

**MARIUSZ KOWALCZYK, TOMASZ KAMIZELA, KAMILA  
PARKITNA, MARCIN MILCZAREK\***

## **ZASTOSOWANIE REAKCJI FENTONA W TECHNOLOGII OSADÓW ŚCIEKOWYCH**

### *Streszczenie*

*Przedstawiona publikacja stanowi przegląd literatury dotyczącej wykorzystania reakcji Fentona w technologii osadów ściekowych. Zastosowanie pogłębionego utleniania daje możliwości usuwania zanieczyszczeń jak również polepszenia charakterystyki technologicznej osadów. Reakcja Fentona może stanowić efektywny czynnik kondycjonujący zarówno osady komunalne jak i przemysłowe przed odwadnianiem. Zaobserwowano wyraźne zmiany w strukturze osadów, ich właściwościach technologicznych i reologicznych, które w istotny sposób podnoszą efektywność filtracji placzkowej osadów. Ponadto kombinacja odczynnika Fentona z propagacją fali ultradźwiękowej może potęgować efekt degradacji zanieczyszczeń oraz koagulacji rozumianej jako dezintegracja i kondycjonowanie osadów ściekowych. Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy BG 401-407/1.*

Słowa kluczowe: osady ściekowe, reakcja Fentona, odwadnianie, redukcja zanieczyszczeń, ultradźwięki

### **WPROWADZENIE**

Efektywne oczyszczanie ścieków powoduje wytworzenie osadów ściekowych w ilościach, uniemożliwiających często ich właściwe i bezpieczne dla środowiska zagospodarowanie. Z ekonomicznego i praktycznego punktu widzenia, największy problem stanowią osady ściekowe kierowane do składowania. Muszą one być ustabilizowane i maksymalnie odwodnione, tak aby w jak największym stopniu można było zmniejszyć powierzchnię ich składowania i koszt transportu [Wolny 2005]. Mimo, iż w praktyce przeróbki i odwadniania

---

\*Instytut Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. +48343250917, fax. +48343721304, kparkitna@is.pcz.czest.pl

osadów ściekowych na szeroką skalę wykorzystuje się różne metody kondycjonowania, poszukiwanie nowych sposobów preparowania jest w dalszym ciągu tematem badań wielu naukowców. Zwraca się uwagę na coraz szersze wykorzystanie w tym zakresie energii pola ultradźwiękowego, które ze względu na charakter wpływu na strukturę i fizyczno-chemiczne właściwości ośrodka może spełniać rolę czynnika intensyfikującego procesy wstępnego przygotowania osadów do odwadniania [Bień, Wystalska 2008]. Uzupełnieniem powszechnie stosowanych metod kondycjonowania osadów ściekowych przed ich odwadnianiem, może być wykorzystanie reakcji Fentona. Znalazła ona zastosowanie w inżynierii środowiska nie tylko ze względu na poprawę podatności osadów ściekowych na odwadnianie dzięki procesowi koagulacji, ale również ze względu na zapewnienie stabilizacji kondycjonowanych osadów [Dębowski i in. 2008]. Użycie odczynnika Fentona w połączeniu z propagacją fali ultradźwiękowej może stać się skuteczną metodą kondycjonowania.

### ISTOTA REAKCJI FENTONA

Zaawansowane technologie utleniania AOT (ang. Advanced Oxidation Technologies), które wykorzystują niezwykle silnie utleniające właściwości rodnika hydroksylowego, stają się coraz bardziej popularne. Przemawia za tym fakt, iż rodnik hydroksylowy wchodzi w reakcje chemiczne z niemalże wszystkimi zanieczyszczeniami pochodzenia organicznego, jak i z wieloma substancjami nieorganicznymi, nie wytwarzając jednocześnie szkodliwych produktów ubocznych. Spośród wielu metod pogłębionego utleniania, reakcja Fentona ze względu na prostotę procesu i dostępność reagentów jest najczęściej stosowana w technologii osadów ściekowych. Klasyczna reakcja Fentona zachodzi przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru i jonów żelaza, jako katalizatora procesu. Mechanizm reakcji prowadzi do katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru w obecności jonów  $Fe^{2+}$ , w wyniku którego generowane są reaktywne rodniki hydroksylowe  $OH^*$  o bardzo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V [Krzemieniewski i in.].

Nadtlenek wodoru to ekologicznie korzystny czynnik utleniający, chętnie stosowany przy obróbce zanieczyszczeń, jako że produktami jego rozkładu są tylko woda i tlen [Krzemieniewski i in. 2003].

Rozkład nadtlenu wodoru katalizowanego jonami  $Fe^{2+}$  przedstawia reakcja [Zaleska, Grabowska 2008]:



Kolejne etapy reakcji prowadzą do odtwarzania jonów  $Fe^{2+}$  z jonów  $Fe^{3+}$  [Ledakowicz 2001].

