

Izabela PŁONKA<sup>1</sup>, Barbara PIECZYKOLAN<sup>1</sup>, Krzysztof BARBUSIŃSKI<sup>1</sup>  
Aneta MAGIERA<sup>1</sup> i Agnieszka KOCOT<sup>1</sup>

## ODBARWIANIE ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH ACID GREEN 16 ZA POMOCĄ ODCZYNNIKA FENTONA Z NADTLENKIEM WAPNIA

### DISCOLORATION OF SOLUTIONS CONTAINING ACID GREEN 16 USING OF FENTON'S REAGENT WITH CALCIUM PEROXIDE

**Abstrakt:** Barwniki należą do organicznych związków chemicznych i są zbudowane z pochodnych aromatycznych benzenu, naftalenu, antracenu i związków heterocyklicznych posiadających luźno związane z cząsteczką elektrony  $\pi$ . Kolor zawdzięczają występowaniu podstawników, np. chromoforów. Barwnik Acid Green 16 wykorzystywany jest do celów przemysłowych. Posiada zastosowanie do barwienia drewna, jedwabiu naturalnego, wełny i skóry, a także w środkach wykorzystywanych w gospodarstwie domowym. Barwniki występujące w ściekach przemysłowych sprawiają wiele problemów ze względu na swoją toksyczność, niską podatność na biodegradację oraz intensywny kolor. Dlatego tego typu ścieki są oczyszczane z wykorzystaniem metod pogłębionego utleniania chemicznego (Advanced Oxidation Processes - AOPs), w których generowane są rodniki hydroksylowe -  $\text{OH}^\cdot$ , charakteryzujące się bardzo wysoką reaktywnością w stosunku do większości zanieczyszczeń organicznych. Przeprowadzono badania nad odbarwianiem roztworu zawierającego barwnik Acid Green 16, stosując modyfikację klasycznej reakcji Fentona. W badaniach wykorzystano alternatywne źródło nadtlenu wodoru, jakim jest nadtlenek wapnia - Ixper<sup>®</sup> 75C. Dodatkowo proces był wspomagany promieniowaniem UV przy użyciu nisko- i średniociśnieniowej lampy UV. Efektywność odbarwiania oceniano na podstawie analizy stężenia barwnika Acid Green 16. W trakcie badań ustalano wpływ poszczególnych parametrów procesu: dawki nadtlenu wapnia, wartości pH, stosunku  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^\circledast$  oraz czasu naświetlania. Uzyskane wyniki badań wykazały, że proces modyfikacji odczynnika Fentona umożliwił efektywne odbarwienie roztworu. W przypadku zastosowania lampy niskociśnieniowej najlepsze efekty odbarwienia otrzymano dla dawki nadtlenu wapnia wynoszącej 250 mg Ixper<sup>®</sup> 75C /dm<sup>3</sup>, stosunku  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^\circledast$  wynoszącego 0,4, przy czasie naświetlania 10 minut oraz odczynie pH = 3. Wówczas w roztworze barwę zredukowano w 98,5% do poziomu 1,50 mg/dm<sup>3</sup>. Z kolei dla lampy średniociśnieniowej i najkorzystniejszych parametrów prowadzenia procesu odbarwiania obniżono stężenie barwnika w roztworze do 0,80 mg/dm<sup>3</sup> dla dawki Ixper<sup>®</sup> 75C wynoszącej 200 mg/dm<sup>3</sup> i uzyskano redukcję w 99,2% (stosunek  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^\circledast = 0,4$ , czas naświetlania  $t = 10$  min, pH = 2).

