się w zakresie 99,1 – 99,5%. W komorze porównawczej KP i komorze stabilizacji $KS_{H_2O_2}$ nie zaobserwowano w trakcie badań istotnych zmian uwodnienia. Natomiast zastosowanie odczynnika Fentona w komorze stabilizacji KS_{Fenton} zmniejszało uwodnienie osadu do poziomu 98,7 – 98,8%. Spowodowane to było udziałem osadu chemicznego w całej masie osadu w wyniku tworzenia się wodorotlenku żelaza(III).

Zmiany czasu ssania kapilarnego (CSK)

W komorze porównawczej KP wartość CSK zwiększała się sukcesywnie w miarę trwania procesu stabilizacji od 52 do 66 sekund w 12 dobie badań. Tak więc klasyczna stabilizacja tlenowa pogarszała zdolności osadu do odwadniania. W komorze $KS_{H_2O_2}$ wartości tego parametru utrzymywały się na względnie stałym poziomie z niewielką tendencją do wzrostu. Natomiast w komorze KS_{Fenton} odnotowano znaczną poprawę zdolności do odwadniania osadu. Wartość CSK w okresie od 1 do 6 doby stosowania odczynnika Fentona zmniejszała się szybko od 52 do 14 sekund. Dawkowanie samego nadtlenu wodoru w kolejnych dniach spowodowało wzrost wartości CSK do 19 sekund w 12 dobie badań, ale w sumie przy wspomaganie procesu stabilizacji odczynnikiem Fentona osiągnięto znaczną poprawę zdolności osadu do odwadniania. Wartości CSK dla poszczególnych komór stabilizacji po 6 i 12 dobie procesu przedstawiono w tabeli 6.10.

Tabela 6.10

Wartości czasu ssania kapilarnego w poszczególnych komorach stabilizacji

	Osad surowy	KP 6 doba	KP 12 doba	$KS_{H_2O_2}$ 6 doba	$KS_{H_2O_2}$ 12 doba	KS_{Fenton} 6 doba	KS_{Fenton} 12 doba
CSK [s]	52	57	66	54	55	14	19

6.6. MODYFIKACJA ODCZYNNIKA FENTONA Z WYKORZYSTANIEM ALTERNATYWNEGO ŹRÓDŁA H_2O_2

W badaniach, których wyniki zaprezentowano poniżej, analizowano warunki, w jakich uwalnia się nadtlenek wodoru z PermeOxu i powstające w tych warunkach ilości H_2O_2 , najbardziej korzystną kolejność dawkowania reagentów oraz efektywność zaproponowanej modyfikacji odczynnika Fentona w obniżaniu wartości ChZT i toksyczności ścieków zawierających barwnik Acid Red 18.

6.6.1. Zależność między stężeniem PermeOxu a ilością uwalnianego H_2O_2

W celu ustalenia zależności między stężeniem PermeOxu a ilością uwalnianego H_2O_2 różne dawki PermeOxu w zakresie 100 – 500 mg/dm^3 były rozpuszczane w destylowanej wodzie w reaktorach o pojemności 2 dm^3 z możliwością ciągłego mieszania za pomocą mieszadeł magnetycznych. Następnie roztwór zakwaszono za pomocą H_2SO_4 do pH 1. Po pięciu minutach pobierano próbki roztworu i analizowano stężenie H_2O_2 . Eksperymenty były powtarzane przy kolejnych wartościach pH: 2; 2,5; 3; 4; 5.

We wszystkich przypadkach wzrost dawki PermeOxu powodował zwiększenie ilości uwalnianego H_2O_2 (rys. 6.61). Zaobserwowano bardzo wysoką korelację liniową ($R^2 > 0,99$) pomiędzy analizowanymi parametrami (tab. 6.11). Bardzo ważnym czynnikiem był odczyn. Wraz z obniżaniem wartości pH zwiększała się ilość H_2O_2 uwalniana z tych samych dawek PermeOxu (rys. 6.61). Przy wartościach pH w zakresie 1 – 5 ilość uwalnianego H_2O_2 stanowiła odpowiednio od 0,270 do 0,181 zastosowanej dawki PermeOxu (tab. 6.11). Ilości H_2O_2 uwalniane z PermeOxu przy pH 4 i pH 5 były bardzo zbliżone do siebie i tylko w niewielkim stopniu odbiegały od wartości otrzymanych dla pH 3.

Analizowano także ilości H_2O_2 uwalniane z PermeOxu przy pH 7. Wyniki analizy wykazały jednak jedynie śladowe ilości H_2O_2 . W tych warunkach z PermeOxu uwalniał się głównie tlen.

Tabela 6.11

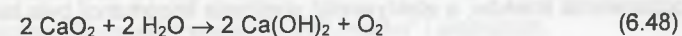
Zależności matematyczne między dawkami PermeOxu (P-ox) a ilością uwalnianego H_2O_2

pH 1	pH 2	pH 2,5	pH 3	pH 4	pH 5
$H_2O_2 = 0,27 P\text{-ox}$	$H_2O_2 = 0,238 P\text{-ox}$	$H_2O_2 = 0,221 P\text{-ox}$	$H_2O_2 = 0,193 P\text{-ox}$	$H_2O_2 = 0,184 P\text{-ox}$	$H_2O_2 = 0,181 P\text{-ox}$
$R^2 = 0,999$	$R^2 = 0,999$	$R^2 = 0,999$	$R^2 = 0,996$	$R^2 = 0,978$	$R^2 = 0,992$

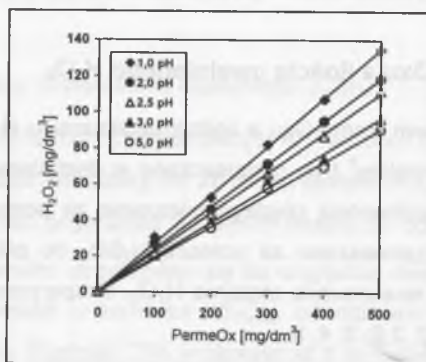
Reakcję uwalniania H_2O_2 z CaO_2 w środowisku kwaśnym można zapisać jako:



Natomiast w środowisku obojętnym reakcja (6.47) przebiega z wydzielaniem tlenu:

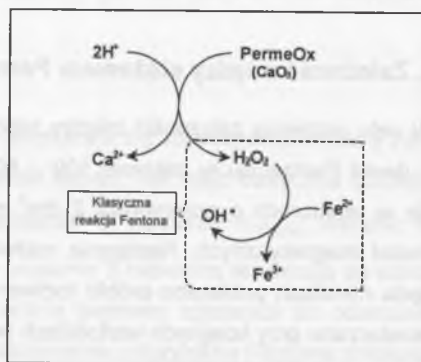


Uzyskane wyniki potwierdzają słuszność tezy, że PermeOx może być wykorzystany w modyfikacji odczynnika Fentona jako alternatywne źródło H_2O_2 . Proces utleniania odczynnikiem Fentona z wykorzystaniem PermeOxu zachodzi początkowo zgodnie z reakcją (6.47) uwalniając H_2O_2 do środowiska reakcji, a następnie według klasycznej reakcji Fentona (rys. 6.62). Obserwowana prawidłowość, że w miarę obniżania odczynu z PermeOxu uwalniane są coraz większe ilości H_2O_2 , świadczy o tym, że pH reakcji powinno mieć również istotny wpływ na efektywność działania zmodyfikowanego odczynnika Fentona.



Rys. 6.61. Wpływ początkowej dawki PermeOxu na stężenie H_2O_2

Fig. 6.61. Effect of PermeOx initial dose on H_2O_2 concentration



Rys. 6.62. Schemat ideowy modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem PermeOxu

Fig. 6.62. A schematic diagram of modification of the Fenton reagent using PermeOx

6.6.2. Kolejność dawkowania reagentów

Generalnie klasyczna procedura stosowania odczynnika Fentona składa się z czterech faz: zakwaszania środowiska reakcji, dawkowania związków żelaza, dawkowania nadtlenu wodoru oraz końcowej neutralizacji. Jednak przy zastosowaniu PermeOxu istnieje realne niebezpieczeństwo, że jego dodanie po wcześniejszym zakwaszeniu środowiska reakcji może spowodować istotny wzrost odczynu (w wyniku powstawania wodorotlenku wapnia) i w konsekwencji znaczne pogorszenie efektywności działania odczynnika Fentona. Dlatego konieczne było zbadanie, czy kolejność dawkowania reagentów ma w tym przypadku istotne znaczenie dla efektywności degradacji zanieczyszczeń.

Rezultaty zebrane w tabeli 6.12 pokazują, że kolejność dawkowania reagentów w istotny sposób wpływała na efekty odbarwienia badanych ścieków. Najlepszą efektywność obniżenia absorbancji (99,8%) osiągnięto, kiedy zakwaszanie ścieków do założonego pH następowało po wcześniejszym zadawkowaniu PermeOxu. Również tylko w tym przypadku nastąpiło wizualne odbarwienie ścieków. W pozostałych przypadkach, kiedy PermeOx dodawano po uprzednim zakwaszeniu środowiska reakcji, nie zaobserwowano wizualnego odbarwienia ścieków, a efektywność obniżenia absorbancji była bardzo mała (9,7% i 10,2%).

Tabela 6.12

Wpływ kolejności dawkowania reagentów na efekt odbarwienia ścieków zawierających barwnik Acid Red 18

Warunki reakcji	Dawka PermeOxu = 300 mg/dm ³ , Fe ²⁺ / PermeOx = 0,33; czas reakcji 15 min		
Kolejność dawkowania reagentów	- zakwaszanie do pH 3 - dawkowanie FeSO ₄ - dawkowanie PermeOxu	- zakwaszanie do pH 3 - dawkowanie PermeOxu - dawkowanie FeSO ₄	- dawkowanie PermeOxu - zakwaszanie do pH 3 - dawkowanie FeSO ₄
Efekt odbarwienia: - wizualny - absorbancja przy 510 nm	brak odbarwienia (10,2% usunięcia barwy)	brak odbarwienia (9,7 % usunięcia barwy)	całkowite odbarwienie (99,8% usunięcia barwy)

Wobec powyższego, kolejność dawkowania reagentów przy stosowaniu modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem PermeOxu powinna być następująca:

- dawkowanie PermeOxu do ścieków,
 - zakwaszanie środowiska reakcji,
 - dawkowanie związków żelaza,
- oraz po odpowiednim czasie reakcji
- końcowa neutralizacja.

6.6.3. Parametry stosowania zmodyfikowanego odczynnika Fentona

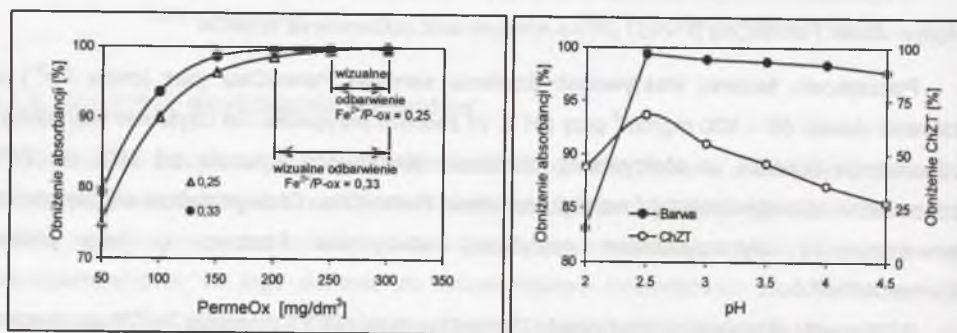
Wpływ dawki PermeOxu (P-ox) i pH na efektywność odbarwienia ścieków

Początkowo badano efektywność działania samego PermeOxu (bez jonów Fe²⁺) w zakresie dawek 50 – 500 mg/dm³ przy pH 3. W żadnym przypadku nie uzyskano wizualnego odbarwienia ścieków, a efektywność obniżenia absorbancji wynosiła od 10% do 23% odpowiednio dla najmniejszej i największej dawki PermeOxu. Dlatego dalsze eksperymenty prowadzono z wykorzystaniem modyfikacji odczynnika Fentona, tj. jako proces PermeOx/Fe²⁺.

W tym celu stosowano różne dawki PermeOxu przy pH 3 i stosunku Fe²⁺/P-ox równym 0,25 i 0,33, co odpowiadało odpowiednio 25% i 33% wagowego udziału jonów Fe²⁺. W miarę zwiększania dawek PermeOxu w zakresie 50 – 300 mg/dm³ w obydwu przypadkach obserwowano szybkie polepszenie efektów odbarwienia wyrażone zmniejszeniem absorbancji przy λ 510 nm (rys. 6.63). Przy stosunku Fe²⁺/P-ox równym 0,33 usunięcie barwy zwiększało się od 79,3% przy 50 mg P-ox/dm³ do 99,9% przy 300 mg P-ox/dm³. Wizualne odbarwienie uzyskano dla dawek PermeOxu 200 mg/dm³ i większych. Przy 150 mg P-ox/dm³ efekt odbarwienia był wysoki, ale w ściekach oczyszczonych obserwowano jeszcze lekko żółte zabarwienie. Natomiast przy stosunku Fe²⁺/P-ox równym 0,25 usunięcie barwy zwiększało się od 75,0% przy 50 mg P-ox/dm³ do 99,6% przy 300 mg P-ox/dm³. Wizualne odbarwienie uzyskano dla dawek PermeOxu 250 mg/dm³ i większych.

W celu ustalenia wpływu pH na efektywność obniżania barwy oraz wartości ChZT w ściekach, przeprowadzono kolejne eksperymenty w zakresie pH 2 – 4,5 przy dawce PermeOxu 150 mg/dm³ ($Fe^{2+}/P\text{-ox}$ równe 0,33), przy której efekt odbarwienia był stosunkowo dobry, ale nie następowało jeszcze całkowite wizualne usunięcie barwy. Wraz z obniżaniem pH w zakresie 2,5 – 4,5 następowało zwiększenie efektywności obniżenia barwy i wartości ChZT (rys. 6.64). W obydwu przypadkach najlepszy rezultat uzyskano przy pH 2,5 (zmniejszenie absorbancji o 99,4% oraz ChZT o 68,5%). Jednak nawet przy pH 2,5 dawka 150 mg P-ox/dm³ była zbyt mała dla uzyskania całkowitego wizualnego odbarwienia ścieków. Kiedy obniżono odczyn do pH 2, zaobserwowano gwałtowne pogorszenie efektów odbarwienia oraz znaczne zmniejszenie efektów obniżenia wartości ChZT. Podobne spostrzeżenia przy zastosowaniu klasycznego odczynnika Fentona do degradacji glikolu etylenowego przy pH 2,8 były przedstawione przez McGinnis i in. [118]. Zjawisko to można wytłumaczyć tym, iż przy braku substratów organicznych i znacznym nadmiarze jonów H⁺ mogą one pełnić rolę zmiataaczy rodników OH[•] zgodnie z reakcją (3.17).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że podczas stosowania modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem PermeOxu początkowe pH podobnie jak w przypadku klasycznego odczynnika Fentona ma istotny wpływ na efekty odbarwienia oraz obniżania wartości ChZT ścieków.



Rys. 6.63. Wpływ dawki PermeOxu na efektywność odbarwienia ścieków ($Fe^{2+}/P\text{-ox}$ = 0,25 i 0,33; pH 3; czas 15 min)

Fig. 6.63. Effect of PermeOx dosage on the decolorization efficiency of wastewater ($Fe^{2+}/P\text{-ox}$ = 0,25 and 0,33; pH 3; time 15 min)

Rys. 6.64. Wpływ pH na efektywność obniżania barwy i ChZT (150 mg P-ox /dm³; $Fe^{2+}/P\text{-ox}$ = 0,33; czas 15 min)

Fig. 6.64. Effect of pH on the color and COD removal efficiency (150 mg P-ox/dm³; $Fe^{2+}/P\text{-ox}$ = 0,33; time 15 min)

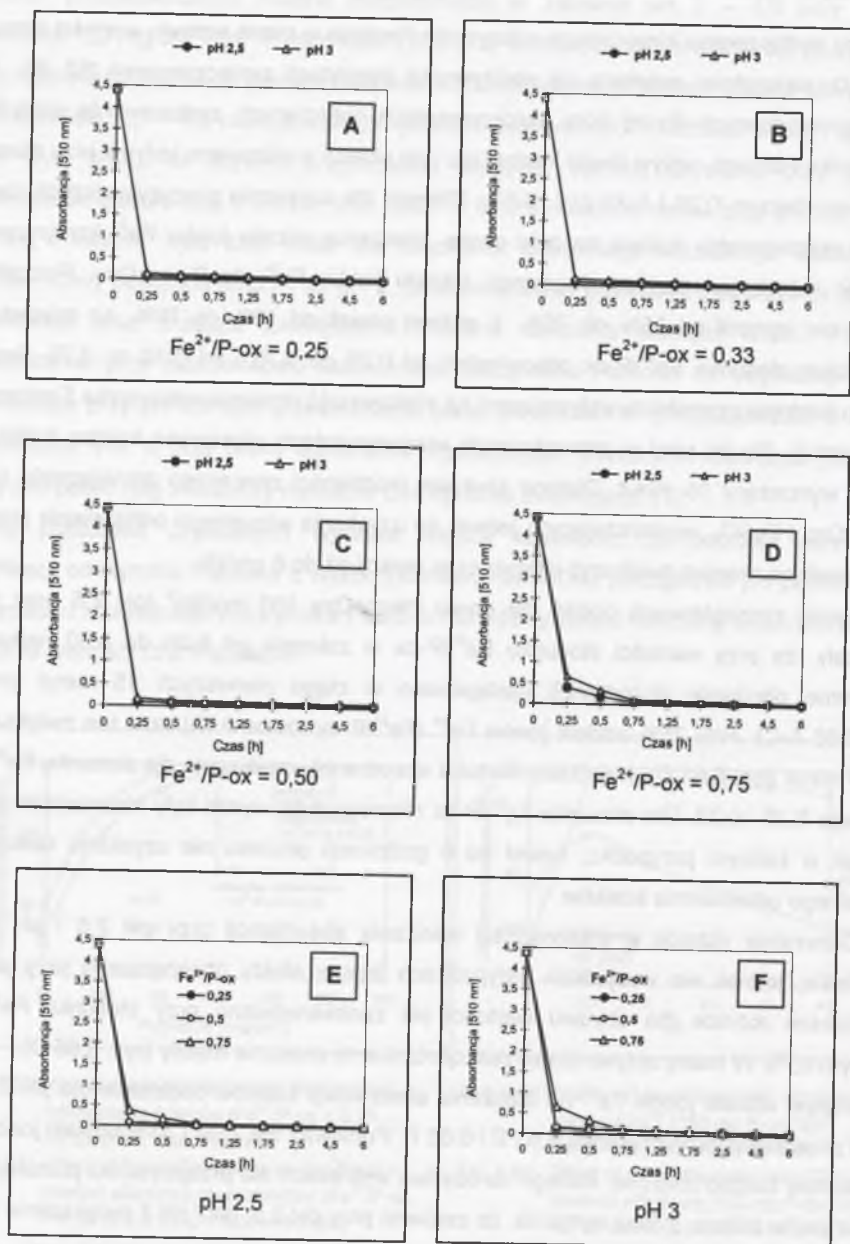
Wpływ stosunku $Fe^{2+}/PermeOx$ na efektywność odbarwienia ścieków

Przy zastosowaniu klasycznego odczynnika Fentona w miarę wzrostu wartości stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 najczęściej zwiększa się efektywność degradacji zanieczyszczeń [52, 85, 109]. W przeprowadzonych do tej pory eksperymentach dotyczących zastosowania modyfikacji odczynnika Fentona, wpływ dawki PermeOxu i pH reakcji analizowano jedynie przy stosunku $Fe^{2+}/P\text{-ox}$ równym 0,25 i 0,33 (rys. 6.63). Dlatego dla uzyskania precyzyjniejszych danych dalsze eksperymenty mające na celu ocenę znaczenia udziału jonów Fe^{2+} kontynuowano stosując rozszerzony zakres wagowego udziału jonów Fe^{2+} do PermeOxu. Początkowo zakres ten wynosił od 25% do 75%, a później nawet od 10% do 75%, co odpowiadało wartościom stosunku $Fe^{2+}/P\text{-ox}$ odpowiednio od 0,25 do 0,75 i od 0,10 do 0,75. Jeszcze jednym istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność działania odczynnika Fentona jest czas reakcji. Do tej pory w prowadzonych eksperymentach stosowano bardzo krótki czas reakcji wynoszący 15 minut. Dlatego szukając możliwości znacznego zmniejszenia dawek PermeOxu i $FeSO_4$, wystarczających jednak do uzyskania wizualnego odbarwienia ścieków, postanowiono również zwiększyć istotnie czas reakcji aż do 6 godzin.

Wyniki szczegółowych badań dla dawki PermeOxu 150 mg/dm³ (pH 2,5 oraz pH 3) wykazały, że przy wartości stosunku $Fe^{2+}/P\text{-ox}$ w zakresie od 0,25 do 0,50 najbardziej efektywne obniżanie absorbancji następowało w ciągu pierwszych 15 minut procesu (rys. 6.65 A-C). Przy 75% udziale jonów Fe^{2+} ($Fe^{2+}/P\text{-ox}$ równe 0,75) czas ten zwiększał się do 45 minut (rys. 6.65 D). Najniższe wartości absorbancji uzyskiwano dla stosunku $Fe^{2+}/P\text{-ox}$ równego 0,25 i 0,33. Dla stosunku $Fe^{2+}/P\text{-ox}$ równego 0,50 wyniki były nieznacznie gorsze. Jednak w żadnym przypadku, nawet po 6 godzinach procesu nie uzyskano całkowitego wizualnego odbarwienia ścieków.

Generalnie różnice w efektywności obniżania absorbancji przy pH 2,5 i pH 3 były niewielkie, jednak we wszystkich przypadkach lepsze efekty obserwowano przy pH 2,5. Największe różnice dla obydwu wartości pH zaobserwowano przy stosunku $Fe^{2+}/P\text{-ox}$ równym 0,75. W miarę upływu czasu reakcji różnice te znacznie malały (rys. 6.65 D).