Znanych jest wiele modyfikacji metody Fentona. Modyfikacje te najczęściej polegają na wprowadzeniu do środowiska reakcji jonów  $Fe^{3+}$  zamiast  $Fe^{2+}$  oraz

wprowadzenia nadmiaru  $\text{H}_2\text{O}_2$  w stosunku do dawki żelaza. W układzie  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  odtwarzane są jony  $\text{Fe}^{2+}$  oraz generowane rodniki  $\text{OH}^*$  jak i inne rodniki, które biorą udział w reakcjach utleniania i redukcji związków organicznych. Reaktywność zanieczyszczeń z utleniaczami jak i reduktorami, generowanymi w reakcjach inicjowanych w układzie  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , warunkuje skuteczność procesu [Ledakowicz 2001]. W przypadku kiedy do układu zostaną wprowadzone jony  $\text{Fe}^{3+}$  schemat reakcji chemicznej będzie przebiegał następująco [Ledakowicz 2001] :



Z definicji rodnik hydroksylowy  $\text{OH}^*$  to cząsteczka chemiczna obdarzona niesparowanym elektronem walencyjnym, wykazująca natychmiastową reaktywność z innymi związkami, w tym z innymi rodnikami [Encyklopedia Szkolna-Chemia 2001]. Jest jednym z najsilniejszych utleniaczy jakie dotychczas poznano. Wysoka skuteczność i przydatność metod pogłębionego utleniania w dużej mierze zależy od jego obecności i ilości. Inicjuje on bowiem całą masę reakcji chemicznych, prowadzących do powstania kolejnych rodników organicznych i nieorganicznych [Anielak 2000, Ficek 1994, Zarzycki 2001]. W praktyce, największy wpływ na efekt utleniania zanieczyszczeń podczas reakcji Fentona mają takie parametry jak: dawka żelaza, dawka nadtlenu wodoru, stosunek wagowy  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , pH, temperatura procesu i czas reakcji [Ledakowicz 2001, Tao Zhou i in. 2009]. Wielkość udziału jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  ma zatem ogromny wpływ na szybkość procesu utleniania zanieczyszczeń. Uważa się jednak, że wzrost zawartości jonów  $\text{Fe}^{2+}$  powyżej 50% w stosunku do  $\text{H}_2\text{O}_2$  nie polepsza efektów procesu, a dalsze dozowanie katalizatora powyżej wartości maksymalnego stężenia granicznego może powodować dezaktywację rodnika hydroksylowego [Encyklopedia Szkolna-Chemia 2001]. Wymagana dawka żelaza, podobnie jak w przypadku  $\text{H}_2\text{O}_2$ , zależy od rodzaju utlenianej substancji i powinna być wyznaczana na drodze doświadczalnej [Zarzycki 2002]. Wzrost dawki nadtlenu wodoru zwiększa efektywność utleniania zanieczyszczeń [Barbusiński 2004, Zarzycki 2002, Kitmongkonsak i in. 2005, Lucas i in. 2005]. Należy jednak pamiętać, że  $\text{H}_2\text{O}_2$  w zbyt dużej ilości w stosunku do utlenianej substancji może pełnić rolę zmiatacza rodników hydroksylowych [Barbusiński 2004, Zarzycki 2002]. Do efektywnego przebiegu reakcji Fentona wymagany jest kwaśny odczyn środowiska. Za optymalny uznaje się zakres pH od 3 do 6 [Krzemieniewski]. W większości przypadków reakcja przebiega najwydajniej dla wartości pH 3 [Zarzycki 2002, Chang i in. 2005, Hualiang i in. 2010].

Wymagany czas reakcji ściśle zależy od pozostałych parametrów procesu Fentona oraz od rodzaju eliminowanego substratu [Barbusiński 2004]. Szybkość reakcji Fentona zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Jednak ze względu na gwałtowny rozkład nadtlenu wodoru w wyższych temperaturach (od 40 do 50°C) do tlenu i wody, w praktyce zaleca się stosowanie odczynnika Fentona w zakresie 20-30°C [Barbusiński 2004].

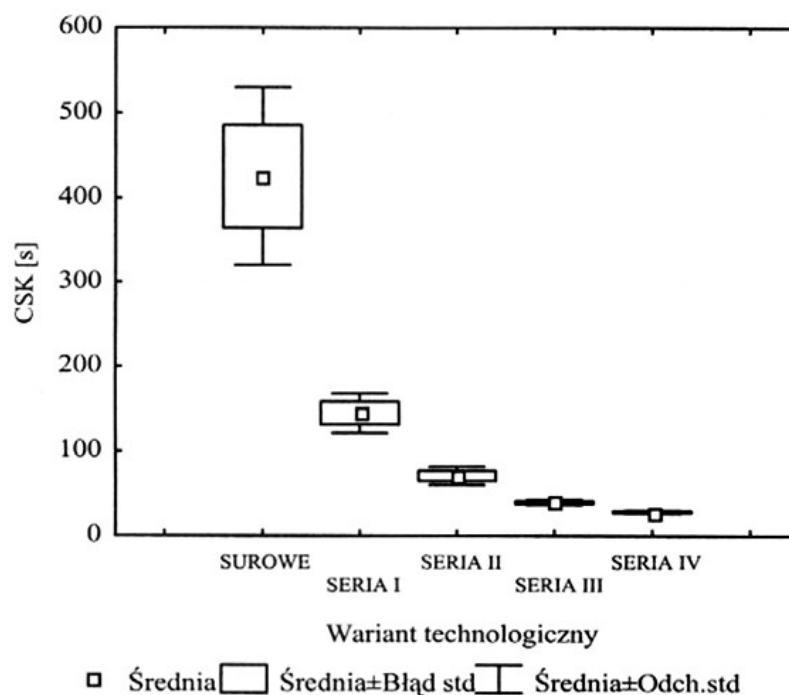
### POGŁĘBIONE UTLENIANIE Z REAKCJA FENTONA JAKO CZYNNIK KONDYCJONUJĄCY OSADY ŚCIEKOWE