**Słowa kluczowe:** barwniki, odbarwianie, odczynnik Fentona, procesy pogłębionego utleniania

### Wprowadzenie

Produkt generowany podczas reakcji jonów żelaza(II) oraz nadtlenu wodoru w silnie kwaśnym środowisku został odkryty w 1894 roku przez H.J.H. Fentona. Zauważono, że reagent powstający podczas reakcji posiada bardzo silne właściwości utleniające w stosunku do kwasów organicznych. Kolejne badania nad procesem pozwoliły stwierdzić, że jest bardzo silnym utleniaczem chemicznym, który utlenia zanieczyszczenia trudno degradowalne i zwiększa podatność na biodegradację związków trudno rozkładalnych [1]. Obecnie w celu poprawy efektywności degradacji zanieczyszczeń przy jak najniższych kosztach prowadzenia procesu coraz częściej wprowadzane są modyfikacje podstawowej reakcji Fentona. Liczne badania skupiają się na poszukiwaniu alternatywnych źródeł jonów

<sup>1</sup> Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: izabela.plonka@polsl.pl, rie4@polsl.pl  
Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 16, Zakopane, 5-8.10.2016

żelaza oraz nadtlenu wodoru. Bardzo ważnym aspektem jest również możliwość poprawy efektywności procesu poprzez wspomaganie reakcji Fentona promieniowaniem UV, proces fotokatalitycznej reakcji Fentona (UV-Fenton) oraz poprzez wykorzystanie procesów elektrochemicznych, tzw. Elektro-Fenton. Proces UV-Fenton opiera się na podstawowej reakcji pomiędzy jonami żelaza(II) oraz nadtlaniem wodoru wspomaganą promieniowaniem UV. Istotą modyfikacji jest bardziej efektywne przeprowadzanie procesu dzięki większej możliwości generowania rodników  $\text{OH}^\bullet$ . W klasycznej reakcji Fentona redukcja jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  jest bardzo niewielka. Kiedy następuje wyczerpanie jonów żelaza, reakcja zostaje zatrzymana. Promieniowanie UV pozwała na fotoredukcję jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  i tym samym jony te mogą ponownie reagować z nadtlaniem wodoru, generując większą ilość rodników  $\text{OH}^\bullet$ . Jony  $\text{Fe}^{3+}$  powstające podczas klasycznej reakcji Fentona mogą reagować z rodnikami  $\text{OH}^\bullet$ , natomiast pod wpływem promieniowania UV zachodzi fotokatalityczna reakcja odwrotna, której efektem jest powstawanie większej ilości rodników  $\text{OH}^\bullet$  [1-6].

Proces Fentona umożliwia degradację barwników, alifatycznych i chlorowanych związków aromatycznych, polichlorowanych bifenyli. W procesie dochodzi również do utlenienia: alkoholi, ketonów, fenoli, toluenu, p-toluenu, benzenu, chlorobenzenu, nitrobenzenu, aniliny, formaldehydu, związków humusowych, a także pestycydów [1]. Głównym zanieczyszczeniem ścieków pochodzących z przemysłu chemicznego i włókienniczego są barwniki, z tego względu bardzo często do ich oczyszczania stosowany jest odczynnik Fentona. Barwnik Acid Green 16 jest stosowany głównie do barwienia wełny i włókien pochodzenia zwierzęcego w różnych stadiach przerobu, do barwienia drewna, skóry oraz środków chemii gospodarstwa domowego. Charakteryzuje się również przeciętną trwałością na światło i czynniki mokre. Jednak Acid Green 16 jest chętnie stosowany ze względu na efektywność wybarwień i intensywność koloru [7].

Przeprowadzono badania procesu odbarwienia roztworu zawierającego barwnik Acid Green 16 zmodyfikowaną metodą odczynnika Fentona. Na efektywność usuwania zanieczyszczeń, w tym również barwy, ma wpływ wiele czynników, takich jak: dawka  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH, stosunek  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , temperatura oraz czas reakcji. Wpływ na stopień degradacji zanieczyszczeń ma również rodzaj usuwanej substancji [1, 8].