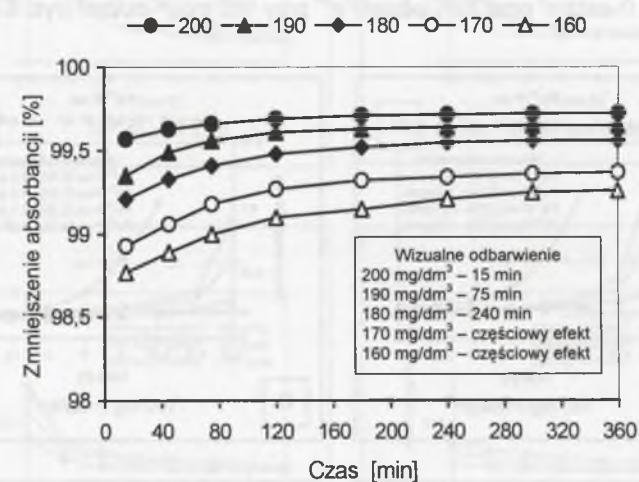
Wpływ udziału jonów Fe^{2+} na obniżenie absorbancji ścieków oddzielnie dla pH 2,5 oraz pH 3 przedstawiono na rysunku 6.65 E i 6.65 F. Ponieważ dla 25% i 33% udziału jonów Fe^{2+} wyniki były bardzo zbliżone, dlatego na obydwu wykresach dla przejrzystości pominięto 33% udział jonów żelaza. Widać wyraźnie, że zarówno przy pH 2,5, jak i pH 3 zwiększenie udziału jonów Fe^{2+} do 75% powodowało zmniejszenie efektów obniżenia absorbancji. Jest to szczególnie widoczne w ciągu pierwszych 45 minut procesu.



Rys. 6.65 A-F. Wpływ dawki PermeOxu, stosunku $Fe^{2+}/P-ox$ i pH na efekty odbarwienia ścieków (150 mg P-ox/dm³; pH 2,5 i pH 3; $Fe^{2+}/P-ox = 0,25 - 0,75$)

Fig. 6.65 A-F. Effect of PermeOx dosage, $Fe^{2+}/P-ox$ ratio and pH on the decolorization efficiency of wastewater (150 mg P-ox/dm³; pH 2,5 and pH 3; $Fe^{2+}/P-ox = 0,25 - 0,75$)

Ponieważ dla zastosowanej dawki PermeOxu 150 mg/dm³ nawet przy czasie reakcji 6 godzin nie uzyskano całkowitego wizualnego odbarwienia ścieków, dlatego przeprowadzono dalsze badania dla zakresu 160 – 200 mg P-ox/dm³ przy 33% udziale jonów Fe^{2+} i pH 2,5. W tych warunkach udało się uzyskać całkowite odbarwienie ścieków dla trzech różnych dawek PermeOxu, przy czym istotną rolę odgrywał czas reakcji (rys. 6.66). Przy dawce 200 mg P-ox/dm³ odbarwienie następowało po 15 minutach, przy 190 mg P-ox/dm³ po 75 minutach, a przy 180 mg P-ox/dm³ dopiero po 240 minutach. Podobnie jak dla dawki 150 mg P-ox/dm³ największe obniżenie absorbancji we wszystkich przypadkach następowało w ciągu pierwszych 15 minut. Im większa była zastosowana dawka PermeOxu, tym w krótszym czasie następowało stabilizowanie się wartości absorbancji. Dawki 160 i 170 mg P-ox/dm³ nie spowodowały całkowitego odbarwienia ścieków nawet po 6 godzinach reakcji.

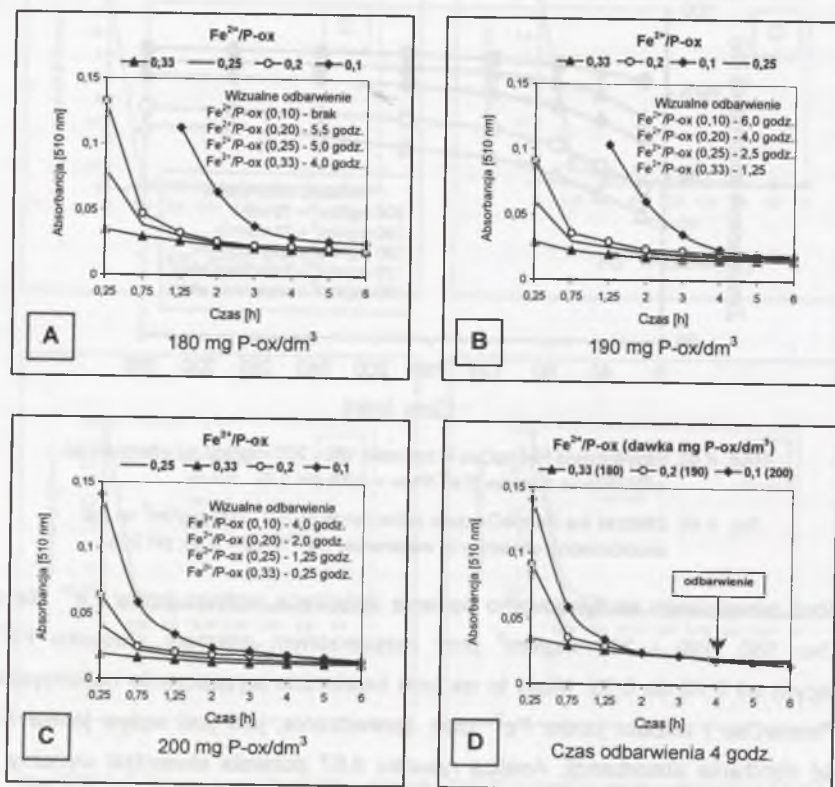


Rys. 6.66. Wpływ dawki PermeOxu w zakresie 160 - 200 mg/dm³ na efektywność odbarwienia ścieków ($Fe^{2+}/P-ox = 0,33$; pH 2,5)

Fig. 6.66. Effect of the PermeOx dose in the range of 160 - 200 mg/dm³ on the decolorization efficiency of wastewater ($Fe^{2+}/P-ox = 0,33$; pH 2,5)

Wobec powyższego kontynuowano badania dotyczące wpływu jonów Fe^{2+} dla dawek PermeOxu 180, 190 i 200 mg/dm³ przy rozszerzonym zakresie stosunku $Fe^{2+}/P-ox$ wynoszącym od 0,10 do 0,33. Miało to na celu ostateczne wyznaczenie najkorzystniejszej dawki PermeOxu i udziału jonów Fe^{2+} oraz sprawdzenie, jaki jest wpływ jonów Fe^{2+} na szybkość obniżania absorbancji. Analiza rysunku 6.67 pozwala stwierdzić wyraźny wpływ dawki PermeOxu oraz stosunku $Fe^{2+}/P-ox$ na efekty odbarwienia, szczególnie w początkowym okresie stosowania odczynnika Fentona. Podczas pierwszych 15 minut dla tych samych dawek PermeOxu zdecydowanie najlepsze efekty obniżenia absorbancji widać przy 33% udziale jonów Fe^{2+} . W miarę upływu czasu reakcji różnice w efektach odbarwienia

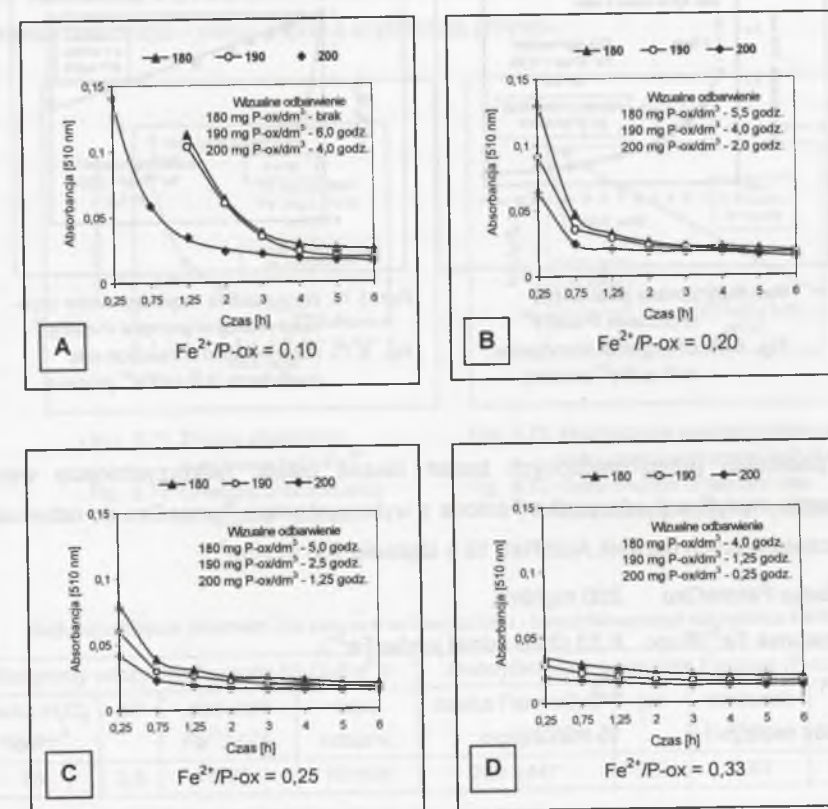
zaczynały się zmniejszać, przy czym najszybciej następowało to dla największej dawki, tj. 200 mg P-ox/dm³, a najwolniej dla najmniejszej dawki, tj. 180 mg P-ox/dm³ (rys. 6.67 A-C). Zastosowanie dawki 180 mg P-ox/dm³ przy 10% udziale jonów Fe²⁺ nie doprowadziło do całkowitego wizualnego odbarwienia ścieków nawet po 6 godzinach procesu (rys. 6.67 A). Widać też wyraźną różnicę w czasach, po których następowało całkowite wizualne odbarwienie ścieków. Jedynie przy dawce 200 mg P-ox/dm³ i 33% udziale jonów Fe²⁺ uzyskano całkowite odbarwienie po 15 minutach. W miarę zmniejszania udziału jonów Fe²⁺ dla tej dawki następowało wydłużenie czasu niezbędnego dla całkowitego odbarwienia aż do 4 godzin dla stosunku Fe²⁺/P-ox równego 0,10 (rys. 6.67 C). Wpływ jonów Fe²⁺ na efekty odbarwienia widać też analizując dla różnych dawek PermeOxu te same czasy, przy których uzyskano wizualne odbarwienie. Przykładowo, dla wizualnego odbarwienia w ciągu 4 godzin wymagany był 10% udział jonów Fe²⁺ przy dawce 200 mg P-ox/dm³, 20% udział Fe²⁺ przy 190 mg P-ox/dm³ oraz 33% udział Fe²⁺ przy 180 mg P-ox/dm³ (rys. 6.67 D).



Rys. 6.67 A-D. Wpływ stosunku Fe²⁺/P-ox na efekty odbarwienia ścieków dla dawek PermeOxu w zakresie 180 - 200 mg/dm³ (pH 2,5; Fe²⁺/P-ox = 0,10 - 0,33)

Fig. 6.67 A-D. Effect of Fe²⁺/P-ox ratio on the decolorization efficiency of wastewater at PermeOx dosage in the range of 180 - 200 mg/dm³ (pH 2,5; Fe²⁺/P-ox = 0,10 - 0,33)

Wpływ dawki PermeOxu jeszcze lepiej obrazuje rysunek 6.68. Przedstawia on te same dane co rysunek 6.67, jednak rezultaty zgrupowano tak, że fragmenty (A-D) pokazują wpływ poszczególnych dawek PermeOxu na obniżenie absorbancji przy tym samym udziale jonów Fe²⁺. Analiza wyników przedstawionych na rysunku 6.67 i 6.68 prowadzi do wniosku, że dla osiągnięcia efektu odbarwienia główne znaczenie ma dawka PermeOxu. Natomiast udział jonów Fe²⁺ ma większe znaczenie dla kinetyki procesu.

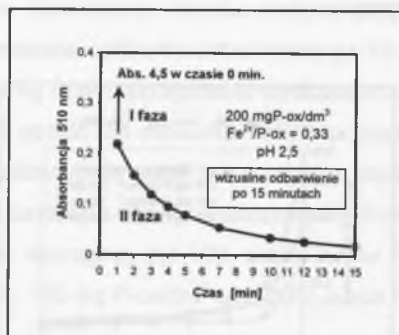


Rys. 6.68 A-D. Wpływ dawek PermeOxu w zakresie 180 - 200 mg/dm³ na efekty odbarwienia ścieków przy różnym stosunku Fe²⁺/P-ox (pH 2,5; Fe²⁺/P-ox = 0,10 - 0,33)

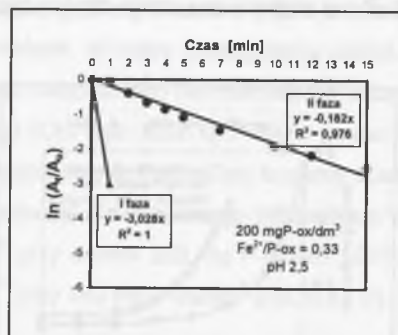
Fig. 6.68 A-D. Effect of PermeOx dosage in the range of 180 - 200 mg/dm³ on the decolorization efficiency of wastewater at different Fe²⁺/P-ox ratios (pH 2,5; Fe²⁺/P-ox = 0,10 - 0,33)

Ponieważ do tej pory najkrótszy czas, po którym analizowano efekty odbarwienia, wynosił 15 minut, dlatego przeprowadzono badania kinetyki zmian absorbancji dla wcześniej ustalonych warunków reakcji. Jak wynika z rysunku 6.69, czas 15 minut był najkrótszym czasem, po którym następowało wizualne odbarwienie ścieków. W przebiegu kinetyki zmian absorbancji wyróżnić można dwie fazy: pierwszą charakteryzującą się bardzo szybką zmianą

absorbancji w ciągu 1 minuty i drugą fazę powolniejszych zmian absorbancji. Dlatego wyznaczono dwie stałe szybkości reakcji pierwszego rzędu dla pierwszej i drugiej fazy kinetyki (rys. 6.70), których wartości wyniosły odpowiednio $k_1 = 3,028 \text{ min}^{-1}$ oraz $k_2 = 0,182 \text{ min}^{-1}$.



Rys. 6.69. Zmiany absorbancji w procesie P-ox/Fe²⁺
Fig. 6.69. Changes of absorbance in P-ox/Fe²⁺ process



Rys. 6.70. Wyznaczenie współczynników szybkości reakcji w procesie P-ox/Fe²⁺
Fig. 6.70. Determination of reaction rate coefficients in P-ox/Fe²⁺ process

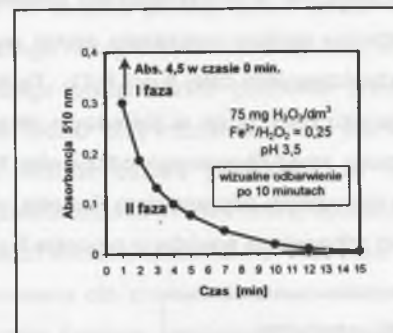
Na podstawie przeprowadzonych badań można ustalić najkorzystniejsze warunki zastosowania modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem PermeOxu do odbarwienia ścieków zawierających barwnik Acid Red 18 o stężeniu 100 mg/dm³:

- dawka PermeOxu 200 mg/dm³,
- stosunek Fe²⁺/P-ox 0,33 (33% udział jonów Fe²⁺),
- pH 2,5
- czas reakcji 15 minut.

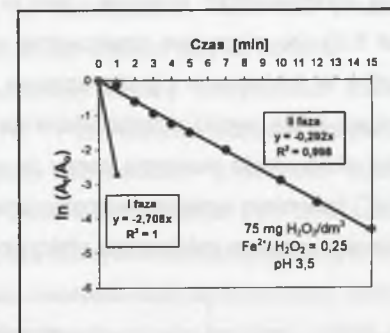
6.6.4. Porównanie efektów stosowania zmodyfikowanego i klasycznego odczynnika Fentona

W celach porównawczych przeprowadzono także eksperymenty przy wykorzystaniu klasycznego (H₂O₂/Fe²⁺) odczynnika Fentona. Klasyczny odczynnik Fentona okazał się także bardzo skuteczny w odbarwianiu ścieków zawierających barwnik Acid Red 18. Czas reakcji niezbędny do wizualnego odbarwienia ścieków był krótszy w porównaniu z czasem reakcji dla zmodyfikowanego odczynnika Fentona i wynosił 10 minut (rys. 6.71). Najkorzystniejszy pH było wyższe od wyznaczonego dla reakcji z PermeOxem, natomiast udział jonów Fe²⁺ mniejszy (tab. 6.13).

Przebieg kinetyki zmian absorbancji był podobny jak dla zmodyfikowanego odczynnika Fentona. Można było wyróżnić także dwie fazy kinetyki zmian absorbancji: pierwszą charakteryzującą się bardzo szybką zmianą absorbancji w ciągu 1 minuty i drugą fazę powolniejszych zmian absorbancji (rys. 6.72). Wyznaczone stałe szybkości reakcji dla pierwszej i drugiej fazy kinetyki wyniosły odpowiednio $k_1 = 2,708 \text{ min}^{-1}$ oraz $k_2 = 0,292 \text{ min}^{-1}$. Pierwsza faza procesu odbarwienia charakteryzowała się więc nieco mniejszą szybkością zmian absorbancji w porównaniu z zastosowaniem zmodyfikowanego odczynnika Fentona, natomiast faza druga – nieco większą szybkością procesu.



Rys. 6.71. Zmiany absorbancji w procesie H₂O₂/Fe²⁺
Fig. 6.71. Changes of absorbance in H₂O₂/Fe²⁺ process



Rys. 6.72. Wyznaczenie współczynników szybkości reakcji w procesie H₂O₂/Fe²⁺
Fig. 6.72. Determination of reaction rate coefficients in H₂O₂/Fe²⁺ process

Tabela 6.13

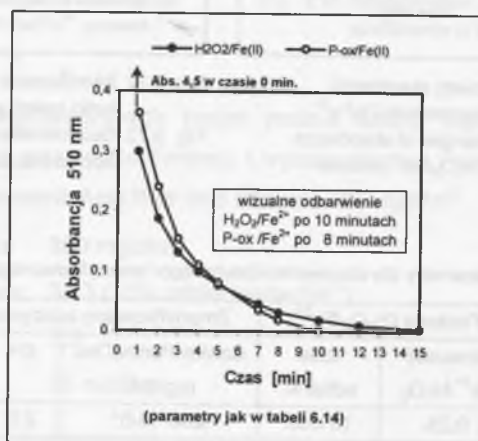
Najkorzystniejsze parametry dla stosowania klasycznego i zmodyfikowanego odczynnika Fentona

Klasyczny odczynnik Fentona (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)				Zmodyfikowany odczynnik Fentona (P-ox/Fe ²⁺)			
dawka H ₂ O ₂ mg/dm ³	pH	stosunek Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	czas odbarw.	dawka PermeOxu mg/dm ³	pH	stosunek Fe ²⁺ /P-ox	czas odbarw.
75	3,5	0,25	10 min.	200 (44)*	2,5	0,33	15 min.

* - ilość nadtlenu wodoru wydzielona z PermeOxu przy pH 2,5

Jednak najciekawsze było porównanie najkorzystniejszych dawek H₂O₂ i PermeOxu. Pod tym względem zastosowanie odczynnika Fentona z wykorzystaniem PermeOxu było bardziej efektywne od klasycznego odczynnika Fentona. Porównywalne wyniki oczyszczania ścieków uzyskano bowiem przy mniejszej ilości H₂O₂ wydzielonego z wyznaczonej najkorzystniejszej dawki PermeOxu. Najkorzystniejsza dawka H₂O₂ dla wizualnego odbarwienia ścieków przy zastosowaniu klasycznego odczynnika Fentona wynosiła 75 mg/dm³. Natomiast z wyznaczonej najkorzystniejszej dawki PermeOxu (200 mg/dm³) przy pH 2,5 wydzielają się 44 mg H₂O₂/dm³ (tab. 6.13). Dla lepszego porównania powtórzono więc proces odbarwienia ścieków z zastosowaniem zmodyfikowanego odczynnika Fentona

przy tych samych wartościach pH i stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ jak wyznaczone dla klasycznego odczynnika Fentona. Zastosowano dawkę PermeOxu 398 mg/dm^3 , gdyż z tej ilości przy pH 3,5 wydziela się $75 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. W tych warunkach wizualne odbarwienie ścieków uzyskano już po 8 minutach reakcji (rys. 6.73). Na podstawie analizy wyników zamieszczonych w tabeli 6.14 można stwierdzić, że modyfikacja odczynnika Fentona charakteryzuje się nieco większą efektywnością odbarwiania ścieków w porównaniu z klasycznym odczynnikiem Fentona. Fakt ten można tłumaczyć tym, iż nadtlenek wodoru uwalnia się z PermeOxu stopniowo, a tym samym powstające równomiernie rodniki OH^{\cdot} wykazują efektywniejsze działanie. Jest to analogiczne z wcześniejszymi obserwacjami (rozdział 6.2), że stopniowe dawkowanie nadtlenu wodoru polepszało efekty usunięcia pestycydów w porównaniu z jednorazowym zadawkowaniem całej ilości H_2O_2 . Tę hipotezę potwierdzają także wyniki przedstawione na rysunku 6.73, gdzie w pierwszym okresie (do 5 minuty) efektywność usuwania barwy za pomocą zmodyfikowanego odczynnika Fentona ($\text{P-ox}/\text{Fe}^{2+}$) była nieco mniejsza w porównaniu z klasycznym odczynnikiem Fentona, po czym obserwowano wyraźne zwiększenie efektywności odbarwiania ścieków w procesie $\text{P-ox}/\text{Fe}^{2+}$.