Badania przeprowadzone przez Krzemieniowskiego i innych wykazały, że [Krzemieniowski i in. 2003] pogłębione utlenianie z zastosowaniem odczynnika Fentona przy użyciu jonów żelaza  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ , wpływa na właściwości osadów ściekowych, a w szczególności na ich podatność na odwadnianie. Badaniom poddano osady nadmierne oraz przefermentowane, które doprowadzono do pH równego 5. Do części próbek wprowadzono określone dawki żelaza (II) w postaci  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  i nadtlenu wodoru w postaci 30% roztworu perhydrolu, a do kolejnych żelazo (III) w postaci 40% roztworu  $Fe_2(SO_4)_3$  i nadtlenek wodoru. Ilość dawkowanego żelaza w każdym przypadku wynosiła 1,5 g, natomiast nadtlenek wodoru dodawano kolejno w następujących ilościach: 0,3 g, 0,9 g, 1,8 g oraz 3,0 g. Kondycjonowane osady ściekowe mieszano mieszadłami magnetycznymi, z wydajnością 200 obrotów/min., przez 24 godziny. Tak dobrany czas reakcji zmierzał do zapewnienia całkowitego wykorzystania odczynnika Fentona. Reakcja przebiegała w temperaturze otoczenia (ok. 20°C) [Krzemieniowski i in. 2003]. W przypadku osadów nadmiernych, zastosowanie reakcji Fentona zarówno przy użyciu żelaza (II), jak i (III), wpłynęła na poprawę efektywności odwadniania. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem dawki utleniacza uzyskiwano lepszy efekt procesu. W wyniku klasycznej reakcji Fentona zaobserwowano znaczne obniżenie czasu filtracji. Dla osadów surowych wynosił on 600 s, natomiast po wprowadzeniu odczynnika Fentona z największą dawką nadtlenu wodoru, wartość ta zmalała kilkakrotnie i wynosiła 145 s. Uwodnienie po filtracji obniżyło się z 91,70% do 80,9%. Użycie żelaza (III) do reakcji Fentona, dało jeszcze krótszy czas filtracji, wynosił on 90 s i był to czas odpowiadający najniższej dawce nadtlenu wodoru. W tym przypadku wraz ze wzrostem dawki utleniacza, czas filtracji nieznacznie wydłużał się. Uwodnienie placka osadu malało wraz ze wzrostem dawki  $H_2O_2$  i obniżyło się również do poziomu 80,39%. Zastosowanie reakcji Fentona do kondycjonowania osadów przefermentowanych, również wpłynęło na polepszenie efektywności ich odwadniania, zarówno przy użyciu żelaza (II), jak i Fe(III). Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem dawki utleniacza skracał się czas filtracji, opór właściwy filtracji oraz malało uwodnienie placka filtracyjnego. Czas filtracji ciśnieniowej niekondycjonowanych osadów przefermentowanych wynosił 4010 s, natomiast po klasycznej reakcji Fentona wynosił on 220 s, a przy użyciu żelaza (III) – 367 s. Uwodnienie placka osadu z 91,12% obniżyło się odpowiednio do 82,85% i 81,55%. Opór właściwy filtracji osiągnął niższą wartość dla reakcji Fentona z żelazem (II) i wynosił  $0,546 \cdot 10^{13}$  m/kg, a dla osadu surowego  $7,722 \cdot 10^{13}$  m/kg. Analiza wyników badań przedstawiona w tym artykule potwierdza, że wprowadzenie do układu technologicznego odczynnika Fentona wpływa na poprawienie parametrów odwadniania osadów ściekowych. Reakcja Fentona

okazała się skuteczniejsza w procesie kondycjonowania, gdy katalizowana była jonami żelaza (II) [Krzemieniecki i in. 2003].

W kolejnej publikacji do kondycjonowania osadów ściekowych przy udziale pogłębionego utleniania zastosowano reakcje Fentona z użyciem jedynie żelaza (III). Według Dębowskiego i innych, zastosowanie układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  podyktowane zostało faktem, iż żelazo (III) charakteryzuje się lepszymi właściwościami koagulacyjnymi. Ma to bezpośrednie przełożenie na technologiczną efektywność kondycjonowania osadów, a co za tym idzie wydajne poprawienie podatności na odwadnianie.

Do badań użyto próbki osadów ściekowych o objętości  $0,5 \text{ dm}^3$ , do których dawkowano reagenty chemiczne w stałym stosunku wagowym żelaza (III) do nadtlenu wodoru wynoszącym 1:4. Najpierw dodano żelazo (III), a następnie po 10 min utleniacz. Przez pierwsze 30 min eksperymentu, osady mieszano tak jak w poprzedniej publikacji z wydajnością 200 obrotów/ min przy użyciu mieszadeł magnetycznych. Reakcja również przebiegała w temp otoczenia w czasie 24 h. Zrezygnowano w tym przypadku ze względów ekonomicznych z korekty środowiska reakcji przed wprowadzeniem reagentów chemicznych. Podatność analizowanych osadów na procesy odwadniania określono na podstawie czasu ssania kapilarnego (CSK) [Krzemieniecki i in.]. CSK osadów surowych wynosił 425s. Zaobserwowano, że wraz ze zwiększeniem dawek układu utleniającego  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  wartości badanego parametru proporcjonalnie malały. Najlepszy efekt uzyskano po zastosowaniu w procesie kondycjonowania największych dawek wynoszących  $2,00 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $8,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  (seria IV). Doprowadziło to do uzyskania wartości CSK wynoszącego 27 s, co oznacza 93,7% obniżenie tego parametru [4]. Można przypuszczać, że jeszcze lepszy efekt redukcji CSK otrzymano by, gdyby reakcja Fentona prowadzona była przy optymalnym zakresie pH. Na poniższym rysunku przedstawiono zmiany CSK w układzie technologicznym dla różnych dawek reagentów chemicznych [Krzemieniecki i in.].