## Metodyka badań

Procesowi odbarwienia poddano roztwór sporządzony na bazie wody wodociągowej z barwnikiem Acid Green 16 o stężeniu  $100 \text{ mg/dm}^3$  i charakterystycznym ciemnozielonym kolorze. W procesie zastosowano zmodyfikowany odczynnik Fentona wspomagany promieniowaniem UV. Modyfikację stanowiło alternatywne źródło nadtlenu wodoru, jakim jest nadtlenek wapnia. W handlu spotkać można następujące produkty zawierające nadtlenek wapnia: PermeOx, PermeOx Plus, Ixper<sup>®</sup> 60C i Ixper<sup>®</sup> 75C. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem produktu Ixper<sup>®</sup> 75C amerykańskiej firmy Solvay. Produkt występuje w postaci białego, bezzapachowego proszku o zawartości 75% nadtlenu wapnia,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , środków wiążących oraz wypełniaczy. Jedną z najważniejszych właściwości Ixperu<sup>®</sup> 75C jest bardzo wysoka stabilność temperaturowa. Produkt przechowywany w suchych warunkach w temp. ok.  $20^\circ\text{C}$  nie traci wolnego tlenu

nawet przez kilka miesięcy. Ixper<sup>®</sup> 75C jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie, nie jest higroskopijny i rozkłada się w środowisku wilgotnym z wytworzeniem tlenu. Ixper<sup>®</sup> 75C zmienia swoje właściwości wraz ze zmianą właściwości chemicznych oraz fizycznych środowiska, w którym się znajduje. Produkt w temperaturze pokojowej w środowisku wodnym może uwalniać tlen w sposób ciągły nawet przez 6 miesięcy. W momencie spadku pH poniżej 12 Ixper<sup>®</sup> 75C staje się bardziej rozpuszczalny, znacznie zmienia się również ilość uwalnianego tlenu. W warunkach pH mniejszego od 12 generowane są duże ilości nadtlenu wodoru, a uwalnianie tlenu maleje [1, 9].

Proces odbarwiania roztworu był prowadzony w dwóch przepływowych układach. Układ pierwszy składał się z reaktora, niskociśnieniowej lampy UV firmy TITANIUM o mocy 15 W, pompy tłoczącej roztwór do układu oraz mieszadła magnetycznego. W skład stanowiska drugiego wchodził reaktor, lampa średniociśnieniowa firmy Heraeus typ UV-RS-2 o mocy 150 W, system chłodzenia, pompa tłocząca roztwór do układu oraz mieszadło magnetyczne.

W roztworze przed i po procesie odbarwiania wykonano oznaczenie stężenia barwnika za pomocą metody kolorymetrycznej poprzez pomiar absorbancji z użyciem spektrofotometru spectroFlex 6100.

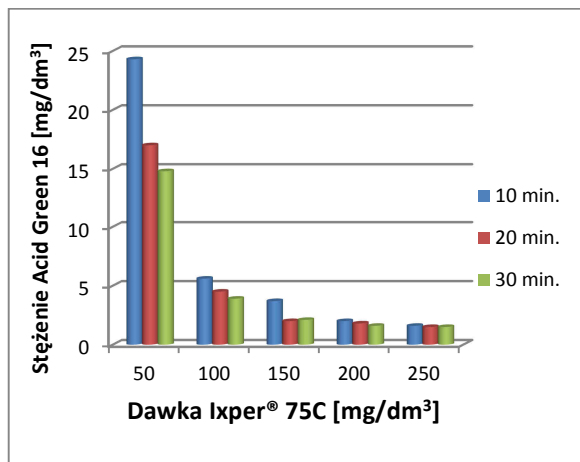
W celu określenia najkorzystniejszych parametrów procesu odczynnika Fentona badania przeprowadzono w trzech etapach. W I etapie dokonano doboru optymalnej dawki Ixper<sup>®</sup> 75C przy stałym stosunku  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$  wynoszącym 0,33 oraz przy stałym odczynie pH = 3. Proces był prowadzony z zastosowaniem reagenta Ixper<sup>®</sup> 75C w ilości od 50 do 250 mg/dm<sup>3</sup> dla lampy niskociśnieniowej oraz od 75 do 300 mg/dm<sup>3</sup> w przypadku lampy średniociśnieniowej. Próby do oznaczenia stężenia barwnika w roztworze pobierane były po czasie naświetlania 10, 20 i 30 minut. Etap 2 polegał na doborze odpowiedniego stosunku  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$  przy stałych dawkach Ixper<sup>®</sup> 75C wynoszących 200 i 250 mg/dm<sup>3</sup>, przy stałym pH = 3 oraz przy tym samym czasie naświetlania. W tym etapie zastosowano stosunek  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$  wynoszący 0,33; 0,4 oraz 0,5. Badania etapu 3 miały na celu określenie wpływu pH reakcji na efektywność procesu odbarwiania. Reakcję Fentona przeprowadzono dla odczynu równego 2, 3 oraz 4.