Rys. 6.73. Zmiany absorpcji w procesie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ i $\text{P-ox}/\text{Fe}^{2+}$
Fig. 6.73. Changes of absorbance in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{P-ox}/\text{Fe}^{2+}$ process

Tabela 6.14

Porównanie najkorzystniejszych parametrów wyznaczonych dla klasycznego i zmodyfikowanego odczynnika Fentona przy tej samej ilości utleniacza w przeliczeniu na H_2O_2

Klasyczny odczynnik Fentona ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)				Zmodyfikowany odczynnik Fentona ($\text{P-ox}/\text{Fe}^{2+}$)			
dawka H_2O_2 mg/dm^3	pH	stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	czas odbarw.	dawka PermeOxu mg/dm^3	pH	stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{P-ox}$ (**)	czas odbarw.
75	3,5	0,25	10 min.	398 (75)*	3,5	0,25	8 min.

* - ilość nadtlenu wodoru wydzielona z PermeOxu przy pH 3,5

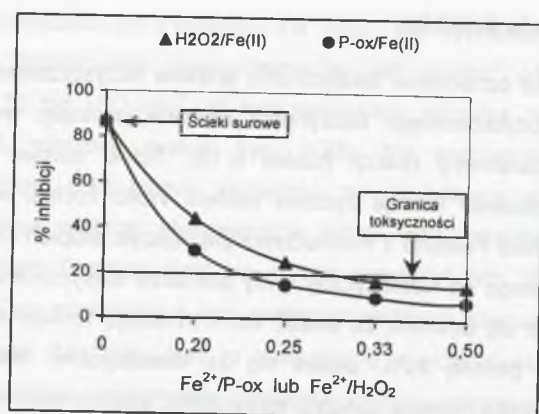
** - w przeliczeniu na $75 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ uwolnionego z PermeOxu

6.6.5. Detoksykacja ścieków

Wykonano także oznaczenia toksyczności ścieków oczyszczonych przy wykorzystaniu klasycznego i zmodyfikowanego odczynnika Fentona, stosując wyznaczone wcześniej najkorzystniejsze parametry reakcji (tabela 6.13). Ścieki surowe wykazywały wysoką toksyczność i inhibowały funkcje życiowe bakterii *Vibrio fischeri* w 87%. Zastosowanie modyfikacji odczynnika Fentona z PermeOxem zmniejszyło stopień inhibicji do 10%, a więc do poziomu uważanego za nietoksyczny. Przy pomiarze toksyczności za pomocą miernika ToxAlert® przyjmuje się bowiem, że ścieki, które inhibują funkcje życiowe bakterii *Vibrio fischeri* w stopniu poniżej 20%, uważa się za nietoksyczne. Natomiast zastosowanie klasycznego odczynnika Fentona obniżyło toksyczność ścieków jedynie do 25%.

Dlatego postanowiono ponownie przeanalizować zmiany toksyczności ścieków dla obydwu metod przy różnym udziale jonów Fe^{2+} i zachowaniu pozostałych parametrów reakcji. Wzrost udziału jonów Fe^{2+} w obydwu przypadkach powodował sukcesywne zmniejszanie stopnia inhibicji funkcji życiowych bakterii *Vibrio fischeri* (rys. 6.74). Jednak dla wszystkich wartości stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{utleniacz}$ lepsza efektywność usunięcia toksyczności była obserwowana dla zmodyfikowanego odczynnika Fentona. Przy zastosowaniu klasycznego odczynnika Fentona obniżenie toksyczności do akceptowalnego poziomu (<20% inhibicji) osiągnięto przy stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równym 0,33. Dalsze testy wykazały także, że podobny stopień obniżenia inhibicji można uzyskać przy zachowaniu stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równego 0,25, ale wymaga to czasu reakcji wynoszącego 20 minut. Tak więc wystarczający udział jonów Fe^{2+} dla odbarwienia ścieków ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równe 0,25) okazał się zbyt mały dla odpowiedniego usunięcia toksyczności przy zastosowaniu klasycznego odczynnika Fentona. Aby to osiągnąć, należało podwyższyć wartość stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ do 0,33 bądź też dwukrotnie zwiększyć czas reakcji.

Efekty oczyszczania ścieków zawierających barwnik Acid Red 18, uzyskane przy zastosowaniu najkorzystniejszych parametrów dla klasycznego i zmodyfikowanego odczynnika Fentona, zestawiono w tabeli 6.15. Chociaż generalnie uzyskano podobne efekty oczyszczania, to jednak w przypadku klasycznego odczynnika Fentona były one gorsze w porównaniu z modyfikacją wykorzystującą PermeOx jako źródło nadtlenu wodoru. Dotyczy to szczególnie mniejszej efektywności obniżenia toksyczności ścieków i konieczności zwiększenia wartości stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ lub wydłużenia czasu reakcji dla osiągnięcia akceptowalnego stopnia ich detoksykacji.



Rys. 6.74. Zmiany toksyczności w procesie P-ox/Fe²⁺ i H₂O₂/Fe²⁺
Fig. 6.74. Toxicity changes in P-ox/Fe²⁺ and H₂O₂/Fe²⁺ process

Tabela 6.15

Efekty oczyszczania ścieków przy zastosowaniu klasycznego i zmodyfikowanego odczynnika Fentona

Ścieki	Klasyczny odczynnik Fentona (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)			Zmodyfikowany odczynnik Fentona (P-ox/Fe ²⁺)		
	barwa	ChZT mg O ₂ /dm ³	toksyczność dla <i>Vibrio fischeri</i>	barwa	ChZT mg O ₂ /dm ³	toksyczność dla <i>Vibrio fischeri</i>
surowe	czerwona	94,0	87%	czerwona	94,0	87%
oczyszczone	bezbarna	27,5	25% (17%)**	bezbarna	26,0	10% (*)

* - przy wartości poniżej 20% przyjmuje się, że ścieki nie wywołują działania toksycznego
** - przy zwiększeniu stosunku Fe²⁺/H₂O₂ do 0,33 lub wydłużeniu czasu reakcji do 20 minut

6.7. MODYFIKACJE ODCZYNNIKA FENTONA Z WYKORZYSTANIEM ALTERNATYWNYCH ŹRÓDEŁ ŻELAZA

Badania modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnych źródeł żelaza były prowadzone w następujących konfiguracjach nazywanych w dalszej części procesami: H₂O₂/Fe⁰; PermeOx/Fe⁰; H₂O₂/wiórki stalowe oraz PermeOx/wiórki stalowe. Przeprowadzono także eksperymenty zastosowania modyfikacji odczynnika Fentona z wiórkami stalowymi do odbarwiania ścieków przy zastosowaniu reaktora przepływowego.

W trakcie badań analizowano wpływ dawek H₂O₂, PermeOxu, żelaza metalicznego oraz wiórków stalowych, a także pH reakcji na efekty odbarwiania ścieków zawierających barwnik Acid Red 18. Dla każdego procesu wyznaczano także szybkość odbarwiania ścieków dla ustalonych wcześniej najkorzystniejszych warunków. W układzie przepływowym dokonano także prób regeneracji wiórków stalowych jako katalizatora.

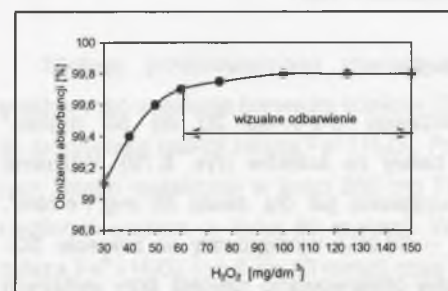
6.7.1. Proces H₂O₂/Fe⁰

Wpływ dawki H₂O₂ na efektywność odbarwiania ścieków

W celu określenia wpływu dawki H₂O₂ na efekty odbarwiania ścieków stosowano nadtlenek wodoru w zakresie stężeń od 30 do 150 mg H₂O₂/dm³ przy dawce żelaza metalicznego 1 g Fe⁰/dm³ i pH równym 3,5. Czas reakcji wynosił 15 minut. Wraz ze wzrostem dawki H₂O₂ zwiększała się efektywność obniżenia absorbancji (rys. 6.75). W zakresie dawek 30–50 mg H₂O₂/dm³ obniżenie absorbancji wynosiło od 99,1% do 99,6%. Nie uzyskano jednak wizualnego odbarwienia ścieków. Przy dawce 50 mg H₂O₂/dm³ nie występowała już specyficzna czerwona barwa, ale obserwowano jeszcze słabe, żółte zabarwienie ścieków. Zastosowanie wyższych dawek H₂O₂ od 60 do 150 mg/dm³ zwiększało efekty obniżenia absorbancji do zakresu 99,7 – 99,8%, co w efekcie spowodowało uzyskanie całkowitego wizualnego odbarwienia ścieków. Dlatego dalsze badania nad doborem najkorzystniejszego pH i ilości Fe⁰ kontynuowano dla dawki 60 mg H₂O₂/dm³.

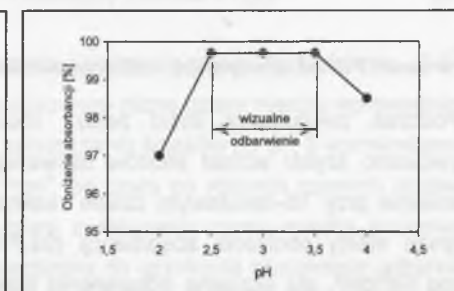
Wpływ pH na efektywność odbarwiania ścieków

W celu oszacowania wpływu pH na efekty odbarwiania ścieków przeprowadzono eksperymenty przy różnych wartościach pH od 2 do 4. Wizualne odbarwienie ścieków po 15 minutach reakcji uzyskano przy wartościach pH w zakresie 2,5 – 3,5 (rys. 6.76). Przy pH 2 nastąpiło gwałtowne pogorszenie efektów odbarwiania. Zjawisko to może być tłumaczone znanym już faktem, że przy znacznym nadmiarze jony H⁺ działają jako zmiatacze rodników. Pogorszenie efektów odbarwiania zaobserwowano również po zwiększeniu pH do 4. Pozostaje to również w zgodności z inną teorią, że w pobliżu i powyżej pH 4 następuje szybki rozkład nadtlenu wodoru na powierzchni kłaczków wodorotlenku żelaza(III), co powoduje zmniejszenie ilości powstających rodników hydroksylowych i w rezultacie obniżenie efektywności działania odczynnika Fentona [43].



Rys. 6.75. Wpływ dawki H₂O₂ na usunięcie barwy
(1 g Fe⁰/dm³; pH 3,5; czas 15 min)

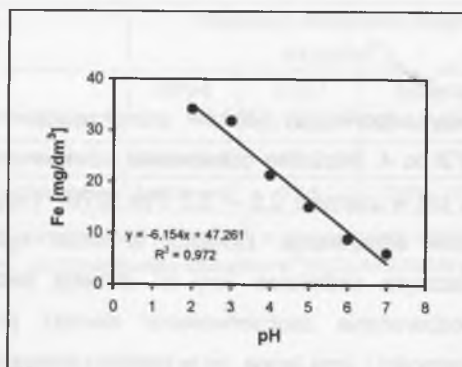
Fig. 6.75. Effect of H₂O₂ dosage on color removal
(1 g Fe⁰/dm³; pH 3,5; time 15 min)



Rys. 6.76. Wpływ pH na usunięcie barwy
(1 g Fe⁰/dm³; 60 mg H₂O₂/dm³)

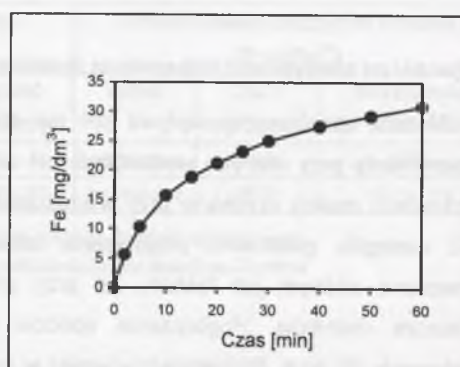
Fig. 6.76. Effect of pH on color removal
(1 g Fe⁰/dm³; 60 mg H₂O₂/dm³)

W środowisku kwaśnym żelazo metaliczne rozpuszcza się uwalniając jony Fe^{2+} do roztworu [184]. Na rysunku 6.77 przedstawiono zmiany stężenia żelaza ogólnego w wodzie destylowanej po 60 minutach rozpuszczenia żelaza metalicznego (Fe^0) przy różnym pH początkowym. W miarę jak obniżano pH od wartości 7 do 2 stężenie żelaza w roztworze zwiększało się liniowo od 6,1 do 34,2 mg/dm^3 . Przy pH 4 obserwowano lekkie, a w zakresie pH 5–7 wyraźne zmętnienie roztworu spowodowane wytrącającym się wodorotlenkiem żelaza(III). W tym zakresie pH roztwór przyjmował barwę żółtopomarańczową. Potwierdza to hipotezę związaną z rozkładem H_2O_2 na powierzchni kłaczków wodorotlenku żelaza(III) przy $pH \geq 4$. Na podstawie wyników analizy wpływu pH na efekty odbarwienia ścieków, za najkorzystniejszą uznano wartość pH 3 (rys. 6.76). Dlatego przeanalizowano również zmiany stężenia żelaza ogólnego w wodzie destylowanej w czasie 60 minut rozpuszczenia żelaza Fe^0 przy pH równym 3 (rys. 6.78). W miarę upływu czasu rozpuszczenia stężenie żelaza ogólnego zwiększało się od 5,6 mg/dm^3 po 2 minutach do 30,9 mg/dm^3 po 60 minutach.



Rys. 6.77. Wpływ początkowego pH na stężenie Fe ogólnego (1 g Fe^0/dm^3 ; czas 60 min)

Fig. 6.77. Effect of initial pH on total Fe concentration (1 g Fe^0/dm^3 ; time 60 min)



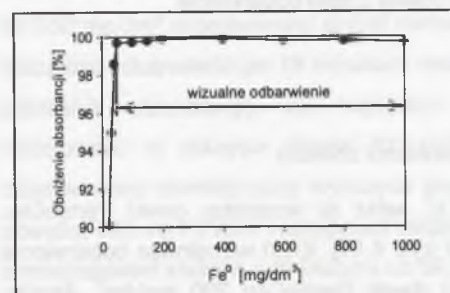
Rys. 6.78. Ilość Fe ogólnego uwalniania z Fe^0 (1 g Fe^0/dm^3 ; pH 3)

Fig. 6.78. The amount of total Fe released from Fe^0 (1 g Fe^0/dm^3 ; pH 3)

Wpływ dawki Fe^0 na efektywność odbarwienia ścieków

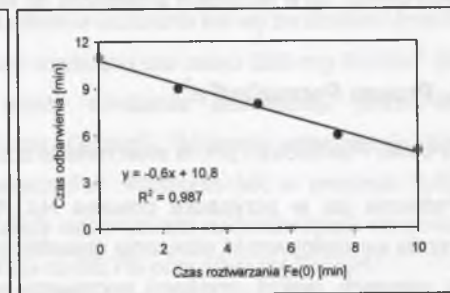
Podczas zwiększania ilości żelaza metalicznego (Fe^0) od 20 do 50 mg/dm^3 obserwowano szybki wzrost efektów usuwania barwy ze ścieków (rys. 6.79). Wizualne odbarwienie przy 15-minutowym czasie reakcji uzyskano już dla dawki 50 $mg Fe^0/dm^3$. Najlepsze efekty obniżenia absorbancji (99,7% – 99,9%) występowały w zakresie 50–400 $mg Fe^0/dm^3$, ale wizualne odbarwienie ścieków obserwowano również przy wyższych dawkach żelaza. Jednak powyżej 400 $mg Fe^0/dm^3$ następowało powolne zmniejszanie się efektów odbarwienia od 99,9% do 99,7%. To inhibujące działanie wysokich dawek Fe^0

można wytłumaczyć powstawaniem dużych ilości jonów Fe^{2+} (uwolnionych z Fe^0), których nadmiar stawał się zmiataczem rodników OH^\bullet zgodnie z reakcją (3.4).



Rys. 6.79. Wpływ dawki Fe^0 na usunięcie barwy (60 $mg H_2O_2/dm^3$; pH 3; czas 15 min)

Fig. 6.79. Effect of Fe^0 dosage on color removal (60 $mg H_2O_2/dm^3$; pH 3; time 15 min)



Rys. 6.80. Wpływ czasu rozpuszczenia Fe^0 na czas odbarwienia (60 $mg H_2O_2/dm^3$; 200 $mg Fe^0/dm^3$; pH 3)

Fig. 6.80. Effect of the Fe^0 solubility time on decolorization time (60 $mg H_2O_2/dm^3$; 200 $mg Fe^0/dm^3$; pH 3)

Wpływ czasu rozpuszczenia Fe^0 na efektywność odbarwienia ścieków

Ponieważ w środowisku kwaśnym żelazo metaliczne uwalnia jony Fe^{2+} do roztworu, dlatego rozpuszczanie (rozpuszczenie) żelaza metalicznego jest niezbędnym etapem dla utleniania zanieczyszczeń (np. barwników) w procesie H_2O_2/Fe^0 . Kiedy zachodzi utlenianie barwnika, jony Fe^{2+} są zużywane zgodnie z reakcją Fentona. Tak więc szybkość reakcji utleniania w procesie H_2O_2/Fe^0 będzie zależeć od szybkości uwalniania jonów Fe^{2+} z Fe^0 . Mechanizm ten można opisać w następujący sposób:



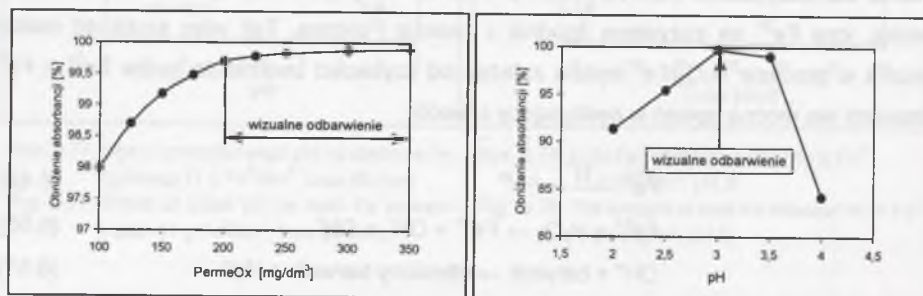
Dlatego przeprowadzono również badania wpływu czasu rozpuszczenia Fe^0 na efektywność usuwania barwy ze ścieków. Zastosowano różne czasy między wprowadzaniem do środowiska reakcji żelaza Fe^0 i H_2O_2 . Po zakwaszeniu ścieków do pH 3 wprowadzano do nich żelazo metaliczne w ilości 200 $mg Fe^0/dm^3$, po czym po różnych czasach dodawano nadtlenek wodoru w ilości 60 mg/dm^3 . W miarę zwiększania czasu między dodawaniem żelaza Fe^0 i H_2O_2 (od 0 do 10 minut) czas niezbędny do uzyskania wizualnego odbarwienia ścieków obniżał się od 11 do 5 minut (rys. 6.80). Zaobserwowano ścisłą liniową korelację ($R^2 = 0,987$) między tymi parametrami.

Uzyskane wyniki potwierdziły prowadzone powyżej rozważania. Dłuższy czas roztwarzania Fe^0 spowodował uwolnienie większej ilości jonów Fe^{2+} do roztworu i w ten sposób po dodaniu nadtlenu wodoru mogła powstać większa ilość rodników hydroksylowych, co w rezultacie prowadziło do skrócenia czasu odbarwienia.

6.7.2. Proces PermeOx/ Fe^0

Wpływ dawki PermeOxu i pH na efektywność odbarwienia ścieków

Podobnie jak w przypadku procesu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$, wraz ze wzrostem dawki PermeOxu zwiększała się efektywność obniżania absorpcji (rys. 6.81). Efekt wizualnego odbarwienia po 15 minutach reakcji uzyskano począwszy od dawki PermeOxu 200 mg/dm^3 . Analiza wpływu pH wykazała, że wizualne odbarwienie przy dawce PermeOxu 200 mg/dm^3 nastąpiło jedynie przy pH 3 (rys. 6.82), a więc nie tak jak w przypadku procesu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$, w którym efekt odbarwienia następował w szerszym zakresie pH (rys. 6.76). Przy pH równym 2, 2,5 oraz pH 4 obserwowano zdecydowane pogorszenie efektów procesu. Przy pH 3,5 następowało stosunkowo niewielkie pogorszenie efektów odbarwienia, jednak na tyle istotne, że również w tym przypadku nie uzyskano wizualnego odbarwienia ścieków nawet po wydłużeniu czasu reakcji do 30 minut. Dlatego w dalszych eksperymentach wpływ dawki Fe^0 na efekty usuwania barwy analizowano przy pH 3.



Rys. 6.81. Wpływ dawki PermeOxu na usunięcie barwy ($200 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$; pH 3; 15 min)

Fig. 6.81. Effect of PermeOx dosage on color removal ($200 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$; pH 3; 15 min)

Rys. 6.82. Wpływ pH na usunięcie barwy ($200 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$; $200 \text{ mg P-ox} /\text{dm}^3$)

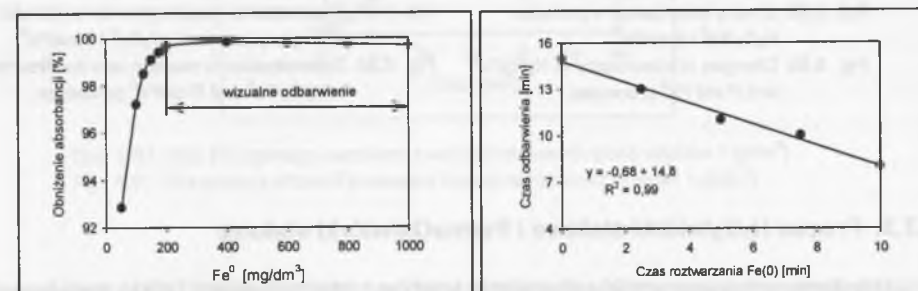
Fig. 6.82. Effect of pH on color removal ($200 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$; $200 \text{ mg P-ox} /\text{dm}^3$)

Wpływ dawki Fe^0 na efektywność odbarwienia ścieków

Zmiany efektów usunięcia barwy podczas badań nad wpływem dawki Fe^0 były bardzo podobne do zmian uzyskanych w procesie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$. Podczas zwiększania dawki Fe^0 od 50 do 200 mg/dm^3 obserwowano szybki wzrost efektów usuwania barwy ze ścieków (rys. 6.83). Wizualne odbarwienie po 15 minutach reakcji uzyskano dla dawki $200 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$ (99,7% obniżenia absorpcji), ale najlepsze efekty obniżenia absorpcji (99,85–99,8%) odnotowano w zakresie dawek $400\text{--}600 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$. Wizualne odbarwienie ścieków obserwowano również przy wyższych dawkach Fe^0 . Podobnie jak w procesie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$, powyżej $400 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$ następował inhibujący wpływ żelaza uwidaczniający się powolnym zmniejszaniem efektów odbarwienia od 99,85% do 99,7% przy $1000 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$.