Rys. 1. Zmiany czasu ssania kapilarnego (CSK) po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym [Krzemieniewski i in.]

Fig. 1. The changes of capillary suction time (CSK) after 24 h retention of sludge in the technological system [Krzemieniewski i in.].

Nie stwierdzono natomiast wpływu techniki pogłębionego utleniania na zmiany koncentracji, substancji lotnych i pozostałości mineralnej w suchej masie osadu. Wartości tych parametrów pozostawały na niezmiennym poziomie [Krzemieniewski i in.].

Badania przeprowadzone przez Lu i innych [Lu i in. 2001], wykazały również znaczną poprawę wyników CSK osadów ściekowych kondycjonowanych przy użyciu odczynnika Fentona. Podczas badań wykorzystano dwa układy pogłębionego utleniania:  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  oraz  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . W obydwu przypadkach dodawano 6,0 g Fe i 3,0 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a reakcja przebiegała w zakresie odczynu wynoszącym od  $\text{pH} = 2,5$  do  $\text{pH} = 7,0$  [Lu i in. 2001]. W pracy tej dowiedziono, że opór właściwy filtracji w przypadku wykorzystania klasycznej reakcji Fentona, znacznie ograniczony był w całym zakresie  $\text{pH}$ . Natomiast, gdy dozowano układ z  $\text{Fe}^{3+}$ , procent redukcji tego parametru znacznie się obniżył, gdy  $\text{pH}$  wzrosło do 5,5 [Lu i in. 2001]. Dowiedziono, że podczas całego doświadczenia, klasyczna reakcja Fentona była skuteczniejszym systemem kondycjonującym.

Przejawiało się to zarówno poprzez redukcję oporu właściwego filtracji oraz końcowe uwodnienie placka osadu [Lu i in. 2001].

Badania nad skutecznością kondycjonowania osadów ściekowych z wykorzystaniem reakcji Fentona prowadzone były również przez Dębowskiego i innych [2008]. Autorzy artykułu przeprowadzali pogłębione utlenianie przy użyciu żelaza (II), jak i żelaza (III), których dawki wynosiły od 0,25 do 2,00 g/dm<sup>3</sup> natomiast dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pozostawały w stałym stosunku wagowym do żelaza wynoszącym 1:4. Warunki przeprowadzonych badań były identyczne, jak podczas badań przeprowadzonych przez Krzemieniowskiego i innych, z wyjątkiem objętości prób kondycjonowanych osadów, które w tym przypadku wynosiły 1 dm<sup>3</sup>. W trakcie badań kontrolowano czas ssania kapilarnego, opór właściwy filtracji oraz uwodnienie placka osadu po filtracji próżniowej [3]. Dowiedziono, że zarówno klasyczna reakcja Fentona, jak i ta z wykorzystaniem żelaza (III) okazała się skutecznym sposobem kondycjonowania osadów ściekowych. Wszystkie wartości badanych parametrów były zadawalające w porównaniu z otrzymanymi dla osadów niepreparowanych. Podatność osadów na odwadnianie zwiększała się wraz z wprowadzeniem do układu większych dawek reagentów chemicznych [Dębowskiego i in. 2008]. Najlepsze wyniki uzyskano po zastosowaniu dawek wynoszących 2,0 g Fe/dm<sup>3</sup> i 8,0 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Można również stwierdzić, że zastosowanie żelaza (III) okazało się skuteczniejszym sposobem preparowania w porównaniu z klasyczną reakcją Fentona.

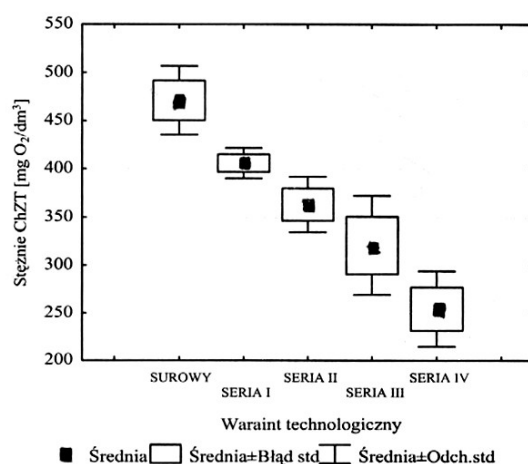
#### USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W WYNIKU REAKCJI FENTONA