### **Omówienie wyników badań**

Na podstawie uzyskanych w I etapie wyników badań w przypadku lampy niskociśnieniowej stwierdzono, że wraz ze wzrostem dawki reagenta Ixper<sup>®</sup> 75C (a tym samym nadtlenu wapnia) i czasu naświetlania malała zawartość barwnika w roztworze (rys.1).

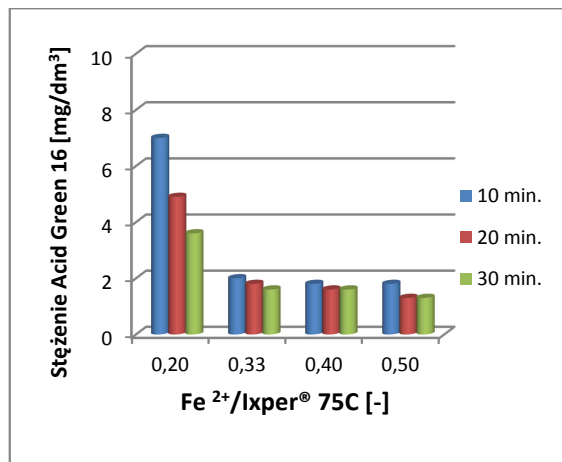
Odbarwienie roztworu uzyskano po 20 minutach naświetlania dla dawki 150 mg/dm<sup>3</sup>. Natomiast zastosowanie dawki 200 mg/dm<sup>3</sup> spowodowało odbarwienie już po 10 minutach kontaktu z promieniami UV, a stężenie barwnika w roztworze wynosiło 2,0 mg/dm<sup>3</sup>. Drugi etap badań miał na celu określenie optymalnych ilości reagentów wymaganych w procesie reakcji Fentona, czyli stosunku  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$  dla czasu naświetlania wynoszącego 10 minut. Otrzymane wyniki badań przedstawione na rysunkach 2 i 3 wykazały, że najniższy stosunek  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} 75\text{C}$  wynoszący 0,2, a tym samym najmniejsza ilość reagentów nie zapewniają wystarczającej redukcji barwnika

w roztworze. Wówczas jego stężenie wyniosło 7,0 i 3,0 mg/dm<sup>3</sup> odpowiednio dla dawek reagenta Ixper<sup>®</sup> 75C - 200 i 250 mg/dm<sup>3</sup>.



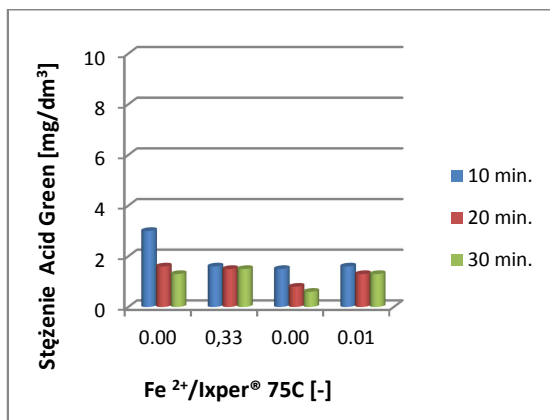
Rys. 1. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od dawki Ixper<sup>®</sup> 75C dla lampy niskociśnieniowej

Fig. 1. Changes of the dye Acid Green 16 in the solution in depending on the dose Ixper<sup>®</sup> 75C for a low-pressure lamp