Wpływ czasu roztwarzania Fe^0 na efektywność odbarwienia ścieków

Podobnie jak w procesie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$, analizując wpływ czasu roztwarzania Fe^0 na efektywność usuwania barwy ze ścieków zastosowano różne czasy między wprowadzaniem do środowiska reakcji Fe^0 i PermeOxu. Po zakwaszeniu ścieków do pH 3 wprowadzano do nich żelazo metaliczne w ilości $200 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$, po czym po różnych czasach dodawano PermeOx również w ilości 200 mg/dm^3 . W trakcie dawkowania PermeOxu kontrolowano i korygowano odczyn ścieków do wartości pH 3. W miarę zwiększania czasu między dodawaniem Fe^0 i PermeOxu (od 0 do 10 minut) czas reakcji niezbędny do uzyskania wizualnego odbarwienia ścieków zmniejszał się od 15 do 8 minut (rys. 6.84). Również obserwowano ścisłą liniową korelację ($R^2 = 0,990$) między tymi parametrami.



Rys. 6.83. Wpływ dawki Fe^0 na usunięcie barwy ($200 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$; pH 3; czas 15 min)

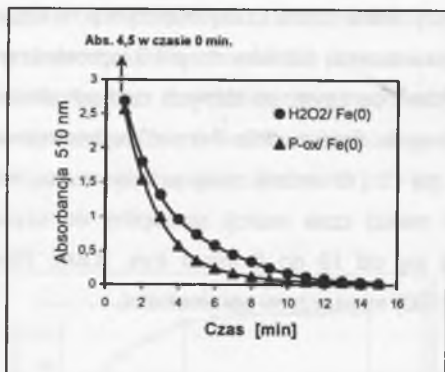
Fig. 6.83. Effect of Fe^0 dosage on color removal ($200 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$; pH 3; time 15 min)

Rys. 6.84. Wpływ czasu roztwarzania Fe^0 na czas odbarwienia ($200 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$; $200 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$; pH 3)

Fig. 6.84. Effect of the Fe^0 solubility time on decolorization time ($200 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$; $200 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$; pH 3)

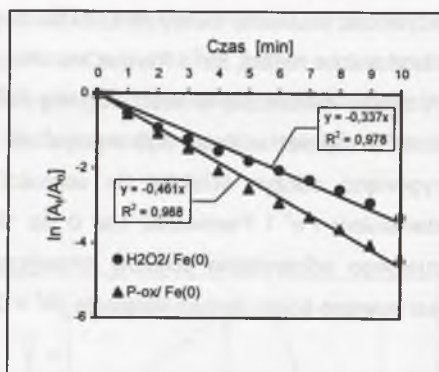
Szybkość odbarwiania ścieków

W celu dokładnego ustalenia czasu odbarwienia ścieków i lepszego porównania efektywności obydwu analizowanych procesów (H_2O_2/Fe^0 i $PermeOx/Fe^0$) wyznaczono dla nich kinetyki zmian absorbancji dla ustalonych wcześniej najkorzystniejszych warunków procesu. Warunki te były następujące: proces H_2O_2/Fe^0 (60 mg H_2O_2/dm^3 , 50 mg Fe^0/dm^3 , pH 3) oraz proces $PermeOx/Fe^0$ (200 mg P-ox/ dm^3 , 200 mg Fe^0/dm^3 , pH 3). Chociaż przy zastosowaniu obydwu metod uzyskano wizualne odbarwienie ścieków po jednakowym czasie 15 minut, to analiza wyników na rysunku 6.85 wyraźnie pokazuje, że kinetyka odbarwiania ścieków w metodzie H_2O_2/Fe^0 przebiegała nieco wolniej w porównaniu z metodą $PermeOx/Fe^0$. Potwierdzają to również wyznaczone wartości stałych szybkości reakcji pierwszego rzędu (rys. 6.86). Stała szybkości reakcji k dla procesu H_2O_2/Fe^0 wynosiła $0,337 \text{ min}^{-1}$, a dla procesu $PermeOx/Fe^0$ stała k była równa $0,461 \text{ min}^{-1}$.



Rys. 6.85. Zmiany absorbancji w procesie H_2O_2/Fe^0 i $P-ox/Fe^0$

Fig. 6.85. Changes of absorbance in H_2O_2/Fe^0 and $P-ox/Fe^0$ processes



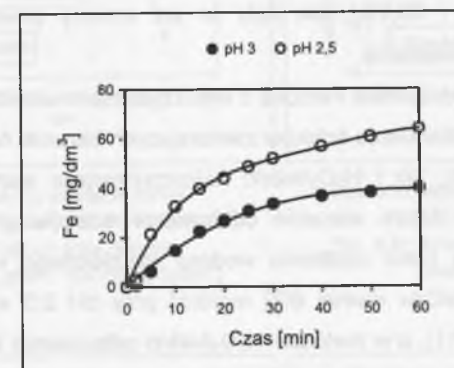
Rys. 6.86. Wyznaczenie współczynników szybkości reakcji w procesie H_2O_2/Fe^0 i $P-ox/Fe^0$

Fig. 6.86. Determination of reaction rate coefficients in H_2O_2/Fe^0 and $P-ox/Fe^0$ processes

6.7.3. Proces H_2O_2 /wiórki stalowe i $PermeOx$ /wiórki stalowe

Uzyskane pozytywne wyniki odbarwiania ścieków z zastosowaniem żelaza metalicznego nasunęły pomysł wykorzystania w tym celu wiórków stalowych jako katalizatora heterogenicznego. Zaletą stosowania wiórków stalowych w porównaniu z żelazem metalicznym jest możliwość ich łatwego pozyskania jako materiału odpadowego, np. z procesów obróbki skrawaniem, co może znacznie obniżyć koszty procesu oczyszczania.

Początkowo sprawdzono, w jakim stopniu wiórki stalowe na skutek roztwarzania w środowisku kwaśnym (przy pH 2,5 i pH 3) uwalniają do roztworu (woda destylowana) jony żelaza. Podobnie jak w przypadku roztwarzania żelaza metalicznego, w miarę upływu czasu stężenie żelaza ogólnego w roztworze zwiększało się od $0,5 \text{ mg/dm}^3$ po 2 minutach do 40 mg/dm^3 po 60 minutach przy pH 3 i odpowiednio od 2,8 do $64,1 \text{ mg/dm}^3$ przy pH 2,5 (rys. 6.87). Tak więc przy niższej wartości pH z wiórków stalowych uwalniało się więcej jonów żelaza. W obydwu przypadkach można zaobserwować, że w pierwszych dwóch minutach roztwarzania ilość uwolnionego żelaza była nieproporcjonalnie mała. Zaskakujący był też fakt, że z tej samej ilości wiórków (1 g/dm^3) w tych samych warunkach (pH 3) uwalniało się więcej jonów żelaza w porównaniu z żelazem metalicznym (rys. 6.78). Różnica ta po 60 minutach roztwarzania wynosiła blisko 10 mg/dm^3 . Zagadnienie to wymaga dalszych badań. Uzyskane wyniki potwierdziły przypuszczenie, że wiórki stalowe mogą być wykorzystane jako heterogeniczny katalizator do inicjowania reakcji Fentona. Dlatego celowe było dalsze analizowanie efektywności usuwania barwy ze ścieków przy wykorzystaniu nowych modyfikacji odczynnika Fentona nazywanych dalej procesami H_2O_2 /wiórki i $PermeOx$ /wiórki.



Rys. 6.87. Ilość Fe ogólnego uwalniana z wiórków stalowych (ilość wiórków 1 g/dm^3)
Fig. 6.87. The amount of total Fe released from swarf (amount of swarf 1 g/dm^3)

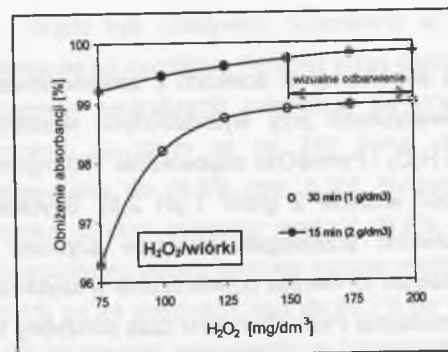
Wpływ dawki H_2O_2 i $PermeOx$, pH oraz ilości wiórków na efektywność odbarwiania ścieków

Wpływ dawki H_2O_2 i $PermeOx$ na stopień odbarwienia ścieków analizowano przy ilości wiórków stalowych 1 oraz 2 g/dm^3 . Efekt wizualnego odbarwienia po 15 minutach reakcji uzyskano w obydwu przypadkach jedynie przy zastosowaniu wiórków w ilości 2 g/dm^3 (rys. 6.88, 6.89). Wizualne odbarwienie ścieków dla H_2O_2 i $PermeOx$ uzyskano począwszy odpowiednio od dawek $150 \text{ mg H}_2\text{O}_2/dm^3$ i 600 mg P-ox/dm^3 . Przy dawce wiórków 1 g/dm^3 nawet 30-minutowy czas reakcji nie był wystarczający do wizualnego odbarwienia ścieków.

Analiza wpływu pH wykazała, że odbarwienie przy dawce $150 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ nastąpiło jedynie przy pH 2,5 (rys. 6.90). Natomiast w przypadku PermeOxu (dawka $600 \text{ mg}/\text{dm}^3$) efekt odbarwienia następował w zakresie pH od 2,5 do 3 (rys. 6.91), przy czym efekt odbarwienia dla pH 3 był dyskusyjny. Analiza wartości absorbancji wykazała, że była to wielkość graniczna, powyżej której nie obserwowano już efektu wizualnego odbarwienia. W obydwu przypadkach przy pH równym 3,5 i 4 obserwowano znaczne pogorszenie efektów procesu. Przy pH 2 następowało stosunkowo niewielkie pogorszenie efektów odbarwienia, jednak na tyle istotne, że również w tym przypadku nie uzyskano całkowitego wizualnego odbarwienia ścieków. Do analizy wpływu ilości wiórków na efekty odbarwienia wybrano więc dla obydwu reagentów pH 2,5, co dodatkowo umożliwiało lepsze porównanie tych procesów.

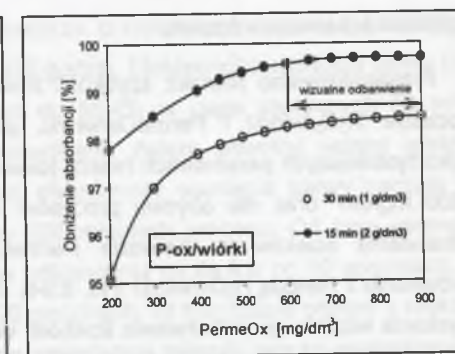
Zmiany efektów usunięcia barwy w zależności od dawki wiórków stalowych były w przypadku obydwu procesów ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{wiórki}$ i $\text{PermeOx}/\text{wiórki}$) bardzo podobne (rys. 6.92, 6.93). Podczas zwiększania ilości wiórków od $1,5$ do $2 \text{ g}/\text{dm}^3$ obserwowano szybki wzrost efektów usuwania barwy ze ścieków. Wizualne odbarwienie po 15 minutach reakcji uzyskano zarówno dla procesu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{wiórki}$, jak i $\text{PermeOx}/\text{wiórki}$ przy ilości wiórków $2 \text{ g}/\text{dm}^3$ (obniżenie absorbancji odpowiednio w $99,74\%$ i $99,8\%$). Zwiększanie ilości wiórków stalowych do $2,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ powodowało dalszy wzrost efektów obniżenia absorbancji (odpowiednio do $99,87\%$ i $99,9\%$), ale były to już zmiany powolne, a w zakresie $2,3\text{--}2,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ niemal niezauważalne.

Tak więc modyfikacje odczynnika Fentona z wykorzystaniem wiórków stalowych okazały się również efektywne w odbarwianiu ścieków zawierających barwnik Acid Red 18. Zarówno w procesie $\text{PermeOx}/\text{wiórki}$, jak i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{wiórki}$ najkorzystniejsze wartości pH oraz ilości wiórków były takie same. Także wizualne odbarwienie ścieków w obydwu procesach następowało przy zbliżonej ilości nadtlenu wodoru wydzielonego w tych warunkach z PermeOxu. Z dawki PermeOxu równej $600 \text{ mg}/\text{dm}^3$ przy pH 2,5 wydziela się bowiem $132,6 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ (tab. 6.11), a w metodzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{wiórki}$ odbarwienie ścieków następowało przy dawce H_2O_2 równej $150 \text{ mg}/\text{dm}^3$.



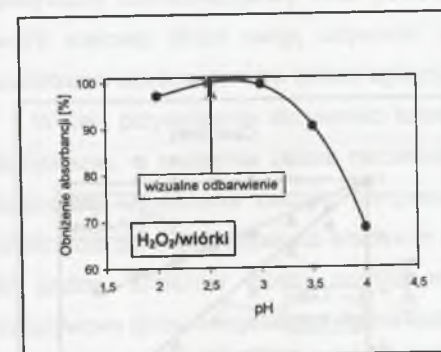
Rys. 6.88. Wpływ dawki H_2O_2 na usunięcie barwy (wiórki 1 i $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, pH 2,5)

Fig. 6.88. Effect of H_2O_2 dosage on color removal (swarf 1 and $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, pH 2,5)



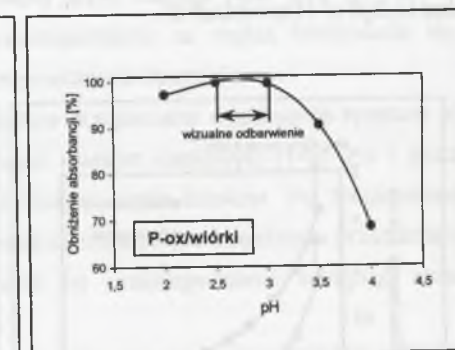
Rys. 6.89. Wpływ dawki PermeOxu na usunięcie barwy (wiórki 1 i $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, pH 2,5)

Fig. 6.89. Effect of PermeOx dosage on color removal (swarf 1 and $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, pH 2,5)



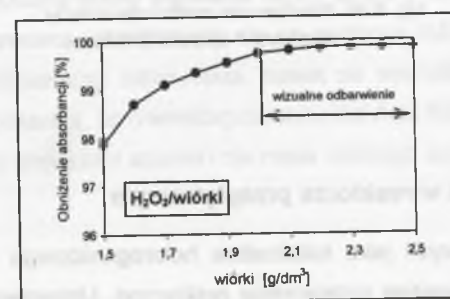
Rys. 6.90. Wpływ pH na usunięcie barwy (wiórki $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, $150 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$)

Fig. 6.90. Effect of pH on color removal (swarf $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, $150 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$)



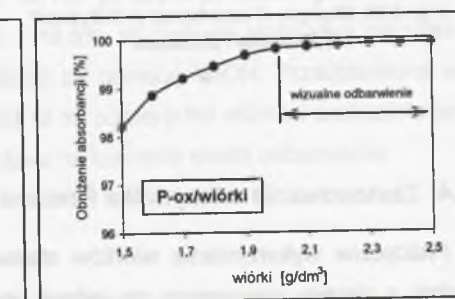
Rys. 6.91. Wpływ pH na usunięcie barwy (wiórki $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, $600 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$)

Fig. 6.91. Effect of pH on color removal (swarf $2 \text{ g}/\text{dm}^3$, $600 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$)



Rys. 6.92. Wpływ dawki wiórków na usunięcie barwy ($150 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, pH 2,5; 15 min)

Fig. 6.92. Effect of swarf dosage on color removal ($150 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, pH 2,5; 15 min)

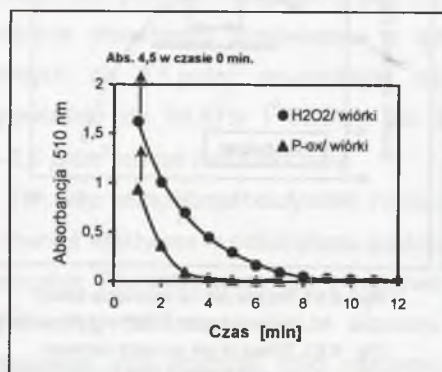


Rys. 6.93. Wpływ dawki wiórków na usunięcie barwy ($600 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$, pH 2,5; 15 min)

Fig. 6.93. Effect of swarf dosage on color removal ($600 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$, pH 2,5; 15 min)

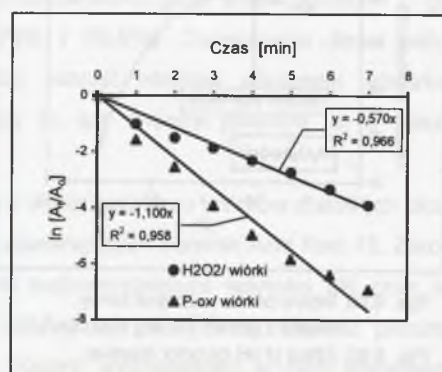
Szybkość odbarwiania ścieków

Przeanalizowano również szybkość zmian absorbancji w ściekach z zastosowaniem procesów H_2O_2 /wiórki i PermeOx/wiórki, prowadzonych przy wyznaczonych wcześniej najkorzystniejszych parametrach reakcji (dawka H_2O_2 i PermeOx odpowiednio 150 mg/dm^3 i 600 mg/dm^3 oraz dla obydwu procesów: ilość wiórków 2 g/dm^3 i pH 2,5). Szybkość odbarwiania ścieków w metodzie PermeOx/wiórki przebiegała znacznie szybciej w porównaniu z metodą H_2O_2 /wiórki (rys. 6.94). Znalazło to również potwierdzenie w szybkości uzyskania wizualnego odbarwienia ścieków. W metodzie PermeOx/wiórki czas potrzebny do uzyskania odbarwienia ścieków wynosił 7 minut i był znacznie krótszy niż w metodzie H_2O_2 /wiórki, w której odbarwienie nastąpiło po 12 minutach. Wyznaczone wartości k stałych szybkości reakcji pierwszego rzędu dla metody PermeOx/wiórki oraz H_2O_2 /wiórki wynosiły odpowiednio $1,1 \text{ min}^{-1}$ i $0,57 \text{ min}^{-1}$ (rys. 6.95). Wartości te były większe od uzyskanych dla metod H_2O_2/Fe^0 i PermeOx/ Fe^0 .



Rys. 6.94. Zmiany absorbancji w procesie H_2O_2 /wiórki i P-ox/wiórki

Fig. 6.94. Changes of absorbance in H_2O_2 /swarf and P-ox/swarf processes



Rys. 6.95. Współczynniki szybkości reakcji w procesie H_2O_2 /wiórki i P-ox/wiórki

Fig. 6.95. Reaction rate coefficients in H_2O_2 /swarf and P-ox/swarf processes

6.7.4. Zastosowanie odczynnika Fentona w reaktorze przepływowym

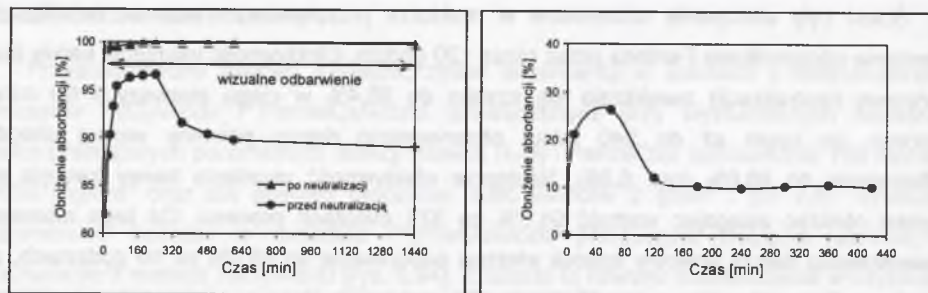
Praktyczne wykorzystanie wiórków stalowych jako katalizatora heterogenicznego w układzie z ciągłym mieszaniem ma jednak poważne ograniczenia praktyczne. Utrzymanie wiórków stalowych w ciągłym zawieszeniu wymaga tak dużej energii mieszania, że praktycznie jest to niemożliwe do zrealizowania w skali technicznej. Dlatego do dalszych badań zastosowano reaktor przepływowy wypełniony wiórkami stalowymi.

Ścieki były efektywnie odbarwiane w reaktorze przepływowym poprzez katalityczne utlenianie odczynnikiem Fentona przez okres 120 godzin. Efektywność usunięcia barwy (bez końcowej neutralizacji) zwiększała się szybko do 95,4% w ciągu pierwszych 60 minut procesu, po czym aż do 240 minut obserwowano dalszy powolny wzrost efektów odbarwiania do 96,6% (rys. 6.96). Następnie efektywność usunięcia barwy zaczęła się szybko obniżać osiągając wartość 91,6% po 320 minutach procesu. Od tego momentu obserwowano dalszy powolny spadek efektów odbarwiania do 89,8% po 10 godzinach, do 89,1% po 24 godzinach oraz do 88,7% po 120 godzinach. W tym czasie odpływ z reaktora miał zabarwienie jasnosłomkowe (powodowane zawartością żelaza), lecz po neutralizacji za pomocą NaOH następowało wizualne odbarwienie.