Procesy biochemicznego rozkładu substancji organicznych w wielu przypadkach nie przebiegają z właściwą szybkością i wydajnością. Często konieczne jest wcześniejsze usunięcie trudno biodegradowalnych substancji albo podanie ich procesowi chemicznemu, tak aby otrzymane produkty rozkładu chemicznego łatwo ulegały rozkładowi biologicznemu [Perkowski, Sidor 2007]. Do metod chemicznych umożliwiających opisane działanie należą procesy pogłębionego utleniania. Ich zaletą jest to, że poza usunięciem związków organicznych występuje też destrukcja zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych oraz związków toksycznych do form prostszych, ulegających dalszemu rozkładowi na drodze biologicznej. Równocześnie wiele zanieczyszczeń organicznych może ulec rozkładowi bezpośrednio do ditlenku węgla i wody [Bień 1998, Ratanatamskul i in. 2005]. Proces utleniania substancji organicznych za pomocą odczynnika Fentona przebiega stopniowo, począwszy od węglowodorów, poprzez alkohole i aldehydy (ketony) do nadtlenków kwasów organicznych. Utlenieniu ulegają m.in. pestycydy, barwniki, związki humusowe, fenole, ketony,



alkohole, benzen, nitrobenzen, perchloroetylen, toluen, p-toluen, formaldehyd, a także anilina [Ratanatamskul i in. 2005, Bacardit i in. 2005, Barbusiński 2004, Kos, Perkowski 2005, Santos i in. 2005].

Krzemieniowski i inni, rozpatrywali reakcję Fentona, nie tylko jako czynnik kondycjonujący osady ściekowe, ale kontrolowali również przebieg zmian stężenia związków organicznych wyrażonych jako ChZT w odcieku po filtracji próżniowej osadów. ChZT oznaczone w filtracie pochodzącym z osadów niepreparowanych wynosiło  $470,7 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ . Stwierdzono, że zmiany wartości tego parametru zależały bezpośrednio od wykorzystywanych w eksperymencie ilości reagentów chemicznych. Skuteczność usunięcia substancji węglowych rosła wraz ze wzrostem dawek układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Zastosowanie najniższej dawki wynoszącej  $0,5 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  i  $2,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  (seria I) pozwoliło już na uzyskanie 13,6 % obniżenie ChZT. Najlepsze efekty technologiczne uzyskano, gdy do osadów dozowano  $2,00 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  i  $8,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  (seria IV). uzyskano 46% obniżenie ChZT. Na poniższym rysunku przedstawiono zmiany stężenia ChZT w filtracie dla różnych dawek testowanych reagentów chemicznych.



Rys. 2. Zmiany stężenia ChZT w filtracie po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym [Dębowski i inni]

Fig. 1. The changes of the concentration of COD in the filtrate after 24 h retention of sludge in the technological system [Dębowski et al.]

W kolejnej pracy [Barbusiński i Filipek 2000], uzyskane efekty stabilizacji osadów ściekowych z wykorzystaniem reakcji Fentona okazały się dużo bardziej wydajne, niż stosowanie klasycznej stabilizacji tlenowej. Badania doprowadziły do zmniejszenia stężenia trudno rozkładalnych substancji organicznych, poprawiły podatność na odwadnianie oraz doprowadziły do obniżenia



objętości stabilizowanych osadów. Wartość ChZT w analizowanym doświadczeniu, przy zastosowaniu odczynnika Fentona, została obniżona od 49 do 53% [Barbusiński, Filipek 2000]. Świdarska i inni badali efektywność utleniania za pomocą odczynnika Fentona dwóch grup zanieczyszczeń organicznych: barwników oraz substancji humusowych. Wykazali, że budowa chemiczna utlenianych związków organicznych jest istotnym czynnikiem, decydującym o efektywności procesu. Dla trzech badanych barwników: czerwieni helionowej BB, żółcieni polfalanowej GRL oraz żółcieni kwasowej trwałej G, optymalne dawki Fe(II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oraz pH, w badanym zakresie, znacznie się różniły. Konieczne jest więc indywidualne dobranie optymalnych warunków prowadzenia procesu utleniania dla konkretnych ścieków barwnych. Stwierdzono również, że utlenianiu ulegają obie frakcje substancji humusowych, to znaczy kwasy fulwowe i kwasy huminowe. Wykazano, że procesy pogłębionego utleniania pozwalają na pełną mineralizację do ditlenku węgla i wody wielu związków refrakcyjnych, trudno ulegających biodegradacji, szkodliwych dla człowieka i środowiska naturalnego. W przypadku niepełnego rozkładu związków organicznych, powstające formy mają prostszą budowę i mniejszą masę cząsteczkową, a przez to są łatwiej przyswajane przez mikroorganizmy w procesach biologicznego oczyszczania [Świdarska i in.]. Podsumowując można stwierdzić, iż odczynnik Fentona znajduje coraz większe zastosowanie w technologiach ochrony środowiska. Ma na to wpływ jego ekologiczny i ekonomiczny charakter a także duża siła utleniająca rodników hydroksylowych oraz ich nie selektywne działanie.

#### **POŁĄCZENIE REAKCJI FENTONA Z PROPAGACJĄ FALI ULTRADŹWIĘKOWEJ**

W procesach pogłębionego utleniania, oprócz klasycznej reakcji Fentona, coraz częściej wykorzystuje się jej modyfikacje. Polegają one zazwyczaj na zastosowaniu innego katalizatora w miejscu Fe<sup>2+</sup>, wykorzystaniu procesów elektrochemicznych, promieniowania UV, czy ultradźwięków. Celem tych innowacji jest wygenerowanie dodatkowych rodników hydroksylowych, dzięki czemu proces utleniania zanieczyszczeń przebiega bardziej efektywnie. Ciągłe prowadzone są badania nad optymalizacją efektów degradacji zanieczyszczeń i minimalizacją kosztów tej metody, dlatego liczba modyfikacji reakcji Fentona stale rośnie [Chang i in. 2005].