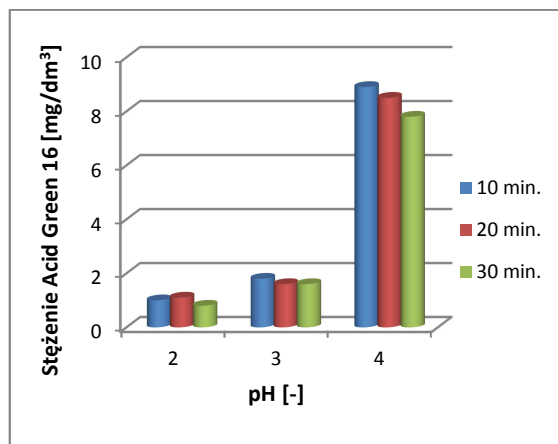
Rys. 2. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od stosunku Fe<sup>2+</sup>/Ixper<sup>®</sup> 75C dla dawki 200 mg/dm<sup>3</sup> i lampy niskociśnieniowej

Fig. 2. Changes of the Acid Green 16 dye concentration in the solution depending on the Fe<sup>2+</sup>/Ixper<sup>®</sup> 75C at a dose of 200 mg/dm<sup>3</sup> and a low-pressure lamp



Rys. 3. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od stosunku Fe<sup>2+</sup>/ Ixper<sup>®</sup> 75C dla dawki 250 mg/dm<sup>3</sup> i lampy niskociśnieniowej

Fig. 3. Changes of the Acid Green 16 dye concentration in the solution depending on the ratio Fe<sup>2+</sup>/ Ixper<sup>®</sup> 75C at a dose 250 mg/dm<sup>3</sup> and a low-pressure lamp

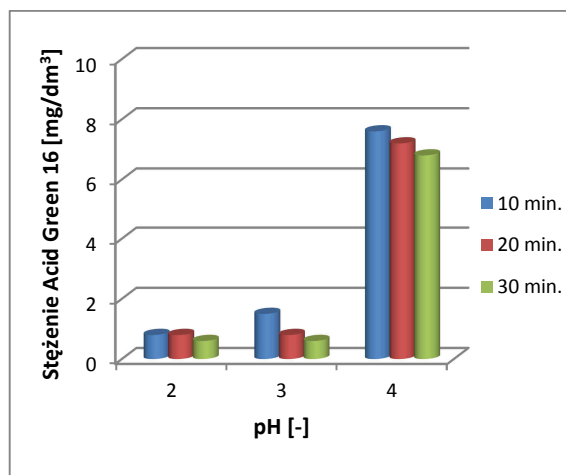


Rys. 4. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od pH dla dawki 200 mg/dm<sup>3</sup> i lampy niskociśnieniowej

Fig. 4. Changes of the concentration of the dye Acid Green 16 in the solution depending on the pH at a dose 200 mg/dm<sup>3</sup> and low-pressure lamp

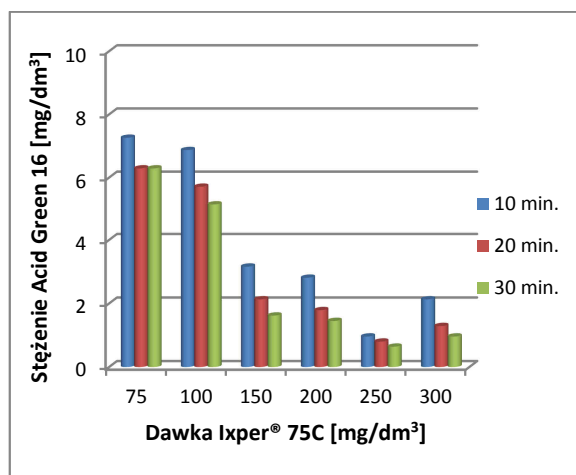
Odpowiedni efekt w postaci odbarwienia oraz redukcji barwnika w roztworze na poziomie 2,0 oraz 1,6 mg/dm<sup>3</sup> uzyskano po 10 minutach naświetlania z zastosowaniem dawek 200 i 250 mg/dm<sup>3</sup> i stosunku Fe<sup>2+</sup>/Ixper<sup>®</sup> 75C równego 0,33. Stężenie barwnika w roztworze na podobnym poziomie otrzymano również dla stosunków Fe<sup>2+</sup>/Ixper<sup>®</sup> 75C wynoszących 0,4 i 0,5. Jak wykazały badania przeprowadzone w III etapie, istotny wpływ na efektywność procesu odbarwiania miał również odczyn (rys. 4 i 5). Najwyższą efektywność procesu i redukcję barwnika do stężenia 1,0 i 0,8 mg/dm<sup>3</sup> uzyskano dla pH = 2