Po 120 godzinach pracy reaktora, kiedy odbarwiono około 39 dm^3 ścieków, odpływ zaczął przybierać coraz bardziej intensywną barwę różową, aż w końcu pojawił się specyficzny czerwonopąsowy kolor powodowany przez barwnik Acid Red 18. Katalizator (wiórki stalowe) stracił swoją aktywność prawdopodobnie na skutek formowania się na powierzchni wiórków tlenków żelaza będących produktami utleniania.

W celu przywrócenia aktywności katalizatora przepłukano wypełnienie reaktora wodą destylowaną, a następnie zalano rozcieńczonym kwasem siarkowym (1+9). Po 1 godzinie regeneracji wypełnienia zaczęto pompować kolejne partie ścieków. Po zregenerowaniu katalizatora ponownie uzyskano efektywne odbarwienie ścieków w reaktorze przez kolejnych 30 godzin. Znacznie lepszy rezultat można by prawdopodobnie osiągnąć stosując przepływowy sposób regeneracji wypełnienia.

Przeprowadzono również próby odbarwiania ścieków bez dodawania do nich nadtlenu wodoru. Chodziło o sprawdzenie, w jakim stopniu na efekty odbarwiania ma wpływ chemisorpcja barwnika na powierzchni wiórków. W czasie pierwszych 60 minut pracy reaktora efektywność usunięcia barwy wzrosła do 26,4% (rys. 6.97). W ciągu kolejnej godziny efekty usuwania barwy zmalały do 12,1%, po czym po trzech godzinach trwania procesu ustabilizowały się na poziomie 9,8 – 10,5%. W żadnym przypadku nie uzyskano wizualnego odbarwienia, nawet po neutralizacji za pomocą NaOH. Przedstawione wyniki pokazują, że chemisorpcja barwnika Acid Red 18 na powierzchni wiórków zachodziła jedynie w niewielkim stopniu i nie miała istotnego wpływu na końcowe efekty odbarwiania.



Rys. 6.96. Usunięcie barwy w reaktorze Fentona o przepływie ciągłym

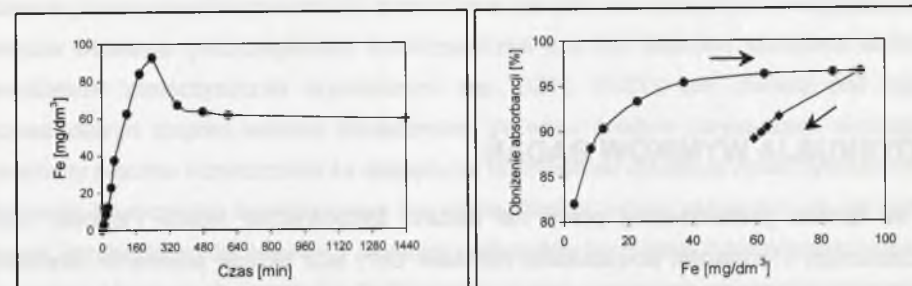
Fig. 6.96. Color removal in continuous-flow Fenton reactor

Rys. 6.97. Usunięcie barwy w reaktorze o przepływie ciągłym (bez H₂O₂)

Fig. 6.97. Color removal in continuous-flow reactor (without H₂O₂)

Przeanalizowano także zmiany stężenia żelaza ogólnego w odpływie z reaktora. Podczas początkowych 240 minut stężenie żelaza wzrastało szybko do 92,6 mg/dm³. W ciągu kolejnych 120 minut obserwowano szybkie obniżenie stężenia żelaza do 67,1 mg/dm³, a następnie jego dalszy powolny spadek do 61,6 mg/dm³ po 10 godzinach i do 59,3 mg/dm³ po 24 godzinach (rys. 6.98). Porównanie rezultatów przedstawionych na rysunkach 6.96 i 6.98 wyraźnie pokazuje współzależność między zmianami stężenia żelaza rozpuszczonego oraz efektywnością usuwania barwy. Analiza wpływu stężenia żelaza rozpuszczonego na stopień usunięcia barwy wykazała, że efektywność odbarwiania zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia żelaza (rys. 6.99). Kiedy stężenie żelaza zwiększało się do 37,5 mg/dm³ usunięcie absorbancji wzrastało szybko do 95,4%. Po przekroczeniu stężenia 37,5 mg Fe/dm³ następował jedynie niewielki powolny wzrost efektów usunięcia absorbancji do 96,6%. Jednak, kiedy stężenie żelaza zaczęło się obniżać, zaobserwowano także spadek efektów odbarwiania. Zmiany te następowały w sposób niemal liniowy.

Potwierdza to, że podobnie jak żelazo metaliczne wiórki stalowe działają jako katalizator heterogeniczny, aktywując rozkład nadtlenku wodoru. Przy niskich wartościach pH z wiórków uwalniane są jony żelaza, które następnie już jako katalizator homogeniczny wchodzi w reakcję z H₂O₂ generując rodniki hydroksylowe. Uproszczony mechanizm utleniania barwników odczynnikiem Fentona w procesie H₂O₂/wiórki stalowe przedstawiono na rysunku 6.100.

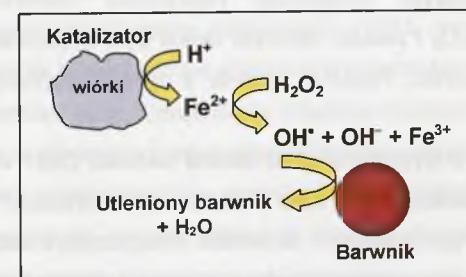


Rys. 6.98. Zmiany stężenia Fe ogólnego w odpływie z reaktora Fentona o przepływie ciągłym

Fig. 6.98. Changes of total Fe concentration in effluent from continuous-flow Fenton reactor

Rys. 6.99. Wpływ stężenia Fe ogólnego na usunięcie barwy w reaktorze Fentona o przepływie ciągłym

Fig. 6.99. Effect of total Fe concentration on color removal in continuous-flow Fenton reactor



Rys. 6.100. Uproszczony mechanizm utleniania barwników odczynnikiem Fentona w obecności wiórków stalowych

Fig. 6.100. Simplified mechanism of dyes oxidation by Fenton reagent in the presence of swarf

7. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

W ramach prezentowanej pracy nie badano bezpośrednio reakcji Fentona, czyli mechanizmów i szybkości powstawania rodników OH^{\bullet} , lecz jedynie pośrednio określano skutek przebiegu reakcji (działania odczynnika Fentona) poprzez pomiar efektów obniżania wartości ChZT i wskaźnika toksyczności w ściekach. Odczynnik Fentona stosowano do oczyszczania kilku rodzajów ścieków przemysłowych dobierając najkorzystniejsze warunki procesu oczyszczania, poprzez ustalenie odpowiedniej dawki H_2O_2 i FeSO_4 , pH oraz czasu reakcji. Odczynnik Fentona stosowano także do intensyfikacji procesu tlenowej stabilizacji osadów nadmiernych pochodzących z biologicznych oczyszczalni ścieków. Podjęto również próby opracowania nowych modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnych źródeł H_2O_2 i żelaza. Istotnym celem było wykazanie dużej skuteczności i zalet stosowania odczynnika Fentona zgodnie z tymi modyfikacjami do oczyszczania ścieków.

Odczynnik Fentona w wysokim stopniu obniżał wartości ChZT w ściekach z przemysłu syntezy chemicznej zawierających duże ładunki zanieczyszczeń organicznych trudno degradowalnych lub niedegradowalnych na drodze biologicznej, a także trudno utleniających się silnymi utleniaczami, takimi jak nadtlenek wodoru. W ściekach z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego uzyskano obniżenie wartości ChZT z efektywnością 87,8%, przy czym ścieki te zawierały w swoim składzie kwas maleinowy uważany za oporny na działanie utleniaczy chemicznych, w tym odczynnika Fentona [41]. Także wysokie efekty obniżenia wartości ChZT uzyskano dla ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu (86,3%) oraz produkcji klejów moczniowych (88,6%).

Wyniki badań prowadzonych w odniesieniu do wymienionych wyżej trzech rodzajów ścieków z przemysłu syntezy chemicznej wykazały jednak, że wysoka efektywność degradacji związków organicznych nie zapewnia jednoczesnego obniżenia toksyczności ścieków do akceptowalnego poziomu. Zastosowanie odczynnika Fentona powodowało obniżenie toksyczności badanych ścieków, ale jej zmiany były zawsze wolniejsze w porównaniu ze zmianami wartości ChZT. Fakt ten można tłumaczyć tym, że powstające pośrednie produkty reakcji utleniania mogą być także w różnym stopniu toksyczne. Biorąc pod uwagę fakt, że stosowanie odczynnika Fentona należy do grupy najbardziej efektywnych metod degradacji zanieczyszczeń, można stwierdzić, że spostrzeżenie to dotyczy także innych metod oczyszczania ścieków. Dlatego oczyszczanie wielu rodzajów niebezpiecznych

ścieków przemysłowych powinno być prowadzone nie tylko ze szczególnym uwzględnieniem efektów usuwania poszczególnych zanieczyszczeń czy też stopniem obniżenia wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych (np. BZT₅, ChZT), ale również pod kątem odpowiedniego stopnia redukcji toksyczności. W wielu bowiem przypadkach wymagane parametry procesu oczyszczania ze względu na odpowiednie usunięcie zanieczyszczeń oraz obniżenie toksyczności ścieków mogą być różne. Należy jednak zaznaczyć, że nie jest to reguła. Przykładowo, dla ścieków z produkcji pestycydów (rozdział 6.2) toksyczność usuwała się równie efektywnie jak wartości ChZT w tych samych warunkach stosowania odczynnika Fentona. Brak takiego podejścia do oczyszczania niebezpiecznych ścieków przemysłowych powoduje, że często odprowadzamy do odbiorników wodnych ścieki formalnie oczyszczone, które w rzeczywistości wykazują nadal właściwości toksyczne bądź inhibujące dla organizmów wodnych.

Przebieg zmian wartości ChZT oraz toksyczności ścieków podczas procesu oczyszczania z zastosowaniem odczynnika Fentona można opisać równaniami matematycznymi uwzględniającymi wpływ stężeń H_2O_2 , FeSO_4 oraz temperatury reakcji na kinetykę procesu. Równania te wyznaczono w oparciu o równania kinetyki chemicznej, w tym także o równanie Arrheniusa (6.9). Opracowane równania kinetyczne ((6.22) – (6.27)) dla trzech rodzajów ścieków z przemysłu syntezy chemicznej pozwoliły na wyznaczenie wartości pozornej energii aktywacji osobno dla zmian wartości ChZT oraz toksyczności ścieków.

Dla reakcji elementarnych energia aktywacji ΔE_a w równaniu Arrheniusa określa najmniejszą energię, jaką muszą mieć cząsteczki substratów, aby skutek zderzenia tych cząsteczek mogła zająć reakcja chemiczna. Wyznaczony w prezentowanej pracy parametr ΔE_a nie odnosi się jednak do klasycznej reakcji o znanych substratach i produktach. Przemiany zachodzące podczas stosowania odczynnika Fentona miały bardzo złożony oraz nieznaną przebieg i były jedynie określane doświadczalnie poprzez pomiar zmian wartości wskaźników jakości ścieków (ChZT i toksyczność). Zatem wyznaczony w równaniach (6.22) – (6.27) parametr ΔE_a posiada odmienną interpretację w stosunku do klasycznej energii aktywacji definiowanej w kinetyce chemicznej. Można jedynie stwierdzić, że wyznaczony współczynnik ΔE_a jest podobny do klasycznej energii aktywacji, ponieważ wykazuje cechy wskaźnika relatywnego do podatności badanych ścieków na oczyszczanie (mierzone obniżeniem wartości ChZT i toksyczności ścieków) odczynnikiem Fentona. Dla reakcji złożonych energia aktywacji wyznaczona z równania Arrheniusa nie ma prostego znaczenia fizycznego i zależy od energii aktywacji poszczególnych etapów reakcji [123]. W takim przypadku energię aktywacji lepiej jest określać jako *efektywną energię aktywacji* danej reakcji [123] lub *pozorną energię aktywacji*, bądź też po prostu jako współczynnik ΔE_a w równaniu Arrheniusa [177].

Analiza opracowanych modeli kinetycznych potwierdziła trudności w uzyskaniu zadowalającego stopnia obniżenia toksyczności ścieków przy wyznaczonych najkorzystniejszych warunkach stosowania odczynnika Fentona dla efektywnego obniżenia wartości ChZT. Porównanie wartości pozornych energii aktywacji wyznaczonych oddzielnie dla zmian wartości ChZT i toksyczności podczas oczyszczania badanych ścieków odczynnikiem Fentona (tab. 7.1) pozwala stwierdzić, że wartości pozornej energii aktywacji dla zmian toksyczności są kilkakrotnie wyższe od wartości pozornej energii aktywacji dla zmian wartości ChZT. Dla poszczególnych rodzajów ścieków wartości pozornych energii aktywacji dla zmian toksyczności kształtowały się w zakresie od 25,6 do 49,4 kJ/mol, natomiast dla zmian wartości ChZT od 8,3 do 11 kJ/mol. Dla większości reakcji chemicznych wartość energii aktywacji mieści się w zakresie od 60 do 250 kJ/mol [86]. Jedynie w reakcjach przebiegających z udziałem wolnych rodników i atomów nie związanych (które wykazują dużą aktywność chemiczną) energia aktywacji ma wartość mniejszą od 60 kJ/mol i w niektórych reakcjach tego typu jest rzędu 10 kJ/mol. Wszystkie wartości pozornych energii aktywacji wyznaczone w prezentowanych badaniach były mniejsze od 60 kJ/mol, a dla zmian wartości ChZT w przypadku ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu wartość pozornej energii aktywacji była nawet mniejsza od 10 kJ/mol. Potwierdza to pośrednio, że uzyskane wysokie efekty oczyszczania ścieków były spowodowane reakcjami rodnikowymi zachodzącymi w wyniku stosowania odczynnika Fentona.

Tabela 7.1

Wartości pozornej energii aktywacji dla zmian ChZT i toksyczności

Wartości pozornej energii aktywacji [kJ/mol]					
Ścieki z produkcji 2-etyloheksanolu		Ścieki z produkcji klejów mocznikowych		Ścieki z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego	
ChZT	toksyczność	ChZT	toksyczność	ChZT	toksyczność
8,3	25,6	10,9	49,4	11,0	38,3

Ponieważ analizowane wskaźniki zanieczyszczenia ścieków (ChZT i toksyczność) mają inny wymiar i sens fizyczny, dlatego nie można ich bezpośrednio porównywać. Jednak większe wartości pozornej energii aktywacji dla zmian toksyczności oznaczają, że temperatura reakcji w znacznie większym stopniu wpływa na zmiany wartości tego wskaźnika niż w przypadku ChZT. Zgodnie z równaniem Arrheniusa, stała szybkości reakcji k szybko się zwiększa ze wzrostem temperatury T . Im większa jest wartość współczynnika ΔE_a w równaniu Arrheniusa, tym mniejsza jest stała szybkości reakcji k , ale jednocześnie tym większy jest wzrost stałej k ze wzrostem temperatury T . Inaczej mówiąc, stała szybkości reakcji k zmienia się w większym stopniu wraz z temperaturą przy większych wartościach energii aktywacji.

Podwyższenie temperatury reakcji w przypadku stosowania zarówno odczynnika Fentona, jak i innych metod oczyszczania ścieków w skali technicznej jest rozwiązaniem bardzo kosztownym. Dlatego w praktyce, żeby zwiększyć szybkość i efektywność obniżania toksyczności ścieków, należy zwiększyć stężenie reagentów lub wydłużyć czas reakcji, gdyż mała szybkość reakcji wymaga dłuższego czasu procesu oczyszczania dla uzyskania zadowalającego stopnia obniżenia toksyczności. Może się też okazać, że celowe jest jednocześnie zwiększenie stężenia reagentów oraz wydłużenie czasu reakcji, co potwierdzają wyniki zamieszczone w tabelach 6.1 i 6.2.

Odczynnik Fentona był także bardzo skuteczny w usuwaniu mieszaniny siedmiu rodzajów pestycydów zarówno z grupy chloroorganicznych, jak i fosforoorganicznych. Nawiększy stopień usunięcia osiągnięto w stosunku do fenitrotonu (od 98,5 do 100%) i chlorfenwinfosu (od 97,1 do 100%). Zawartość pestycydów z grupy fosforoorganicznych po utlenianiu odczynnikiem Fentona spełniała warunki umożliwiające bezpośrednie odprowadzenie ścieków do wód powierzchniowych. Pestycydy z grupy węglodorów chlorowanych usuwane były z wydajnością przekraczającą 90%.

W większości przypadków dawka 2,5 g H_2O_2/dm^3 była wystarczająca dla uzyskania wysokich efektów w odniesieniu do poszczególnych pestycydów. Jednak dopiero dawka 5 g H_2O_2/dm^3 zapewniała stabilne i bardzo wysokie efekty oczyszczania w odniesieniu do wszystkich badanych pestycydów. Tak więc efektywna degradacja jednocześnie kilku rodzajów pestycydów wymaga stworzenia bardziej drastycznych warunków utleniania. Najlepsze efekty usunięcia pestycydów obserwowano przy stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 w zakresie od 0,33 do 0,5 oraz pH w przedziale od 3 do 3,5. Zakwaszenie ścieków do pH poniżej 3 nie poprawiało efektów lub tylko nieznacznie zwiększało stopień usunięcia niektórych pestycydów. W podanych wyżej warunkach odczynnik Fentona całkowicie eliminował wysoką toksyczność ścieków w odniesieniu do bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio fischeri*. Uzyskano także zwiększenie stosunku $BZT_5/ChZT$ w ściekach, co pośrednio świadczy o wzroście ich biodegradowalności.

Zastosowanie odczynnika Fentona okazało się bardzo skutecznym sposobem destabilizacji mieszaniny przepracowanych emulsji olejowych. Spośród analizowanych sposobów destabilizacji obejmujących, poza odczynnikiem Fentona, metodę termiczną w zakresie 313 – 363 K, metody chemiczne i termiczno-chemiczne z wykorzystaniem H_2O_2 , H_2SO_4 , HNO_3 , CaO, NaH_2PO_4 oraz stosowanie deemulgatorów Devitec BK41 i Devitec B21, odczynnik Fentona okazał się najbardziej efektywny. Poza trwałą destabilizacją osiągnięto również największe obniżenie wartości ChZT w fazie wodnej. Zastosowanie deemulgatora Devitec B21 powodowało również szybką i trwałą destabilizację badanych emulsji. Sposób ten w porównaniu z odczynnikiem Fentona charakteryzował się jednak znacznie gorszymi efektami obniżenia wartości ChZT w fazie wodnej.

Najlepsze efekty destabilizacji emulsji odczynnikiem Fentona (od 88,8% do 89,6%) w temperaturze pokojowej (289 K) otrzymano dla dawki H_2O_2 5 g/dm³ przy pH 5 i stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równym 0,5. Przy stosowaniu krótkich czasów reakcji i mniejszym udziale jonów Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 < 0,5$) uzyskiwano gorsze efekty obniżania wartości ChZT fazy wodnej w porównaniu ze stosunkiem $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ równym 0,5. Przy wydłużaniu czasu reakcji do 20 godzin efekty wyrównywały się. Efektywny czas reakcji wynosił 60 – 120 minut. Zwiększanie czasu reakcji do 20 godzin polepszało rezultaty obniżania wartości ChZT, jednak nie były one proporcjonalne do zastosowanego czasu. Najlepsze efekty obniżenia wartości ChZT fazy wodnej (98,8%) osiągnięto w dwustopniowym procesie destabilizacji z zastosowaniem odczynnika Fentona. Jednak dla efektywnego obniżenia wartości ChZT konieczne było zastosowanie bardzo dużych dawek H_2O_2 (w sumie 8 g/dm³).

W jednostopniowym procesie destabilizacji z wykorzystaniem odczynnika Fentona najskuteczniejsza (94,4% obniżenia wartości ChZT) okazała się reakcja w temperaturze 313 K. Porównywalne efekty (95,5%) osiągnięto dla samego nadtlenu wodoru przy dawce 10 g/dm³, ale wymagało to dwukrotnie większej ilości H_2O_2 w porównaniu z zastosowaniem odczynnika Fentona. Prowadzenie procesu jednostopniowego w temperaturze 333 K i wyższej, jak również zastosowanie bardzo wysokich dawek samego nadtlenu wodoru w zakresie 15 – 20 g/dm³ powodowało powstawanie kleistej substancji (rodzaju kitu) bez wyraźnego rozdziału faz w destabilizowanej mieszaninie emulsji. Prawdopodobnie następowała polimeryzacja jednego ze składników emulsji pod wpływem nadtlenu wodoru.

Uzyskane wyniki świadczą o wysokiej skuteczności i praktycznej przydatności odczynnika Fentona do destabilizacji przepracowanych emulsji olejowych. Poza efektywną, trwałą destabilizacją osiąga się znaczne obniżenie wartości ChZT w fazie wodnej po destabilizacji. Jednocześnie, w przeciwieństwie do niektórych analizowanych metod, których stosowanie powoduje wprowadzanie do destabilizowanych mediów azotanów lub fosforanów (związki biogenne), wykorzystanie odczynnika Fentona może zwiększyć jedynie zawartość żelaza i siarczanów, natomiast w wyniku rozkładu nadtlenu wodoru powstaje tlen i woda – ekologicznie neutralne.

Wyniki badań wykazały także, że zastosowanie odczynnika Fentona i nadtlenu wodoru intensyfikuje proces stabilizacji nadmiernych osadów czynnych. W porównaniu z nadtlaniem wodoru, odczynnik Fentona wykazuje wyższy potencjał utleniający i tym samym większą efektywność procesu stabilizacji osadów. Zdecydowanie poprawia również właściwości sedymentacyjne osadu i ich zdolność do odwadniania oraz w większym stopniu obniża wartości ChZT cieczy nadosadowej. Bardzo istotną zaletą stosowania odczynnika Fentona jest fakt, że po zaprzestaniu jego dawkowania procesy utleniania w dalszym ciągu zachodzą z większą efektywnością niż w przypadku stosowania samego nadtlenu wodoru, co zostało dowiedzione na podstawie analizowania zmian wartości suchej masy organicznej s.m.o.,

ChZT jak również potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Efektywniejsze działanie utleniające odczynnika Fentona zaobserwowano również podczas analizowania zmian zagniwalności cieczy nadosadowej oraz aktywności oddechowej i dehydrogenazowej mikroorganizmów osadu czynnego.