Z analizy wyników badań zestawionych w artykule [Jian-Hui Sun i in. 2007] wynika, że połączenie ultradźwięków i reakcji Fentona wpływa korzystnie na degradację zanieczyszczeń. Dowiedziono, że preparowanie zarówno samymi ultradźwiękami, jak i jedynie odczynnikiem Fentona, nie przyniosło tak zadowalających wyników, jak w przypadku reakcji Fentona w połączeniu z nadźwiękawianiem. Autorzy w swojej pracy analizowali skuteczność tej metody na przykładzie degradacji barwnika Acid Black 1 (AB1). W celu określenia opty-

malnych warunków kondycjonowania przy użyciu ultradźwięków i reakcji Fentona, badano wpływ wartości pH, dawek  $\text{Fe}^{2+}$ , dawek  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mocy ultradźwięków oraz temperatury. Ustalono, że wszystkie te parametry mają wpływ na efektywność procesu degradacji barwnika AB1. Badanie wpływu zmiany pH wykazało, że zmiana odczynu z pH=6 do pH=3 przyniosło poprawę efektywności degradacji z 5,13% do 98,83%. Obniżenie do pH 2 spowodowało obniżenie wydajności procesu do 60,37%. Efektywność odbarwiania zwiększała się wraz ze zwiększeniem mocy nadźwiękawiania, która wpływała na wygenerowanie większej ilości rodników hydroksylowych  $\text{OH}^*$ . Podobnie było w przypadku żelaza (II). Zwiększenie dawki  $\text{Fe}^{2+}$  z 0,006 do 0,028  $\text{mg}/\text{dm}^3$  przyniosło zmianę wydajności procesu degradacji barwnika AB1 z 57,87% do 97,00%. Autorzy uznali, że wystarczającą dawką  $\text{Fe}^{2+}$  do wygenerowania pożądanej ilości  $\text{OH}^*$  jest 0,014  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , ponieważ zbyt wysokie stężenie jonów żelaza w wodzie nie jest pożądane. Zbadano również wpływ dawki nadtlenku wodoru. Efektywność procesu wzrosła z 67,00% do 92,39% gdy zwiększono dawkę  $\text{H}_2\text{O}_2$  z 0,28 do 0,44  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Dalsze dawkowanie nadtlenku wodoru nieznacznie spowolniło reakcję i efektywność degradacji barwnika AB1. Zbadano również wpływ temperatury na efektywność procesu ultradźwięki / reakcja Fentona. Wykazano, że zwiększenie temperatury z 20 do 40 °C, poprawiło efektywność degradacji z 92,39% do 99,14%. Podwyższenie temperatury wpływa korzystnie na szybkość reakcji chemicznych, ale nie jest pożądane w czasie procesu nadźwiękawiania oraz ze względu na gwałtowny rozkład nadtlenku wodoru w wyższych temperaturach, dlatego zrezygnowano ostatecznie ze zmiany tego parametru i uznano temperaturę otoczenia jako optymalną.

Podsumowując wyniki badań przedstawione w publikacji [Jian-Hui Sun i in. 2007], nie ulega wątpliwości, iż połączenie ultradźwięków i reakcji Fentona staje się skuteczną metodą degradacji zanieczyszczeń. Według autorów optymalne warunki tego procesu to: pH 3,0, dawka  $\text{Fe}^{2+}$  równa 0,014  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , dawka  $\text{H}_2\text{O}_2$  równa 0,44  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , częstotliwość ultradźwiękowa 40 kHz, temperatura procesu 20 °C. Przeprowadzenie degradacji barwnika AB1 w takich warunkach w czasie 30 min zapewnia 98,83% efektywności procesu [Jian-Hui Sun i in. 2007].

Zhang i inni [2009], przeprowadzili badania określające wpływ połączenia ultradźwięków i reakcji Fentona na proces degradacji zanieczyszczeń. Badania dotyczyły degradacji barwnika Acid Orange 7. Wykazano, że kombinacja ultradźwięków i procesu Fentona może doprowadzić do znacznego obniżenia stężenia tego barwnika. Skuteczność procesu zależała od parametrów omówionych już wcześniej na podstawie pracy [Jian-Hui Sun i in. 2007]. Wyniki badań wykazały, że efektywność procesu była wyższa, gdy zwiększono stężenie nadtlenku wodoru i moc nadźwiękawiania, ale zmniejszyła się gdy doszło do podwyższenia początkowej wartości pH. Zbyt duże stężenie jonów żelaza doprowadza do „zmiatania” rodników hydroksylowych [Zhang i in. 2009]. Według autorów

zastosowanie ultradźwięków doprowadza do szybszego, w porównaniu z mechanicznym mieszaniem, rozpuszczania cząstek żelaza, na skutek procesu kawitacji. Dzięki temu jony hydroksylowe są efektywniej generowane, a degradacja zanieczyszczeń przebiega w krótszym czasie.