(stosunek  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixp}^{\text{er}} 75\text{C} = 0,33$ , czas naświetlania = 10 minut). Natomiast przy  $\text{pH} = 4$  nastąpiło znaczne pogorszenie efektywności, o czym świadczy wysoka zawartość barwnika w roztworze 8,9 i 7,6  $\text{mg}/\text{dm}^3$  odpowiednio dla dawek reagenta  $\text{Ixp}^{\text{er}} 75\text{C} - 200$  oraz 250  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .



Rys. 5. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od pH dla dawki 250  $\text{mg}/\text{dm}^3$  i lampy niskociśnieniowej

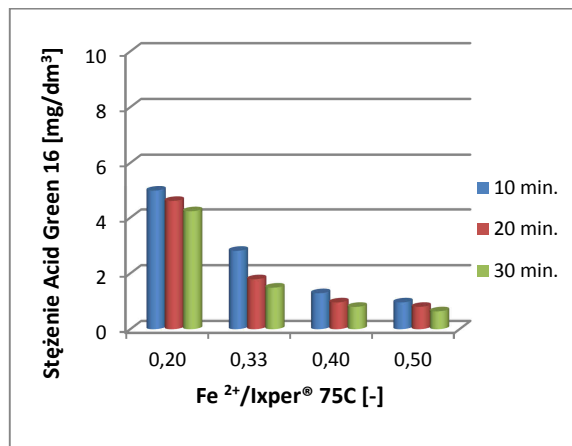
Fig. 5. Changes of the concentration of the dye Acid Green 16 in the solution depending on the pH at a dose 250  $\text{mg}/\text{dm}^3$  and low-pressure lamp



Rys. 6. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od dawki  $\text{Ixp}^{\text{er}} 75\text{C}$  dla lampy średniociśnieniowej

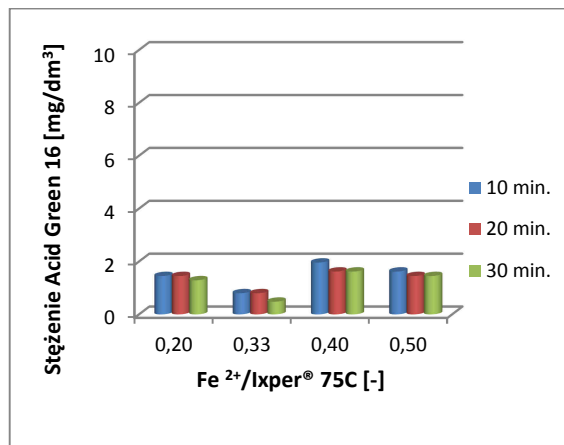
Fig. 6. Changes of the Acid Green 16 dye in the solution in depending on the dose  $\text{Ixp}^{\text{er}} 75\text{C}$  for a medium-pressure lamp

W przypadku układu wyposażonego w lampę średniociśnieniową zawartość barwnika w roztworze ulegała zmianie w zależności od dawki Ixper<sup>®</sup> 75C i czasu naświetlania (rys. 6). Odbarwienie roztworu nastąpiło po 20 minutach naświetlania dla dawki 200 mg/dm<sup>3</sup> (stężenie barwnika w roztworze 1,79 mg/dm<sup>3</sup>) i po 10 minutach naświetlania dla dawki 250 mg/dm<sup>3</sup> (stężenie barwnika w roztworze - 0,96 mg/dm<sup>3</sup>).