Zmiany stężenia suchej masy ogólnej s.m. i organicznej s.m.o. badanych osadów można wyrazić za pomocą równań kinetyki reakcji pierwszego rzędu. Wyznaczone stałe szybkości reakcji k były największe dla procesu stabilizacji wspomaganego odczynnikiem Fentona i w istotny sposób przewyższały stałe szybkości k dla procesu stabilizacji klasycznej oraz wspomaganą nadtlaniem wodoru (tab. 6.4, 6.7, 6.9).

Wprowadzono także formułę matematyczną określającą minimalny czas stabilizacji t_{40} przy którym zawartość materii organicznej s.m.o. w osadzie zmniejszy się o 40%. Minimalny czas stabilizacji określa zależność: $t_{40} = 0,511/k$. Na podstawie wyznaczonych równań kinetycznych i wyliczonej wartości t_{40} wykazano, że wspomaganie procesu stabilizacji tlenowej za pomocą odczynnika Fentona w temperaturze 289 K pozwoliło skrócić czas t_{40} do 5 dób, a więc do poziomu jak dla klasycznej stabilizacji tlenowej prowadzonej w warunkach termofilowych (333 – 338 K). Natomiast minimalny czas stabilizacji t_{40} badanego osadu przy zastosowaniu klasycznej stabilizacji w temperaturze 289 K wynosił 12,5 doby.

Po przedawkowaniu odczynnika Fentona może nastąpić rozpad kłaczków stabilizowanego osadu powodujący wzrost mętności cieczy nadosadowej i problemy z odwadnianiem takiego osadu. Przy dłuższym stosowaniu odczynnika Fentona lub dużych dawkach reagentów następuje wzrost barwy cieczy nadosadowej powodowany dodatkiem soli żelaza. Dlatego przy stabilizacji prowadzonej w warunkach periodycznych optymalny sposób wspomaganie procesu odczynnikiem Fentona powinien polegać na krótkotrwałym zastosowaniu wysokich dawek odczynnika Fentona, następnie samym napowietrzaniu lub okresowym wprowadzaniu mniejszych dawek samego H_2O_2 i końcowym napowietrzaniu bez stosowania reagentów. Wielkość dawki oraz okresy stosowania reagentów powinny być monitorowane i ustalone w oparciu o zmiany podstawowych parametrów procesu tlenowej stabilizacji, jak również na podstawie zmian potencjału oksydacyjno-redukcyjnego.

W wyniku prowadzonych badań opracowano nową modyfikację odczynnika Fentona z zastosowaniem PermeOxu (handlowa postać nadtlenu wapnia) jako alternatywnego źródła nadtlenu wodoru. Odczynnik Fentona w modyfikacji z PermeOxem efektywnie odbarwiał ścieki zawierające barwnik azowy Acid Red 18 o stężeniu 100 mg/dm³. Uzyskano również wysoki stopień usunięcia toksyczności badanych ścieków. Efektywność opracowanej modyfikacji odczynnika Fentona zależy od stężenia PermeOxu, stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{PermeOx}$, pH oraz czasu reakcji. Najkorzystniejsze parametry dla uzyskania wizualnego odbarwienia analizowanych ścieków były następujące: dawka PermeOxu 200 mg/dm³, stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{PermeOx}$ równy 0,33, pH 2,5. W tych warunkach wystarczający był 15-minutowy czas

reakcji. W przebiegu szybkości odbarwienia ścieków wyróżnić można było dwie fazy: pierwszą charakteryzującą się bardzo szybką zmianą absorbancji w ciągu 1 minuty i drugą fazę powolniejszych zmian absorbancji. Wyznaczone wartości stałej szybkości reakcji k dla pierwszej i drugiej fazy kinetyki wynosiły odpowiednio $k_1 = 3,028 \text{ min}^{-1}$ oraz $k_2 = 0,182 \text{ min}^{-1}$.

Odczynnik Fentona z wykorzystaniem PermeOxu wykazywał większą efektywność odbarwienia ścieków w porównaniu z klasycznym odczynnikiem Fentona. Porównywalne wyniki oczyszczania ścieków uzyskano bowiem przy mniejszej ilości nadtlenu wodoru wydzielonego z wyznaczonej najkorzystniejszej dawki PermeOxu (tab. 6.13). W wyniku zastosowania tej modyfikacji uzyskano także szybsze odbarwienie ścieków w porównaniu z klasycznym odczynnikiem Fentona przy tych samych wartościach pH, stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oraz przy dawce PermeOxu, z której wydziela się taka sama ilość H_2O_2 jak wyznaczona dla klasycznego odczynnika Fentona (tab. 6.14). Fakt ten można tłumaczyć tym, iż nadtlenek wodoru uwalnia się z PermeOxu stopniowo, a tym samym powstające równomiernie rodniki OH^{\bullet} wykazują efektywniejsze działanie. Praktyczną zaletą wykorzystania PermeOxu w modyfikacji odczynnika Fentona polega na tym, że nadtlenek w postaci stałej eliminuje konieczność stosowania specjalnych zbiorników, przewodów przesyłowych oraz pomp, co w niektórych przypadkach może zapewniać łatwiejsze i bezpieczniejsze dawkowanie w porównaniu z produktami ciekłymi.

Na podstawie rezultatów przeprowadzonych badań można postawić hipotezę, że do modyfikacji odczynnika Fentona z alternatywnym źródłem H_2O_2 można wykorzystać również inne nadtlarki w postaci stałej, np. nadtlenek magnezu MgO_2 .

Wyniki badań potwierdziły także tezę, że wiórki stalowe podobnie jak żelazo metaliczne mogą być wykorzystane jako katalizator heterogeniczny stanowiący źródło jonów żelaza, które następnie już jako katalizator homogeniczny wchodzi w reakcję z H_2O_2 generując rodniki hydroksylowe. W miarę jak obniża się pH środowiska, z tej samej ilości wiórków stalowych uwalniana jest coraz większa ilość jonów żelaza (rys. 6.87). Na tej podstawie opracowano nową modyfikację odczynnika Fentona z wykorzystaniem wiórków stalowych i wykazano, że w ten sposób można bardzo efektywnie odbarwiać ścieki zawierające barwnik Acid Red 18 o stężeniu 100 mg/dm^3 .

Zaletą stosowania wiórków stalowych w modyfikacji odczynnika Fentona jest możliwość ich wielokrotnego wykorzystania w procesie oczyszczania. Ponadto można zastosować wiórki będące materiałem odpadowym, np. z procesów obróbki skrawaniem, co powinno w istotny sposób obniżyć koszty procesu. Udowodniono także, że modyfikacje odczynnika Fentona w obecności żelaza metalicznego oraz wiórków stalowych mogą być efektywnie stosowane zarówno przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru, jak i PermeOxu stanowiącego alternatywne źródło H_2O_2 .

Efektywność analizowanych modyfikacji odczynnika Fentona z alternatywnymi źródłami żelaza, tj. procesów $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$, $\text{PermeOx}/\text{Fe}^0$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{wiórki}$ i $\text{PermeOx}/\text{wiórki}$, podobnie jak dla

klasycznego odczynnika Fentona zależała od stężenia H_2O_2 bądź PermeOx , ilości Fe^0 bądź wiórków stalowych oraz początkowego pH i czasu reakcji. Najkorzystniejsze parametry dla uzyskania całkowitego wizualnego odbarwienia ścieków zawierających barwnik Acid Red 18 o stężeniu 100 mg/dm^3 były następujące:

- proces $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$: $60 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, $50 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$, pH 3, czas reakcji 15 minut;
- proces $\text{PermeOx}/\text{Fe}^0$: $200 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$, $200 \text{ mg Fe}^0/\text{dm}^3$, pH 3, czas reakcji 15 minut;
- proces $\text{H}_2\text{O}_2/\text{wiórki}$: $150 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, $2 \text{ g wiórków}/\text{dm}^3$, pH 2,5, czas reakcji 12 minut;
- proces $\text{PermeOx}/\text{wiórki}$: $600 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$, $2 \text{ g wiórków}/\text{dm}^3$, pH 2,5, czas reakcji 7 minut.

Podobnie jak w przypadku stosowania FeSO_4 jako katalizatora homogenicznego (rozdział 6.6), dla poszczególnych katalizatorów heterogenicznych zastosowanie odczynnika Fentona z wykorzystaniem PermeOxu ($\text{PermeOx}/\text{Fe}^0$ i $\text{PermeOx}/\text{wiórki}$) było bardziej efektywne od odczynnika Fentona z nadtlaniem wodoru ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{wiórki}$). Porównywalne wyniki oczyszczania ścieków uzyskiwano bowiem przy mniejszej ilości nadtlenu wodoru wydzielonego z najkorzystniejszej dawki PermeOxu. W procesie $\text{PermeOx}/\text{Fe}^0$ i $\text{PermeOx}/\text{wiórki}$ z wyznaczonych dawek PermeOxu (odpowiednio 200 i $600 \text{ mg P-ox}/\text{dm}^3$) przy najkorzystniejszym pH wydziela się odpowiednio $38,6$ oraz $132,6 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ (rys. 6.61, tab. 6.11), podczas gdy wymagane dawki nadtlenu wodoru w procesie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{wiórki}$ wynosiły odpowiednio 60 i $150 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$.

Szczegółowe badania kinetyki odbarwienia ścieków przy zastosowaniu modyfikacji odczynnika Fentona z alternatywnymi źródłami żelaza wykazały, że we wszystkich przypadkach obserwowane zmiany można opisać reakcjami pierwszego rzędu. Wyznaczone dla poszczególnych procesów stałe szybkości reakcji k były następujące:

- proces $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$: $k = 0,337 \text{ min}^{-1}$;
- proces $\text{PermeOx}/\text{Fe}^0$: $k = 0,461 \text{ min}^{-1}$;
- proces $\text{H}_2\text{O}_2/\text{wiórki}$: $k = 0,570 \text{ min}^{-1}$;
- proces $\text{PermeOx}/\text{wiórki}$: $k = 1,100 \text{ min}^{-1}$.

Każdorazowo dla danego katalizatora heterogenicznego proces z zastosowaniem PermeOxu charakteryzował się większą szybkością odbarwienia.

Wykazano również możliwość i zasadność stosowania modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem wiórków stalowych w reaktorze przepływowym. W ten sposób można bardzo efektywnie odbarwiać ścieki, zwłaszcza że wypełnienie z wiórków stalowych

stanowiących katalizator może być regenerowane i powtórnie wykorzystane w procesie oczyszczania. Dotychczas przy zastosowaniu klasycznego odczynnika Fentona taki sposób oczyszczania był praktycznie niemożliwy.

Próby odbarwiania ścieków w reaktorze przepływowym bez dodawania do nich nadtlenu wodoru w żadnym przypadku nie spowodowały wizualnego odbarwienia ścieków, co oznacza, że chemisorpcja barwnika Acid Red 18 na powierzchni wiórków zachodziła jedynie w niewielkim stopniu i nie miała istotnego wpływu na końcowe efekty odbarwiania. Wykazano także współzależność między zmianami stężenia żelaza rozpuszczonego oraz efektywnością usuwania barwy ze ścieków. Efektywność odbarwiania ścieków zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia rozpuszczonego żelaza (rys. 6.99). Kiedy stężenie żelaza zaczęło się zmniejszać, zaobserwowano także spadek efektów odbarwiania. Obserwacje te dowodzą, że wysokie efekty odbarwiania ścieków w procesie H_2O_2 /wiórki uzyskiwano w wyniku przebiegającej reakcji Fentona.

Zaproponowano i przedstawiono uproszczone mechanizmy utleniania odczynnikami Fentona z zastosowaniem PermeOxu jako alternatywnego źródła nadtlenu wodoru (rys. 6.62) oraz w obecności wiórków stalowych jako katalizatora heterogenicznego (rys. 6.100). Opracowane modyfikacje otwierają nowe perspektywy wykorzystania odczynnika Fentona w technologii oczyszczania ścieków. Również wykazana możliwość stosowania modyfikacji odczynnika Fentona w układzie przepływowym stwarza szersze możliwości jego wykorzystania w praktyce i czyni tę metodę jeszcze bardziej konkurencyjną w stosunku do innych technologii.

Wyniki prezentowanych badań potwierdzają tezy pracy, że odczynnik Fentona może być skutecznie stosowany w szerokim zakresie do oczyszczania wielu rodzajów ścieków przemysłowych, jak również do intensyfikacji tlenowej stabilizacji osadów nadmiernych. Otrzymane wyniki potwierdzają również tezę, że można efektywnie wykorzystać modyfikacje odczynnika Fentona z alternatywnymi źródłami H_2O_2 i żelaza do oczyszczania ścieków barwnych.

Doświadczenia autora pracy dotyczące wykorzystania odczynnika Fentona w technologii oczyszczania ścieków zostały również zastosowane praktycznie w skali technicznej [30]. Na podstawie wyników badań przeprowadzonych w Instytucie Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej zaproponowano sposób oczyszczania i zaprojektowano chemiczną oczyszczalnię ścieków barwnych z produkcji zapalek pracującą w oparciu o wykorzystanie odczynnika Fentona. Obiekt został oddany do eksploatacji w grudniu 2000 r. w Zakładach Przemysłu Zapalczanego w Czechowicach-Dziedzicach. Wysoka efektywność odbarwiania oraz usuwania pozostałych zanieczyszczeń ze ścieków potwierdza również wyniki i tezy zawarte w prezentowanej pracy.

Kierunki dalszych badań

Uzyskane wyniki badań nie wyczerpują w całości problematyki związanej z zastosowaniem odczynnika Fentona w technologii oczyszczania ścieków. Dalsze badania powinny obejmować następujące zagadnienia:

1. Opracowanie kolejnych modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru. Poza PermeOxem celowe jest również sprawdzenie efektywności działania czystego nadtlenu wapnia, jak również możliwości zastosowania nadtlenu magnezu.
2. Prowadzenie dalszych badań nad wykorzystaniem wiórków stalowych jako alternatywnego, odpadowego źródła żelaza w modyfikacji odczynnika Fentona. Istotne jest ustalenie gatunków stali, z których wiórki wykazują najlepsze właściwości katalizujące rozkład nadtlenu wodoru. Należy także sprawdzić, czy wielkość wiórków ma istotny wpływ na efektywność działania odczynnika Fentona.
3. Kontynuowanie badań nad zastosowaniem odczynnika Fentona do oczyszczania ścieków w układach przepływowych z wykorzystaniem wiórków stalowych jako wypełnienia reaktorów. Należy dokonać wyznaczenia granicznych, dopuszczalnych wartości obciążeń hydraulicznych oraz ładunkiem zanieczyszczeń takich reaktorów dla różnych rodzajów ścieków, a także dopracować sposób regeneracji wypełnienia i zwracania kwasu poregeneracyjnego do zakwaszania oczyszczanych ścieków.
4. Rozszerzenie badań dotyczących zastosowania opracowanych modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnych źródeł H_2O_2 i żelaza do oczyszczania nie tylko ścieków barwnych, ale także innych rodzajów ścieków przemysłowych.
5. Podjęcie zakrojonych na szeroką skalę prób nad możliwością zastosowania odczynnika Fentona do unieszkodliwiania innych płynnych odpadów organicznych. Dotyczy to szerokiej gamy produktów odpadowych, począwszy od przemysłu spożywczego aż po przemysł syntezy chemicznej. Należy także przeprowadzić badania dotyczące wykorzystania odczynnika Fentona do unieszkodliwiania zużytych, a także przeterminowanych odczynników chemicznych.
6. Przeprowadzenie badań w zintegrowanych chemiczno-biologicznych układach utleniania zanieczyszczeń. W takich układach odczynnik Fentona (klasyczny lub jego modyfikacje) byłby stosowany w stopniu chemicznego utleniania (rozkład toksycznych lub trudno degradowalnych zanieczyszczeń), a w części biologicznego utleniania (z wykorzystaniem np. osadu czynnego) następowałoby dalsze doczyszczanie ścieków. Takie zintegrowane układy oczyszczania mogą być szczególnie przydatne i ekonomicznie uzasadnione w przypadku ścieków o bardzo złożonym charakterze, zawierających dużą ilość różnorodnych zanieczyszczeń zarówno toksycznych i trudno rozkładalnych, jak też łatwo degradowalnych metodami biologicznymi.

8. WNIOSKI KOŃCOWE

Przedstawione w prezentowanej pracy obszerne wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Odczynnik Fentona jest skuteczną i prostą w stosowaniu metodą oczyszczania ścieków przemysłowych, zawierających duże ładunki zanieczyszczeń organicznych trudno biodegradowalnych lub niepodatnych na biologiczny rozkład. W wyniku zastosowania odczynnika Fentona do oczyszczania ścieków z przemysłu syntezy chemicznej obejmujących ścieki z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego, 2-etyloheksanolu oraz klejów mocznikowych uzyskano wysoki stopień obniżenia wartości ChZT, odpowiednio: 87,8%, 86,3% oraz 88,6%.
2. Odczynnik Fentona może być skutecznie wykorzystany do jednoczesnego unieszkodliwiania mieszaniny kilku rodzajów pestycydów zarówno z grupy chloroorganicznych, jak i fosforoorganicznych. Nawiększy stopień usunięcia pestycydów ze ścieków osiągnięto w stosunku do fenitrotonu (od 98,5 do 100%) i chlorfenwinfosu (od 97,1 do 100%). Pestycydy z grupy węglowodorów chlorowanych unieszkodliwiane były z wydajnością przekraczającą 90%.
3. Zastosowanie odczynnika Fentona powodowało także zwiększenie stosunku BZT₅/ChZT w ściekach z produkcji pestycydów, co pośrednio świadczy o wzroście ich biodegradowalności.
4. Wykazano, że zmiany toksyczności ścieków mogą w większości przypadków być wolniejsze od zmian wartości ChZT w tych samych warunkach procesu oczyszczania. Dlatego w praktyce parametry procesu oczyszczania ścieków przemysłowych powinny być dobierane nie tylko ze szczególnym uwzględnieniem efektów usuwania związków organicznych ze ścieków, ale również pod kątem odpowiedniego stopnia redukcji toksyczności.
5. Przebieg zmian wartości ChZT oraz toksyczności podczas oczyszczania ścieków za pomocą odczynnika Fentona można opisać równaniami matematycznymi uwzględniającymi wpływ stężeń H₂O₂, FeSO₄ oraz temperatury reakcji na kinetykę procesu. Wyliczone w tych równaniach wartości pozornej energii aktywacji dla efektywnego obniżenia wartości ChZT były kilkakrotnie niższe od wartości pozornej energii aktywacji dla zmian toksyczności dla tych samych ścieków. Potwierdza to konkluzje zawarte we wniosku 4 i oznacza, że wysoka efektywność degradacji związków organicznych nie zawsze powoduje jednoczesne obniżenie toksyczności ścieków do akceptowalnego poziomu.
6. Zastosowanie odczynnika Fentona jest bardzo skutecznym sposobem trwałej destabilizacji mieszaniny przepracowanych emulsji olejowych. Spośród analizowanych sposobów destabilizacji, obejmujących metodę termiczną w zakresie 313 – 363 K, metody chemiczne i termiczno-chemiczne z wykorzystaniem H₂O₂, H₂SO₄, HNO₃, CaO, NaH₂PO₄, stosowanie odczynnika Fentona oraz deemulgatorów Devitec BK41 i Devitec B21, odczynnik Fentona okazał się najbardziej efektywny. Poza trwałą destabilizacją osiągnięto również największe obniżenie wartości ChZT w fazie wodnej. Jednocześnie, w przeciwieństwie do wielu innych metod, zastosowanie odczynnika Fentona nie powoduje wprowadzania do destabilizowanych mediów związków biogennych.
7. Zastosowanie odczynnika Fentona i nadtlenu wodoru intensyfikuje proces tlenowej stabilizacji nadmiernych osadów czynnych. W porównaniu z klasycznym procesem stabilizacji tlenowej oraz wykorzystaniem samego nadtlenu wodoru, odczynnik Fentona zapewnia bardziej efektywną i szybszą mineralizację materii organicznej zawartej w osadach. Zdecydowanie poprawia również właściwości sedymentacyjne osadu i ich zdolność do odwadniania oraz w większym stopniu obniża wartość ChZT cieczy nadosadowej.
8. Zmiany stężenia suchej masy ogólnej i organicznej osadów poddawanych procesowi stabilizacji tlenowej można wyrazić za pomocą równań kinetyki reakcji pierwszego rzędu. Stałe szybkości reakcji k wyznaczone dla procesu stabilizacji wspomaganego odczynnikiem Fentona w istotny sposób przewyższały stałe szybkości k dla procesu klasycznej stabilizacji tlenowej oraz wspomaganą nadtlakiem wodoru.
9. Minimalny czas stabilizacji (t_{40}), przy którym zawartość materii organicznej w osadzie zmniejszy się o 40%, można określić zależnością $t_{40} = 0,511/k$. Wspomaganie procesu stabilizacji tlenowej za pomocą odczynnika Fentona w temperaturze pokojowej pozwala skrócić czas t_{40} do poziomu jak dla klasycznej stabilizacji tlenowej prowadzonej w warunkach termofilowych, tj. w temperaturze 333 – 338 K.
10. Nadtlenek wapnia może być wykorzystany jako alternatywne źródło nadtlenu wodoru tworząc z jonami Fe²⁺ odczynnik Fentona. Modyfikacja odczynnika Fentona z PermeOxem (handlowa postać nadtlenu wapnia) wykazała większą efektywność odbarwiania ścieków zawierających barwnik azowy Acid Red 18 w porównaniu z klasycznym odczynnikiem Fentona. Porównywalne efekty odbarwienia ścieków

uzyskano przy mniejszej ilości nadtlenu wodoru wydzielonego z wyznaczonej najkorzystniejszej dawki PermeOxu. W wyniku zastosowania tej modyfikacji uzyskano także szybsze odbarwienie ścieków w porównaniu z klasycznym odczynnikiem Fentona przy tych samych wartościach pH, stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oraz przy dawce PermeOxu, z której wydziela się taka sama ilość H_2O_2 jak wyznaczona dla klasycznego odczynnika Fentona.