Celem badań przedstawionych przez Joan i innych [Iordache i in. 2007], było określenie wpływu reakcji Dentona oraz połączenia ultradźwięków z reakcją Fentona na degradację zanieczyszczeń. W obydwu przypadkach doszło do oczekiwanej degradacji zanieczyszczeń organicznych, jednak większą efektywność otrzymano w przypadku połączenia ultradźwięków i odczynnika Fentona. Skuteczność tej metody, podobnie jak w poprzednio omawianych publikacjach, autorzy przypisują wpływowi pola ultradźwiękowego na efektywniejszą „produkcję” rodników hydroksylowych niezbędnych do utleniania zanieczyszczeń [Iordache i in. 2007].

Analiza publikacji dotyczących połączenia propagacji fali ultradźwiękowej i reakcji Fentona potwierdza skuteczność kombinacji tych procesów w degradacji zanieczyszczeń. Okazuje się, że jest to metoda bardziej efektywna w porównaniu z reakcją Fentona prowadzoną samodzielnie, czy też w porównaniu z preparowaniem samymi ultradźwiękami. Ze względu na prostotę procesu, brak wymagań specjalistycznej aparatury i niewysokie koszty reagentów, zastosowanie połączenia ultradźwięków i reakcji Fentona staje się obiecującą metodą kondycjonowania w technologii osadów ściekowych [Torres i in. 2007, Pham i in. 2010, Ming-Chun Lu i in.].

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzony przegląd literaturowy miał na celu poznanie możliwości wykorzystania reakcji Fentona w technologii osadów ściekowych. Analiza wyników badań wielu autorów dostarcza informacji o szerokim zastosowaniu pogłębionego utleniania z odczynnikiem Fentona. Okazuje się, że metoda ta może być stosowana samodzielnie lub w połączeniu z propagacją fali ultradźwiękowej. Dodatkowe napromieniowanie ultradźwiękowe znacznie zwiększa „produkcję” rodników hydroksylowych, a tym samym doprowadza do skrócenia czasu ostatecznej degradacji zanieczyszczeń.

Zgromadzone informacje pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Zastosowanie reakcji Fentona wpływa korzystnie na efektywność redukcji zanieczyszczeń. W procesie tym oprócz rozkładu związków organicznych do ditlenku węgla i wody, miejsce ma rozkład związków toksycznych i trudno biodegradowalnych do form prostszych i ulegających biodegradacji.
- Pogłębione utlenianie z odczynnikiem Fentona stanowi skuteczny czynnik kondycjonujący osady ściekowe. Wpływa korzystnie na efektywność od-

wadniania, co szczególnie mocno zaznacza się w skróceniu czasu odwadniania podczas filtracji próżniowej.

- Połączenie ultradźwięków i pogłębionego utleniania z odczynnikiem Fentona daje możliwości efektywniejszego usunięcia zanieczyszczeń. Jest to możliwe dzięki propagacji fali ultradźwiękowej, która wpływa korzystnie na ilość wygenerowanych rodników hydroksylowych z  $H_2O_2$ .

#### LITERATURA

1. ANIELAK A. M.: *Chemiczne fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2000, Warszawa.
2. BACARDIT J., GRACIA-MOLINA V., GIMENEZ J., CHAMARRO E., SANS C.: *Esplugas S., Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 391-396
3. BARBUSIŃSKI K., FILIPEK K.: *Aerobic Sludge Digestion in the Presence of Chemical Oxidizing Agents Part II. Fenton's Reagent*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 3 (2000), 145÷149
4. BARBUSIŃSKI K.: *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2004, Warszawa
5. BARBUSIŃSKI K.: *Odczynnik Fentona w ochronie środowiska*. Laboratorium -wydanie specjalne "woda", 2004
6. BIEN J., WYSTALSKA K.: *Problemy gospodarki osadowej*. Materiały Konferencyjne „Inżynieria i ochrona środowiska”, Częstochowa, 2008, tom 11, nr 1, str. 5-11
7. BIŃ A.: *Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody*. Ochrona Środowiska, 1998, 1, 68
8. CHANG C.-Y., HSIEH Y.-H., EYAO K.-S., WEI M.-C., HSIEH L.-L.: *The effect of pH on hydroxyl free radical reaction rate in the Fenton process*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 343-348
9. DEBOWSKI M., ZIELIŃSKI M., KRZEMIENIEWSKI M.: *Skuteczność kondycjonowania osadów ściekowych metodą Fentona*. Ochrona środowiska, Olsztyn, 2008, Vol. 30, Nr 2
10. Encyklopedia Szkolna -Chemia, WSiP, Warszawa, 2001
11. FICEK M.: *Nadtlenek wodoru -utleniacz ekologiczny*, Chemik, 1994, 1, 9-11
12. HUALIANG L, HENGYI LE, QIANG YUA, ZHONG LI, XIN FENG, BOJIE YANG.: *Effect of low frequency ultrasonic irradiation on the sonoelectro-Fenton degradation of cationic red X-GRL*. Chemical Engineering Journal 160, 417-422, 2010

13. HUI ZHANG, JIANHUA ZHANG, CHUNYANG ZHANG, FANG LIU, DAOBIN ZHANG.: *Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation*. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 325–330, 2009
14. IORDACHE IOAN, STEVEN WILSON, ELSA LUNDANES, AELENEI NECULAI.: *Comparison of Fenton sono-Fenton bisphenol A degradation*. *Journal of Hazardous Materials* 142, 559–563, 2007
15. JIAN-HUI SUN, SHENG-PENG SUN, JING-YU SUN, RUI-XIA SUN, LI-PING QIAO, HUI-QIN GUO, MAO-HONG FAN.: *Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation*. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 761–766, 2007
16. KITMONGKONSAK M., LU M.-C., RATANATAMSKUL C.: *Degradation of Blak B by fluized-bed Fenton process*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 368-373
17. KRZEMIENIEWSKI M., DĘBOWSKI M., SIKORA J.: *Możliwość zastosowania reakcji Fentona w procesach kondycjonowania i stabilizacji osadów pochodzących z ośrodków intensywnej hodowli ryb*. Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn
18. KRZEMIENIEWSKI M., JANCZUKOWICZ J., PESTA J., DĘBOWSKI M.: *Wpływ reakcji Fentona oraz zjawisk zachodzących podczas przepływu prądu elektrycznego na kondycjonowanie osadów ściekowych*. *Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej, Inżynieria Środowiska*, 2003, 21, ss. 195-214
19. LEDAKOWICZ S., OLEJNIK D., PERKOWSKI J., SEGOTA H.: *Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Tryton X-114*. *Przemysł Chemiczny*, 80(10), 453 – 459, 2001
20. LU M.-C., LIN C.-J., LIAO C.-H., TING W.-P., HUANG R.-Y.: *Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent*. *Wat. Sci. Technol.*, 44, 327-332, 2001
21. LUCAS M. S., PERES J. A.: *Oxidation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H2O2/solar light processes*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 397-402
22. MING-CHUN LU, CHIEN-JUNG LIN, CHIH-HSIANG LIAO, RUI-YUAN HUANG, and WANG-PING TING.: *Dewatering of activated sludge by Fenton's reagent*. Chia Nan University of Pharmacy and science, Taiwan 717, ROC
23. MING-CHUN LU, CHIEN-JUNG LIN, CHIH-HSIANG LIAO, WANG-PING TING, and RUI-YUAN HUANG.: *Influence of pH on the dewatering*

- of activated sludge by Fenton's reagent*. Chia Nan University of Pharmacy and science, Taiwan 717, ROC
24. PERKOWSKI J., KOS L.: *Treatment of wastewater with high detergent content by Fenton's method*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 356-361
  25. PERKOWSKI J., SIDOR M.: *Badania rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych w wybranych procesach pogłębionego utleniania*. Ochrona Środowiska 2007, Nr. 1, str. 19-25, 2007
  26. R.A. TORRES, F. ABDELMALEK, E. COMBET, C. P'ETRIER, C. PULGARIN.: *A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural Waters*. Journal of Hazardous Materials 146, 546-551, 2007
  27. RATANATAMSKUL C., CHINTITANUN S., LU M-C.: *Catalytic degradation of aniline by iron oxide in the presence of hydrogen peroxide*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 374-377
  28. SANTOS A., RODRIGUEZ S., GARCIA-OCHOA F., YUSTOS P.: *Oxidation and mineralization of substituted phenols by Fenton's reagent and catalytic wet oxidation*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 274-251
  29. ŚWIDERSKA R., CZERWIŃSKA M., KUTZ R.: *Utlenianie zanieczyszczeń organicznych a pomocą odczynnika Fentona*. Katedra Technologii Wody i Ścieków, Politechnika Koszalińska, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa
  30. T.T.H. PHAM, S.K. BRA, R.D. TYAGI, R.Y. SURAMPALLI.: *Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge*. Ultrasonics Sonochemistry 17, 38-45, 2010
  31. TAO ZHOU, TEIK-THYE LIM, XIAOHUA LU, YAOZHONG LI, FOOK-SIN WONG : *Simultaneous degradation of 4CP and EDTA in a heterogeneous Ultrasound/Fenton like system at ambient circumstance*. Separation and Purification Technology 68, 367-374, 2009
  32. WOLNY L.: *Ultradźwiękowe wspomaganie procesu przygotowania osadów ściekowych do odwadniania*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2005
  33. ZALESKA A., GRABOWSKA E.: *Nowoczesne procesy utleniania – ozonowanie, utlenianie fotokatalityczne, reakcja Fentona*. Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2008.
  34. ZARZYCKI R. (red.): *Gospodarka komunalna w miastach*. PAN, 2001, Łódź
  35. ZARZYCKI R. (red.): *Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska*. Polska Akademia Nauk, 2002, Łódź

## THE USE OF FENTON REACTION IN THE TECHNOLOGY OF SEWAGE SLUDGE

### *S u m m a r y*

*The presented publication is a review of the literature on the use of the Fenton reaction in the technology of sewage sludge. Application of advanced oxidation provides opportunities for pollution reduction and improvement of the technological characteristics of the sediments. Fenton reaction may be an effective factor in conditioning both municipal sludge and industrial purposes against dehydration. It was observed a marked change in the sediment structure, their technological and rheological properties, which significantly improve the efficiency of sludge filtration cakes. In addition, the combination of Fenton reagent with the propagation of ultrasonic waves can enhance the degradation effect of pollution and coagulation understood as the disintegration and conditioning of sewage sludge. Scientific work financed from the budget for science in the years 2010-2012 as a research project BG 401-407/10.*

Key words: sewage sludge, Fenton reaction, dewatering, reduction of pollution, ultrasound