11. Wiórki stalowe mogą być zastosowane jako katalizator heterogeniczny stanowiący źródło jonów żelaza, które następnie już jako katalizator homogeniczny wchodzi w reakcję z nadtlakiem wodoru tworząc odczynnik Fentona. Modyfikacja odczynnika Fentona z wykorzystaniem wiórków stalowych była skuteczna w odbarwianiu ścieków zawierających barwnik azowy Acid Red 18.
12. Efektywność wszystkich nowych modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem zarówno alternatywnego źródła nadtlenu wodoru, jak i żelaza, tj. procesów PermeOx/ Fe^{2+} , PermeOx/wiórki stalowe, PermeOx/ Fe^0 oraz H_2O_2 /wiórki stalowe podobnie jak dla klasycznego odczynnika Fentona zależy od stężenia PermeOxu bądź H_2O_2 , ilości Fe^0 bądź wiórków stalowych oraz początkowego pH i czasu reakcji.
13. Spośród opracowanych nowych modyfikacji odczynnika Fentona z alternatywnymi źródłami żelaza, tj. PermeOx/ Fe^0 , H_2O_2 /wiórki stalowe oraz PermeOx/wiórki stalowe, ten ostatni proces charakteryzował się największą szybkością odbarwiania ścieków. Efektywność wszystkich nowych modyfikacji odczynnika Fentona z alternatywnymi źródłami żelaza w odbarwianiu ścieków zawierających barwnik azowy Acid Red 18 była również większa od znanego już z literatury procesu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$.
14. Modyfikacja odczynnika Fentona z wykorzystaniem wiórków stalowych może być także zastosowana w reaktorze przepływowym. Wykazano, że w ten sposób można bardzo efektywnie odbarwiać ścieki zawierające barwnik azowy Acid Red 18. Wypełnienie reaktora z wiórków stalowych stanowiących katalizator może być regenerowane i powtórnie wykorzystane w procesie oczyszczania, co ma szczególne znaczenie dla możliwości stosowania tej metody w skali technicznej.

LITERATURA

1. Adams C.E., Eckenfelder W.W., Stein R.M.: Modification to aerobic digester design. *Wat. Res.*, **8**, 213 (1974).
2. Al-Hayek N., Doré M.: Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina supported iron. *Wat. Res.*, **24**, 973 (1990).
3. Araña J., Rendón E.T., Rodriguez J.M.D., Melián J.A.H., Diaz O.G., Peña J.P.: Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere*, **44**, 1017 (2001).
4. Arienzo M., Chiarenzelli J., Scudato R., Pagano J., Falanga L., Connor B.: Iron-mediated reactions of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP). *Chemosphere*, **44**, 1339 (2001).
5. Arnold S.M., Hickey W.J., Harris R.F.: Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2083 (1995).
6. Bandara J., Morrison C., Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P.: Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II - kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochemistry & Photobiology A-Chemistry*, **99**(1), 57 (1996).
7. Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R.: Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part 1. The ferrous ion reaction. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 462 (1951).
8. Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R.: Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part 2. The ferric ion reaction. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 591 (1951).
9. Barbusiński K.: Homeostaza mikroorganizmów osadu czynnego w warunkach sterowania zawartością biomasy. *Archiwum Ochrony Środowiska*, **3-4**, 39 (1989).
10. Barbusiński K., Filipek K.: Zintegrowane chemiczno-biologiczne procesy utleniania zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych. Materiały III Konferencji Naukowo-Technicznej „Oczyszczanie Ścieków - Promocje '96”, Ustroń-Jaszowiec, 16-18 października 1996.
11. Barbusiński K., Kościelniak H., Waloszyński M.: Działania zabezpieczające prawidłową eksploatację biologicznej oczyszczalni ścieków przemysłowych. Materiały VII Ogólnopolskiego Seminarium Naukowo-Technicznego „Ochrona Jakości i Zasobów Wód - Zasady Racjonalnej Gospodarki Wodą”, s. 235, Zakopane-Kościelisko, 3-4 października 1996.

12. Barbusiński K., Miksch K.: Relationship between organic loading and some properties of activated sludge. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **69**, 357 (1997).
13. Barbusiński K., Kościelniak H.: Rozkład zanieczyszczeń przemysłowych za pomocą reakcji Fentona. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, **4**(2), 153 (1997).
14. Barbusiński K., Kościelniak H.: Activated sludge floc structure during aerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 107 (1997).
15. Barbusiński K., Kościelniak H.: Intensyfikacja rozkładu zanieczyszczeń przemysłowych na przykładzie oczyszczania ścieków z produkcji bezwodnika maleinowego. Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej „Nowe Technologie w Uzdatnianiu Wody, Oczyszczaniu Ścieków i Gospodarce Osadowej”, s. 137, Częstochowa-Ustroń, 25-26 lutego 1997.
16. Barbusiński K., Kościelniak H.: Biologiczne oczyszczanie ścieków z produkcji 2-etyloheksanolu. Materiały Międzynarodowej Konferencji “Współczesne Problemy Gospodarki Wodno-Ściekowej”, s. 81, Koszalin-Kołobrzeg, maj 1997.
17. Barbusiński K., Kościelniak H., Waloszyński M.: Doświadczenia z eksploatacji biologicznej oczyszczalni ścieków z zakładów chemicznych. Materiały VIII Ogólnopolskiego Seminarium “Eksploatacja Oczyszczalni Ścieków”, s. 185, Cędzyna, wrzesień 1997.
18. Barbusiński K., Kościelniak H., Majer M.: Oczyszczanie wód podziemnych zalegających pod składowiskiem odpadów przemysłowych. Mat. V Ogólnopolskiego Seminarium “Biotechnologia Środowiskowa”, cz.II, s. 219, Ustroń-Jaszowiec, 10-12 grudnia 1997.
19. Barbusiński K., Filipek K.: Sposób tlenowej stabilizacji płynnych odpadów organicznych, zwłaszcza nadmiernych osadów ściekowych. *Zgłoszenie patentowe P-328590* (1998).
20. Barbusiński K., Kościelniak H.: Próby zmniejszenia ilości zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych odprowadzanych do wód powierzchniowych. Materiały VIII Krajowej i I Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej “Ochrona Jakości i Zasobów Wód - Zasady Racjonalnej Gospodarki Wodą”, s. 291, Zakopane-Kościelisko, 17-19 czerwca 1998.
21. Barbusiński K., Kościelniak H.: Działania zmierzające do poprawy warunków pracy biologicznej oczyszczalni ścieków z przemysłu chemicznego. Materiały IX Ogólnopolskiego Seminarium “Eksploatacja Oczyszczalni Ścieków”, s. 101, Cędzyna, maj 1999.
22. Barbusiński K., Kościelniak H.: Zastosowanie odczynnika Fentona do destabilizacji emulsji olejowych. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, **6** (10), 969 (1999).
23. Barbusiński K., Filipek K.: Aerobic sludge digestion in the presence of chemical oxidizing agents. Part I. Hydrogen peroxide. *Polish J. Environ. Studies*, **9**, 139 (2000).
24. Barbusiński K., Filipek K.: Aerobic sludge digestion in the presence of chemical oxidizing agents. Part II. Fenton's reagent. *Polish J. Environ. Studies*, **9**, 145 (2000).

25. Barbusiński K., Kościelniak H.: Oczyszczanie ścieków barwnych z produkcji zapalek. Materiały Ogólnokrajowego Sympozjum „Hydroprezentacje III 2000”, s. 323, Wisła 6-7 czerwca 2000.
26. Barbusiński K.: Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru. *Chemik*, **2**, 31 (2001).
27. Barbusiński K.: Skuteczne oczyszczanie ścieków przemysłowych z punktu widzenia ich toksyczności dla środowiska. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, nr 3, 110 (2001).
28. Barbusiński K.: Sposób oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych, zwłaszcza ścieków opornych na biodegradację. *Zgłoszenie patentowe P-348377* (2001).
29. Barbusiński K., Filipek K.: Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. *Polish J. Environ. Studies*, **10**, 207 (2001).
30. Barbusiński K., Kościelniak H., Sztefek M.: Wdrożenie technologii oczyszczania ścieków barwnych na bazie procesu pogłębionego utleniania. Materiały X Ogólnopolskiego Seminarium “Eksploatacja Oczyszczalni Ścieków”, s. 155, Cędzyna, maj 2001.
31. Barbusiński K.: Sposób oczyszczania ścieków przemysłowych, zwłaszcza ścieków barwnych. *Zgłoszenie patentowe P-354546* (2002).
32. Barbusiński K., Filipek K.: Aerobic sludge digestion in the presence of hydrogen peroxide and Fenton's reagent. *Polish J. Environ. Studies*, **12**, 35 (2003).
33. Barbusiński K., Majewski J.: Discoloration of azo dye Acid Red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder. *Polish J. Environ. Studies*, **12**, 151 (2003).
34. Barbusiński K.: Zastosowanie odczynnika Fentona do oczyszczania stężonych ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego. *Przemysł Chemiczny* (w druku).
35. Barbusiński K.: Intensyfikacja tlenowej stabilizacji osadów za pomocą utleniaczy chemicznych. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (w druku).
36. Barbusiński K.: The modified Fenton reaction with calcium peroxide as a source of H₂O₂. *Zgłoszone do Environmental Progress*.
37. Barbusiński K.: Toxicity of industrial wastewater treated by Fenton's reagent. *Zgłoszone do Polish J. Environ. Studies*.
38. Bauer R., Fallmann H.: The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. *Research on Chemical Intermediates*. **23**(4), 341 (1997).
39. Benedek P., Farkas P., Literary P.: Kinetics of aerobic sludge stabilization. *Wat. Res.*, **6**, 91 (1972).
40. Bezak-Mazur E.: *Elementy toksykologii środowiskowej*. Skrypt nr 344, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 1999.
41. Bidga R.J.: Consider Fenton chemistry for wastewater treatment. *Chem. Engng Prog.*, **91**, 62 (1995).
42. Biń A.: Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody. *Ochrona Środowiska*, **1**(68), 3 (1998).

43. Bishop D.F., Stern G., Fleischman M., Marshall L.S.: Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste water. *Ind. Engng Chem., Process Design and Development*, **7**, 110 (1968).
44. Bodzek M. (pod red.): *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*. Skrypt nr 1685, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
45. Bowers A.R., Gaddipati P., Eckenfelder W.W., Monsen R.M.: Treatment of toxic or refractory wastewater with hydrogen peroxide. *Wat. Sci. Technol.*, **21**, 477 (1989).
46. Bowers A.R., Cho S.H., Singh A.: Chemical oxidation of aromatic compounds: comparison of H₂O₂, KMnO₄ and O₃ for toxicity reduction and improvements in biodegradability. In "Chemical Oxidation Technologies for the Nineties", Eckenfelder W. W., Bowers A.R., Roth J.A. ads., Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 11-25, 1991.
47. Brillas E., Mur E., Casado J.: Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 973 (1996).
48. Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J.: Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 31 (1998).
49. Brillas E., Sauleda R., Casado J.: Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation processes. *J. Electrochem.*, **145**, 759 (1998).
50. Brillas E., Calpe J., C., Casado J.: Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Wat. Res.*, **34**, 2253 (2000).
51. Bulich A.A., Tung K., Scheibner G.: The luminescent bacteria toxicity test: its potential as an in vitro alternative. *J. Bioluminescence and Chemiluminescence*, **5**, 71 (1990).
52. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Pérez-Bendito D.: Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, **31**, 1985 (1997).
53. Chen R.Z., Pignatello J.J.: Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2399 (1997).
54. Chou S., Huang Y-H., Lee S-N., Huang G-H., Huang C.: Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method. *Wat. Res.*, **33**, 751 (1999).
55. D'Antonio G.: Aerobic digestion of thickened activated sludge. *Wat. Res.*, **17**, 1525 (1983).
56. Do J.S., Chen C.P.: *In situ* oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1632 (1993).
57. Do J.S., Chen C.P.: Kinetics of in situ degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 387 (1994).
58. Droste R.L., Sanchez W.A.: Microbial activity in aerobic sludge digestion. *Wat. Res.*, **17**, 975 (1983).

59. Dymaczewski Z., Sozański M. M.: *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. Wydawnictwo PZITS, Poznań 1995.
60. Eckenfelder W.W., Englande A.J.: Innovative biological treatment for sustainable development in the chemical industries. *Wat. Sci. Technol.*, **38**, 111 (1998).
61. Eisenhauer H.R.: Oxidation of phenolic wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **36**, 1117 (1964).
62. Engwall M. A., Pignatello J. J., Grasso D.: Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. *Wat. Res.*, **33**, 1151 (1999).
63. Fajerweg K., Foussard J.N., Perrard A., Debellefontaine H.: Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: the key role of pH on the catalytic behaviour of Fe-ZSM5. *Wat. Sci. Technol.*, **35**, 103 (1997).
64. Falcon M., Fajerweg K., Foussard J., Puech-Costes E., Maurette M.T., Debellefontaine H.: Wet oxidation of carboxylic acids with hydrogen peroxide. Wet peroxide oxidation (WPO[®]) process: optimal ratios and role of Fe:Cu:Mn metals. *Environ. Technol.*, **16**, 501 (1995).
65. Fenton H.J.H.: Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.*, **65**, 899 (1894).
66. Ficek M., Ficek M.: Nadtlenek wodoru – utleniacz ekologiczny. *Chemik*, **1**, 9 (1994).
67. Ganczarzyk J., Hamoda M. F., Hong-Lit Wong: Performance of aerobic digestion at different sludge solid levels and operation patterns. *Wat. Res.*, **14**, 627 (1980).
68. Gierżatowicz R., Pawłowski L.: Detoksykacja ścieków cyjankalicznych nadtleniem wodoru. *Gaz, Woda i Techn. Sanit.*, **1**, 26 (1985).
69. Gierżatowicz R.: Nadtlenek wodoru w inżynierii ekologicznej. *Ekoinżynieria*, **4**(5), 23 (1995).
70. Gierżatowicz R., Pawłowski L.: *Nadtlenek wodoru w sozotechnice – perspektywy wykorzystania*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1996.
71. Gilbert E.: Einsatz on Wasserstoffperoxid zur Behandlung Hochbelasteter Industrieabwasser. *Vom Wasser*, **62**, 307 (1984).
72. Gunz D.W., Hoffmann M. R.: Field investigation on the snow chemistry in Central and Southern California. Inorganic ions and hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.*, **24A**, 1661 (1990).
73. Haber F., Weiss J.: The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Royal Society A*, **147**, 332 (1934).
74. Haber J.A.: Świat walczy o wodę. *Chemik*, **1**, 1 (1979).
75. Hermanowicz J., Dożańska W., Dojlido J., Kozirowski B.: *Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków*. Arkady, Warszawa 1976.

76. Herrera F., Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V.: Photochemical decoloration of remazol brilliant blue and uniblue A in the presence of Fe⁺³ and H₂O₂. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3145 (1999).
77. Hsiao Y., Nobe K.: Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent. *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 943 (1993).
78. Huang P.C., Chengdi D., Tang Z.: Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, **13**, 361 (1993).
79. Huang Y-H., Chou S., Perng M-G., Huang G-H., Cheng S-S.: Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method. *Wat. Sci. Technol.*, **39**, 145 (1999).
80. Huston P.L., Pignatello J.J.: Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat. Res.*, **33**, 1238 (1999).
81. Ince N.H., Tezcanli G.: Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. *Wat. Sci. Technol.*, **40**, 183 (1999).
82. Jaros-Kamińska B., Długoński J.: Mikrobiologiczna utylizacja płynów chłodzących stosowanych przy obróbce mechanicznej metali. Materiały V Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego "Biotechnologia Środowiskowa", cz. II, s. 161, Ustroń-Jaszowiec, 10-12 grudnia 1997.
83. Jennings V.L.K., Rayner-Brandes M.H., Bird D.J.: Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*Vibrio Fischeri*): a comparison of three commercial systems. *Wat. Res.*, **35**, 3448 (2001).
84. Jones B.M., Sakaji R.H., Daughton C.G.: Effects of ozonation and ultraviolet irradiation on biodegradability of oil shale wastewater organics solutes. *Wat. Res.*, **19**, 1421 (1985).
85. Kang Y.W., Hwang K.: Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Wat. Res.*, **34**, 2786 (2000).
86. Karapetjanc M.Ch.: *Wstęp do teorii procesów chemicznych* (tłumaczył z języka rosyjskiego Bień A.). Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983.
87. Kardasz K., Kędzińska E., Konopka M., Majzner M., Kempński R., Wilkanowicz L.: Badania nad utylizacją wody odpadowej z przemysłu petrochemicznego zawierającej różnorodne zanieczyszczenia organiczne. *Przemysł Chemiczny*, **78**(6), 216 (1999).
88. Kim Soo-Myung, Vogelpohl A.: Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process. *Chemical Engineering & Technology*, **21**, 187 (1998).
89. Kitis M., Adams C. D., Daigger G. T.: The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Wat. Res.*, **33**, 2561 (1999).
90. Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Grätzel M.: Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Appl. Catal. B: Environmental.*, **3**, 85, (1993).

91. Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P.: Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, 335 (1994).
92. Kos L., Perkowski J., Ledakowicz S.: Pogłębione utlenianie ścieków włókienniczych z procesu barwienia bawełny, poliestru i poliuretanu. *Gaz, Woda i Techn. Sanit.*, **1**, 16 (2001).
93. Kosarewicz O., Wysokińska E., Firlus I., Kosmała M.: Oczyszczanie ścieków emulsyjnych zawierających Prosol 68. Materiały XVII Konferencji Naukowo-Technicznej "Postęp Techniczny w Dziedzinie Oczyszczania Ścieków", Katowice 1974.
94. Kościelniak H., Barbusiński K.: Wpływ zanieczyszczeń przemysłowych na zmiany struktury osadu czynnego. Materiały Międzynarodowej Konferencji "Współczesne Problemy Gospodarki Wodno-Ściekowej", s. 235, Koszalin-Kołobrzeg, maj 1997.
95. Kościelniak H., Barbusiński K.: Zakłócenia procesu osadu czynnego podczas oczyszczania ścieków z przemysłu chemicznego. Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej "Osiągnięcia i Problemy Oczyszczania Ścieków Przemysłowych", s. 261, Chorzów, 17-18 września 1998.
96. Kowal A.L.: Zastosowanie wody utlenionej w procesach oczyszczania wody i ścieków. *Gaz, Woda i Techn. Sanit.*, **1**, 3 (1996).
97. Kowal A.L., Świdarska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1996.
98. Kowalski T.: Proces utleniania w technologii oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska*, **3**(50), 33 (1993).
99. Kuo W.G.: Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Wat. Res.*, **26**, 881 (1992).
100. Kwon B.G., Lee D.S., Kang N., Yoon J.: Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, **33**, 2110 (1999).
101. Ledakowicz S., Olejnik D., Perkowski J., Żegota H.: Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-114. *Przemysł Chemiczny*, **80**(10), 453 (2001).
102. Lee B-D., Hosomi M., Murakami A.: Fenton oxidation with ethanol to degrade anthracene into biodegradable 9,10-anthraquinone: a pretreatment method for anthracene-contaminated soil. *Wat. Sci. Technol.*, **38**, 91 (1998).
103. Lee B-D., Hosomi M., Murakami A.: A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. *Chemosphere*, **43**, 1127 (2001).
104. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.: Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, **93**, 671 (1993).
105. Leppert T.: Ekologiczne aspekty obróbki wiórowej. *Ekologia i Technika*, vol. VI, nr 3, 87 (1998).

106. Li Z.M., Shea P.J., Comfort S.D.: Fenton oxidation of 2,4,6-Trinitrotoluene in contaminated soil slurries. *Environ. Engng*, **14**, 55 (1997).
107. Lin S.H., Peng C.F.: A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater. *Environ. Technol.*, **16**, 693 (1995).
108. Lin S.H., Lo C.C.: Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Wat. Res.*, **31**, 2050 (1997).
109. Lin S. H., Lin C. M., Leu H. G.: Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Wat. Res.*, **33**, 1735 (1999).
110. Lindsey M. E., Tarr M. A.: Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid. *Wat. Res.*, **34**, 2385 (2000).
111. Lobysheva I.I., Serezhenkov V.A., Vanin A.F.: Interaction of Peroxynitrite and Hydrogen Peroxide with Dinitrosyl Iron Complexes Containing Thiol Ligands in vitro. *Biochemistry*, **64**(2), 153 (1999).
112. Lu Ming-Chun; Roam Gwo-Dong; Chen Jong-Nan; Huang Chin-Pao: Photocatalytic oxidation of dichlorvos in the presence of hydrogen peroxide and ferrous ion. *Wat. Sci. Technol.*, **30**, 29 (1994).
113. Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A.: Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Wat. Res.*, **32**, 2607 (1998).
114. Lunar L., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., Nickel U.: Identification of metal degradation products under Fenton's reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometry. *Wat. Res.*, **34**, 3400 (2000).
115. Małyska J., Rudnicki J., Furgot H., Niezgodna K.: Wytwórnia alkoholi OXO. *Przemysł Chemiczny*, **7**, 371 (1984).
116. Mańczak K.: *Metody identyfikacji wielowymiarowych obiektów sterowania*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, (wyd. II), Warszawa 1979.
117. Matsch L.C., Drnevich R.F.: Autothermal digestion. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **49**, 296 (1977).
118. McGinnis B.D., Adams V.D., Middlebrooks E.J.: Degradation of ethylene glycol in photo-Fenton system. *Wat. Res.*, **34**, 2346 (2000).
119. Miksch K.: *Aktywność fizjologiczna drobnoustrojów w procesie osadu czynnego*. Zeszyt Naukowy Politechniki Śląskiej nr 24, Gliwice 1983.
120. Miksch K.: Homeostaza heterogennych populacji mikroorganizmów czynnych w procesach oczyszczania ścieków. *Archiwum Ochrony Środowiska*, **3-4**, 27 (1989).
121. Miller C.M., Valentine R.L.: Hydrogen peroxide decomposition and quinoline degradation in the presence of aquifer material. *Wat. Res.*, **29**, 2353 (1995).
122. Miller C.M., Valentine R.L., Roehl M.E., Alvarez P.J.J.: Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton reagent. *Wat. Res.*, **30**, 2579 (1996).

123. Molski A.: *Wprowadzenie do kinetyki chemicznej*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
124. Mopper K., Zhou X.: Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes. *Science*, **250**, 661 (1990).
125. Murphy A. P., Boegli E. J., Price M. K., Moody C. D.: A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 166 (1989).
126. Musialska A.: Doświadczenia w unieszkodliwianiu emulsji olejowych metodami termiczną i chemiczną. Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej "Osiągnięcia i Problemy Oczyszczania Ścieków Przemysłowych", s. 169, Chorzów, 17-18 września 1998.
127. Nam K., Rodriguez W., Kukor J.J.: Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, **45**, 11 (2001).
128. Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G.: Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe^{III}-EDTA-H₂O₂ system. *Chemosphere*, **45**, 59 (2001).
129. Namieśnik J.: *Zarys ekotoksykologii*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1995.
130. Naumczyk J.: Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z zastosowaniem ozonu i nadtlenu wodoru. Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Rozwój Technologii w Ochronie wód”, Międzyzdroje, 8-10 czerwca 1998.
131. Nawrocki J., Biłozor S., Kalkowska I.: Uboczne produkty utleniania domieszek wód. *Ochrona Środowiska*, **3**(50), 37 (1993).
132. Nawrocki J.: Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody. *Ochrona Środowiska*, **3**(74), 31 (1999).
133. Nedoloujko A., Kiwi J.: TiO₂ speciation precluding mineralization of 4-tert-butylpyridine. Accelerated mineralization via Fenton photo-assisted reaction. *Wat. Res.*, **34**, 3277 (2000).
134. Nerud F., Baldrian P., Gabriel J., Ogbeifun D.: Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H₂O₂ system. *Chemosphere*, **44**, 957 (2001).
135. Niewęglowska Z., Bartkiewicz B.: Stan techniki światowej w dziedzinie oczyszczania ścieków emulsyjnych. Materiały XXIII Konferencji Naukowo-Technicznej "Postęp Techniczny w Dziedzinie Oczyszczania Ścieków", Katowice 1980.
136. Nogueira R.F.P., Guimaraes J.R.: Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Wat. Res.*, **34**, 895 (2000).
137. *Ochrona Środowiska 2001*. Główny Urząd Statystyczny, Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa 2001.
138. Oleszkiewicz J.A.: *Gospodarka osadami ściekowymi - Poradnik decydenta*. Kraków, LEM s.c. 1998.

139. Otsuka S., Maruyama H., Listowsky I.: Structure, assembly, conformation, and immunological properties of the two subunit classes of ferritin. *Biochemistry*, **20**, 5226 (1981).
140. Park T.J., Lee K.H., Jung E.J., Kim C.W.: Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation. *Wat. Sci. Technol.*, **39**, 189 (1999).
141. Peddie C.C., Mavinic D.S., Jenkins C.J.: Use of ORP for monitoring and control of aerobic sludge digestion. *J. Envir. Engng, Am. Soc. civ. Engrs*, **116**, 461 (1990).
142. Pfister S., Ohse A., Winter J.: Weitergehende Mischwasserbehandlung durch Fentons Reagenz. *Korrespondenz Abwasser*, **44**, 67 (1997).
143. Pignatello J.J.: Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944 (1992).
144. Pignatello J.J., Huang L.Q.: Degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassisted iron-catalyzed hydrogen peroxide. *Wat. Res.*, **27**, 1731 (1993).
145. Pignatello J.J., Chapa G.: Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **13**(3), 423 (1994).
146. Pignatello J.J., Sun Y.: Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Wat. Res.*, **29**, 1837 (1995).
147. Plant L., Jeff M.: Hydrogen peroxide: a potent force to destroy organics in wastewater. *Chemical Engineering*, **101**, EE16 (1994).
148. Płaza G.: Bioluminescencja jako wskaźnik toksyczności. *Gospodarka Wodna*, **2**, 63 (2000).
149. PN-75/C-04616.01. Woda i ścieki. Badania specjalne osadów. Oznaczanie zawartości wody, suchej masy, substancji organicznych i substancji mineralnych w osadach ściekowych (1975).
150. Ponce de Leon C., Pletcher D.: Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 307 (1995).
151. Praca zbiorowa (red. Zieliński J.): *Chemia wody i ścieków*. Skrypt nr 1754, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
152. Praca zbiorowa (red. Nawrocki J., Biłozor S.): *Uzdatnianie wody – procesy chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2000.
153. Pratap K., Lemley A.: Electrochemical peroxide treatment of aqueous herbicide solutions. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 209 (1994).
154. Preis S., Kamenev S., Kallas J.: Oxidative purification of wastewaters containing phenolic compounds from oil shale treatment. *Environ. Technol.*, **15**, 135 (1994).
155. Prousek J.: Fenton reaction after a century. *Chemicke Listy*, **89**, 11 (1995).
156. Prousek J.: Advanced oxidation processes for water treatment - chemical processes. *Chemicke Listy*, **90**, 229 (1996).

157. Prousek J.: Advanced oxidation processes for water treatment - photochemical processes. *Chemicke Listy*, **90**, 307 (1996).
158. Pulgarin C., Peringer P., Albers P., Kiwi J.: Effect of Fe-ZSM-5 zeolite on the photochemical and biochemical degradation of 4-nitrophenol. *J. Molecular Catalysis A-Chemical*, **95**, 61 (1995).
159. Pulgarin C., Kiwi J.: Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia*, **50**(3), 50 (1996).
160. Reed B.E., Matsumoto M.R., Jensen J.N., Viadero R., Lin W.: Treatment systems – physicochemical processes (literature review). *Wat. Environ. Res.*, **70**, 449 (1998).
161. Rodriguez J., Contreras D., Parra C., Freer J., Baeza J., Durán N.: Pulp mill effluent treatment by Fenton-type reactions catalyzed by iron complexes. *Wat. Sci. Technol.*, **40**, 351 (1999).
162. Roe B., Lemley A.: Treatment of two insecticides in an electrochemical Fenton system. *J. Environ. Sci. Health B.*, **32**, 261 (1997).
163. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. DzU 212, poz. 1799.
164. Ruppert G., Bauer R., Heisler G.: UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton Reaction - Comparison of Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Chemosphere*, **28**, 1447 (1994).
165. Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R., Cater S.R.: Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Wat. Res.*, **31**, 787 (1997).
166. Sanchez L., Peral J., Domenech X.: Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by in situ photo-generated Fenton reagent. *Electrochimica Acta*, **41**(13), 1981 (1996).
167. Sangkil N., Renganathan V., Tratnyek P. G.: Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe^{III}-EDTA-H₂O₂ system. *Chemosphere*, **45**, 59 (2001).
168. Scott J. P., Ollis D. F.: Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environ. Prog.*, **14**, 88 (1995).
169. Sedlak D.L., Andren A.W.: Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 777 (1991).
170. Sedlak D.L., Andren A.W.: Effect of sorption on the oxidation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by hydroxyl radical. *Wat. Res.*, **28**, 1207 (1994).
171. Sheu S-H., Weng H-S.: Treatment of olefin plant caustic by combination of neutralization and Fenton reaction. *Wat. Res.*, **35**, 2017 (2001).
172. Sozański M.M., Jeż-Walkowiak J.: Chemiczne utlenianie w uzdatnianiu wody. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Zaopatrzenie w wodę miast i wsł”, s. 375, Poznań 1996.
173. Stadtman E.R.: Metal ion-catalyzed oxidation of proteins: biochemical mechanism and biological consequences. *Free Radic. Biol. Med.*, **9**, 315 (1990).

174. Stumm W., Morgan J.J.: Chemical aspects of coagulation. *J. Am. Wat. Wks Ass.*, **54**, 971 (1962).
175. Sun Y., Pignatello J.J.: Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 304 (1993).
176. Suzuki T., Timofei S., Kurunczi L., Dietze U., Schürmann G.: Correlation of aerobic biodegradability of sulfonated azo dyes with the chemical structure. *Chemosphere*, **45**, 1 (2001).
177. Szarawara J., Skrzypek J.: *Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
178. Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N.: A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Wat. Res.*, **35**, 2129 (2001).
179. Szwabowska E.: *Projektowanie procesów odwadniania osadów ściekowych*. Skrypt nr 1231, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1986.
180. Ślęzak Z.: Perspektywy rozwoju produkcji bezwodnika kwasu maleinowego w Z.A. „Kędzierzyn”. *Przemysł Chemiczny*, **9**, 345 (1994).
181. Świdarska-Bróż M.: Mikrozanieczyszczenia wód i możliwości ich usuwania. *Ochrona Środowiska*, **3** (50), 23 (1993).
182. Takahashi N., Nakai N.T., Satoh Y., Katoh Y.: Variation of biodegradability of nitrogenous organic compounds by ozonation. *Wat. Res.*, **28**, 1563 (1994).
183. Talinli I., Anderson G.K.: Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Wat. Res.*, **26**, 107 (1992).
184. Tang W.Z., Chen R.Z.: Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H_2O_2 /iron powder system. *Chemosphere*, **32**, 947 (1996).
185. Tang W.Z., Huang C.P.: 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.*, **17**, 1371 (1996).
186. Tang W.Z., Huang C.P.: Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants. *Environ. Technol.*, **18**, 13 (1997).
187. Tarver M.L., Castrantas H.M., Weibel A.T., Fagan M.R.: TOC reduction in petroleum process water with hydrogen peroxide. *Chem. Oxid.*, **2**, 368 (1992).
188. Valentine R.L., Wang H.C.A.: Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. *J. Envir. Engrg.*, **124**, 31 (1998).
189. Vesilind P.A.: Capillary suction time as a fundamental measure of sludge dewaterability. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **60**, 215 (1988).
190. Wang Y.T., Pai P.C., Latchaw J.L.: Effects of preozonation on the methanogenic toxicity of 2,5-dichlorophenol. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **61**, 320 (1989).
191. Wareham D.G., Mavinic D.S., Hall K.J.: Sludge digestion using ORP-regulated aerobic-anoxic cycles. *Wat. Res.*, **28**, 373 (1994).

192. Watts R.J., Kong S., Dippere M., Barnes W.T.: Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. *J. Haz. Mater.*, **39**, 33 (1994).
193. Watts R.J., Jones A.P., Chen P.H., Kenny A.: Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chlorobenzenes. *Wat. Environ. Res.*, **69**, 269 (1997).
194. Watts R. J., Stanton P. C.: Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. *Wat. Res.*, **33**, 1405 (1999).
195. White-Stevens R.: *Pesticides in the environment*, vol. 1. Marcel-Dekker, Inc., New York 1971.
196. www.chempensoftware.com/reactions/RXN067.htm
197. www.fmcchemicals.com
198. www.H2O2.com
199. www.madsci.org
200. www.medycyna.linia.pl
201. Xu Y.: Comparative studies of the Fe^{3+2+} -UV, H_2O_2 -UV, TiO_2 -UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water. *Chemosphere*, **43**, 1103 (2001).
202. Zepp R.G., Faust B.C., Hoigne J.: Citrate ion: rate constant with hydroxyl radical. *Environ. Sci. Technol.*, **26**(2), 313 (1992).
203. Zgirski A., Gondko R.: *Obliczenia biochemiczne*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1981.
204. Zieliński S.: Chemia w ochronie środowiska. *Chemik*, **6**, 161 (1997).

INTENSYFIKACJA PROCESU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW I STABILIZACJI OSADÓW NADMIERNYCH Z WYKORZYSTANIEM ODCZYNNIKA FENTONA

Streszczenie

Wyniki prezentowanych badań dowodzą, że odczynnik Fentona może być efektywnie wykorzystany w szerokim zakresie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych. Zastosowanie odczynnika Fentona do oczyszczania ścieków z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego, 2-etyloheksanolu, klejów mocznikowych oraz pestycydów wykazało, że jest to skuteczna i prosta w stosowaniu metoda oczyszczania różnorodnych ścieków przemysłowych zawierających trudno degradowalne i toksyczne zanieczyszczenia organiczne. Odczynnik Fentona może być także skutecznym sposobem trwałej destabilizacji zużytych emulsji olejowych. Poza efektywną destabilizacją uzyskuje się znaczne obniżenie wartości ChZT w fazie wodnej.

Odczynnik Fentona intensyfikuje również proces tlenowej stabilizacji osadów. W porównaniu z samym nadtlenkiem wodoru oraz klasyczną stabilizacją tlenową, odczynnik Fentona wykazuje większą efektywność mineralizacji osadów. Zdecydowanie poprawia również właściwości sedymentacyjne osadów i ich zdolność do odwadniania oraz w większym stopniu obniża wartości ChZT cieczy nadosadowej.

Wykazano, że wysoka efektywność degradacji związków organicznych nie zawsze powoduje jednoczesne obniżenie toksyczności ścieków do akceptowalnego poziomu. Dlatego oczyszczanie ścieków przemysłowych powinno być prowadzone nie tylko ze szczególnym uwzględnieniem obniżenia wartości ChZT, ale również odpowiedniego stopnia redukcji toksyczności. Przebieg zmian wartości ChZT oraz toksyczności ścieków podczas stosowania odczynnika Fentona można opisać równaniami matematycznymi uwzględniającymi wpływ H_2O_2 , $FeSO_4$ oraz temperatury reakcji na kinetykę procesu. Analiza opracowanych modeli kinetycznych potwierdziła trudności w uzyskaniu zadowalającego efektu obniżenia toksyczności w warunkach stosowania odczynnika Fentona, które były najkorzystniejsze dla efektywnego obniżenia wartości ChZT. Wyliczone w tych równaniach wartości pozornej energii aktywacji dla zmian ChZT były kilkakrotnie niższe od wartości pozornej energii aktywacji dla zmian toksyczności dla tych samych ścieków. Oznacza to, że aby uzyskać większą szybkość i efektywność usunięcia toksyczności, należy zwiększyć stężenie reagentów, wydłużyć czas reakcji lub podwyższyć temperaturę. Może się też

okazać, że celowe jest jednoczesne zwiększenie stężenia reagentów oraz wydłużenie czasu reakcji.

Opracowano także nowe modyfikacje odczynnika Fentona z wykorzystaniem alternatywnego źródła nadtlenu wodoru (PermeOx – handlowa postać nadtlenu wapnia) oraz odpadowego źródła żelaza (wiórki stalowe). Odczynnik Fentona z wykorzystaniem zarówno PermeOxu, jak i wiórków stalowych efektywnie odbarwiał ścieki zawierające barwnik azowy Acid Red 18. Wykazano wysoką skuteczność i praktyczne zalety opracowanych modyfikacji w porównaniu z klasycznym odczynnikiem Fentona (H_2O_2/Fe^{2+}). Przy zastosowaniu PermeOxu jako alternatywnego źródła nadtlenu wodoru (proces $PermeOx/Fe^{2+}$) porównywalne efekty oczyszczania ścieków barwnych uzyskiwano przy mniejszej ilości nadtlenu wodoru wydzielonego z najkorzystniejszej dawki PermeOxu w stosunku do wymaganej dawki H_2O_2 w procesie H_2O_2/Fe^{2+} .

Spośród opracowanych nowych modyfikacji odczynnika Fentona z alternatywnymi źródłami żelaza, tj. $PermeOx/Fe^0$, H_2O_2 /wiórki stalowe oraz $PermeOx$ /wiórki stalowe, proces $PermeOx$ /wiórki stalowe charakteryzował się największą szybkością odbarwiania ścieków. Istotną zaletą stosowania wiórków stalowych w modyfikacji odczynnika Fentona jest możliwość ich regeneracji i wielokrotnego wykorzystania w procesie oczyszczania. Również wykazana możliwość zastosowania modyfikacji odczynnika Fentona z wykorzystaniem wiórków stalowych w układzie przepływowym czyni tę metodę jeszcze bardziej konkurencyjną w stosunku do innych technologii. Dotychczas przy zastosowaniu klasycznego odczynnika Fentona taki sposób oczyszczania był praktycznie niemożliwy.

Opracowane modyfikacje odczynnika Fentona otwierają nowe perspektywy jego wykorzystania w technologii oczyszczania ścieków.

INTENSIFICATION OF WASTEWATER TREATMENT AND STABILIZATION OF EXCESS SLUDGES USING THE FENTON REAGENT

Summary

The results of the research show that the Fenton reagent can be successfully applied to a broad range of industrial wastewater treatment technologies. Use of the Fenton reagent in treatment of wastewater from production of maleic acid anhydride, 2-ethylhexyl alcohol, urea-formaldehyde resin adhesive and pesticides showed that this is an effective and simple to use method of treatment of various industrial wastewater containing resistant to degradation and toxic organic contaminants. Moreover, the Fenton reagent may be an effective technique employed for permanent destabilization of used oil emulsions. Except for effective destabilization effects considerable decrease in the COD values in water phase is attained.

The Fenton reagent also intensifies the process of aerobic sludge digestion. In comparison with hydrogen peroxide alone and classical aerobic sludge digestion it shows greater efficiency of sludge mineralization. It also considerably improves the sedimentation properties and dewaterability of sludges as well as to a larger degree decreases the COD values of supernatant liquid.

It has been proved that high efficiency in degradation of organic compounds does not always bring about the reduction of toxicity in wastewater to an acceptable level. Therefore, in industrial wastewater treatment special emphasis should be laid not only on decreasing COD values but also on obtaining the appropriate level of toxicity reduction. The course of changes of COD values and toxicity of wastewater when the Fenton reagent is used may be described by kinetic equations which illustrate the influence of H_2O_2 , $FeSO_4$ and reaction temperature on the kinetics of the process. The analysis of the developed kinetic models confirmed difficulties in obtaining satisfactory reduction of toxicity under most favourable conditions in which the Fenton reagent was used to effectively remove the COD values. The calculated values of the apparent activation energy for COD changes were several times smaller than the apparent activation energy for toxicity changes for the same wastewater. Therefore, in order to increase the rate and efficiency of toxicity removal it is necessary to increase the concentration of reagents, prolong the time of reaction or raise the temperature. In some cases, simultaneous increase in the concentration of reagents and prolonging the time of reaction might be purposeful.

New modifications of the Fenton reagent were also worked out using an alternative source of hydrogen peroxide (PermeOx – commercial form of calcium peroxide) as well as waste source of iron (swarf). Using both PermeOx and swarf in modifications of the Fenton reagent effective decolorization of wastewater containing azo dye Acid Red 18 was obtained. Much higher efficiency of the process as well as other practical advantages have been proved by application of these modifications in comparison with the classical Fenton reagent (H_2O_2/Fe^{2+}). When PermeOx was applied as an alternative source of hydrogen peroxide (PermeOx/ Fe^{2+} process) comparable results were achieved with a smaller amount of hydrogen peroxide given off from the most suitable dose of PermeOx in relation to the required dose of H_2O_2 in the H_2O_2/Fe^{2+} process.

Out of the three new modifications of the Fenton reagent with alternative sources of iron that have been worked out, i.e. PermeOx/ Fe^0 , H_2O_2 /swarf and PermeOx/swarf, the last one was characterized by fastest decolorization of wastewater. One of the most significant advantages of applying swarf in the modification of the Fenton reagent is that swarf might be regenerated and reused in the treatment process. Moreover, the modified Fenton reagent with swarf turned out to be very competitive in comparison with other methods as it can be applied in the continuous flow system. The application of such a method of wastewater treatment with the use of classical Fenton reagent has not been feasible before.

The modifications of the Fenton reagent that have been worked out open up new possibilities of its applications in the technologies of wastewater treatment.

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, tel. (0-32) 237-13-81
<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>

Sprzedaż i Marketing
tel. (0-32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakł. 130+50 Ark. wyd. 13 Ark. druk. 10,625 Papier offset. 70x100, 80 g
Oddano do druku 21.01.2004 r. Podpis. do druku 21.01.2004 r. Druk ukończ. w styczniu 2004 r.

Druk wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1
zam. 22/04

Książki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach

GLIWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Akademicka 2 (237-17-87)
- ◆ „FORMAT” – Akademicka 5 (architektura i budownictwo)
- ◆ „LAMBDA” – ul. Akademicka 2 (237-21-40)
- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Akademicka 16 (automatyka, elektronika, informatyka)
- ◆ „ŻAK” – ul. Kaszubska

DĄBROWA GÓRNICZA

- ◆ „ANEKS” – ul. Ludowa 19A/III

ŁÓDŹ

- ◆ „POLITECHNIKA 100” – Żeromskiego 116 PŁ.

KATOWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Krasińskiego 8
- ◆ Hurtownia „DIK” – ul. Dulęby 7
- ◆ Hurtownia „JERZY” – ul. Słoneczna 24 (258-99-58)

TYCHY

- ◆ „I Ja Tours” ul. Piłsudskiego 10 (217-00-91 w.130)

ZABRZE

- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Roosevelta 26

KRAKÓW

- ◆ Techniczna – ul. Podwale 4
- ◆ Punkt Sprzedaży WND – AGH, Al. Mickiewicza 30

GDAŃSK

- ◆ EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6 (058) 305-28-53

WARSZAWA

- ◆ Studencka – Pl. Politechniki 1
- ◆ Techniczna - ul. Kaliskiego 15
- ◆ Techniczna – ul. Świętokrzyska 14
- ◆ MDM – ul. Piękna 31

BIAŁYSTOK

- ◆ Dom Książki (Księgarnia 84) – ul. Dolistowska 3

POZNAŃ

- ◆ Księgarnia „POLITECHNIK” – ul. Piotrowo 3
- ◆ DOM Książki – Księgarnia Techniczna – ul. Półwiejska 14

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P. 3355 / 04 / 50

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 330 49 50



Fe^{2+}

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel./fax (0-prefiks-32) 237-13-81
<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>
Sprzedaż i Marketing:
tel. (0-prefiks-32) 237-18-48,
e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl