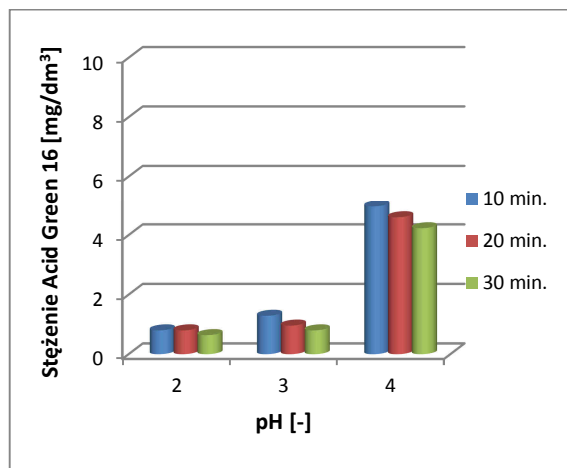
Rys. 7. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od stosunku Fe<sup>2+</sup>/Ixper<sup>®</sup> 75C dla dawki 200 mg/dm<sup>3</sup> i lampy średniociśnieniowej

Fig. 7. Changes of the Acid Green 16 dye concentration in the solution depending on the Fe<sup>2+</sup>/Ixper<sup>®</sup> 75C at a dose of 200 mg/dm<sup>3</sup> and a medium-pressure lamp



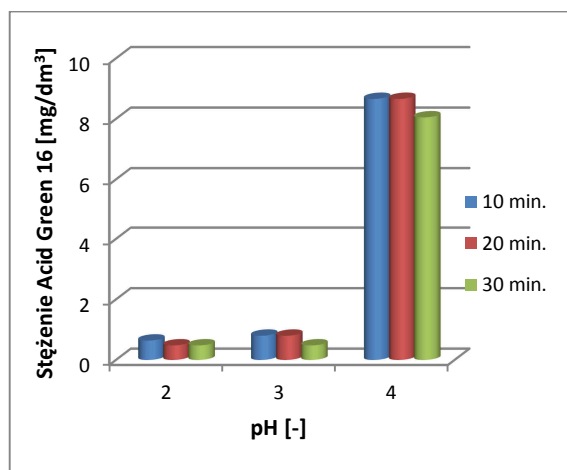
Rys. 8. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od stosunku Fe<sup>2+</sup>/Ixper<sup>®</sup> 75C dla dawki 250 mg/dm<sup>3</sup> i lampy średniociśnieniowej

Fig. 8. Changes of the Acid Green 16 dye concentration in the solution depending on the ratio Fe<sup>2+</sup>/Ixper<sup>®</sup> 75C at a dose 250 mg/dm<sup>3</sup> and a medium-pressure lamp



Rys. 9. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od pH dla dawki 200 mg/dm<sup>3</sup> i lampy średniociśnieniowej

Fig. 9. Changes of the concentration of the dye Acid Green 16 in the solution depending on the pH at a dose 200 mg/dm<sup>3</sup> and medium-pressure lamp



Rys. 10. Zmiany stężenia barwnika Acid Green 16 w roztworze w zależności od pH dla dawki 250 mg/dm<sup>3</sup> i lampy średniociśnieniowej

Fig. 10. Changes of the concentration of the dye Acid Green 16 in the solution depending on the pH at a dose 250 mg/dm<sup>3</sup> and medium-pressure lamp

Zastosowanie reagenta Ixper<sup>®</sup> 75C w dawce 300 mg/dm<sup>3</sup> spowodowało pogorszenie efektywności procesu odbarwiania, na co wskazuje wyższe stężenie barwnika w roztworze uzyskane po 10 minutach naświetlania - 2,13 mg/dm<sup>3</sup>. Wyniki uzyskane w II etapie badań (rys. 7) wykazały dla dawki Ixper<sup>®</sup> 75C wynoszącej 200 mg/dm<sup>3</sup>, że im większy stosunek Fe<sup>2+</sup>/Ixper<sup>®</sup> 75C, tym większa redukcja barwnika. Zastosowanie dawki reagenta nadtlenu



wapnia w ilości  $250 \text{ mg/dm}^3$  zapewniało wysoką skuteczność procesu po 10 minutach naświetlania w postaci redukcji barwnika do poziomu  $0,83\text{-}1,96 \text{ mg/dm}^3$  we wszystkich przypadkach (rys. 8). Wyniki badań uzyskane w III etapie wskazują na istotny wpływ odczynu na proces odbarwiania odczynu (rys. 9 i 10). Podobnie jak w przypadku lampy niskociśnieniowej, odbarwienie roztworu uzyskano dla pH wynoszącego 2 i 3 odpowiednio  $0,8 \text{ mg/dm}^3$  (dawka Ixper<sup>®</sup> 75C -  $200 \text{ mg/dm}^3$ ) i  $1,28 \text{ mg/dm}^3$  (dawka Ixper<sup>®</sup> 75C -  $250 \text{ mg/dm}^3$ ) oraz  $0,64 \text{ mg/dm}^3$  (dawka Ixper<sup>®</sup> 75C -  $200 \text{ mg/dm}^3$ ) i  $0,8 \text{ mg/dm}^3$  (dawka Ixper<sup>®</sup> 75C -  $250 \text{ mg/dm}^3$ ).

### Podsumowanie i wnioski

Zastosowany proces modyfikacji odczynnika Fentona z nadtlaniem wapnia wspomagany promieniowaniem UV umożliwił efektywne usunięcie barwy z roztworu. Szereg przeprowadzonych badań pozwolił ustalić najkorzystniejsze parametry procesu, w tym dawkę nadtlenu wapnia, stosunek jonów żelaza do nadtlenu wapnia, pH oraz czas naświetlania. W przypadku zastosowania lampy niskociśnieniowej najlepsze efekty odbarwienia uzyskano dla dawki nadtlenu wapnia wynoszącej  $250 \text{ mg Ixper}^{\text{®}} 75C / \text{dm}^3$ , stosunku  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}}$  wynoszącego 0,4, przy czasie naświetlania 10 minut oraz odczynie pH = 3. Wówczas w roztworze barwę zredukowano w 98,5% do poziomu  $1,50 \text{ mg/dm}^3$ . Z kolei dla lampy średniociśnieniowej i najkorzystniejszych parametrów prowadzenia procesu obniżono zawartość barwnika w roztworze do  $0,80 \text{ mg/dm}^3$  dla dawki Ixper<sup>®</sup> 75C wynoszącej  $200 \text{ mg/dm}^3$  i uzyskano redukcję w 99,2% (stosunek  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}} = 0,4$ , czas naświetlania  $t = 10 \text{ min}$ , pH = 2). Optymalne parametry zostały ustalone ze względów ekonomicznych. Brano pod uwagę ilość reagentów oraz czas naświetlania niezbędny do uzyskania zadowalających efektów w postaci redukcji barwnika w roztworze. Uzyskane wyniki badań wykazały, że dłuższy czas naświetlania skutkowało znacznie wyższą redukcją zawartości barwnika w roztworze przy zastosowaniu mniejszej ilości reagentów. Jednak związane jest to z dużymi kosztami eksploatacyjnymi na pokrycie zapotrzebowania na energię elektryczną. W związku z tym jako optymalny czas naświetlania uznano 10 minut.

### Podziękowanie

Badania były finansowane z funduszu prac statutowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach w ramach projektu BK-231/RIE-4/2017.

### Literatura

- [1] Barbusiński K. Modyfikacja zastosowania reakcji Fentona z zastosowaniem nadtlenu wapnia i magnezu. Monografia nr 869. Katowice: Prace Naukowe Głównego Instytutu Górniczego; 2006.
- [2] El-Ghenymy A, Centellas F, Rodríguez RM, Cabot PL, Garrido JA, Sirés I, et al. *Electrochim Acta*. 2015;182:247-256. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.09.078.
- [3] Ozcan A, Gençten M. *Chemosphere*. 2016;146:245-252. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.013.
- [4] Ayodele OB, Togunwa OS. *Appl Catalysis A: General*. 2014;470:285-293. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.11.013.
- [5] Bauer R, Fallmann H. The photo - Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res Chem Intermediates*. 1997;23:341-354. DOI: 10.1163/156856797X00565.
- [6] Barbusiński K. Toxicity of industrial wastewater treated by Fenton's reagent. *Polish J Environ Stud*. 2005;14(1):11-16. <http://www.pjoes.com/abstracts/2005/Vol14/No01/02.html>.
- [7] <http://rzemioslo.com.pl>.

- [8] Kang YW, Hwang KY. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.* 2000;34(10):2786-2790. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00388-7.
- [9] [www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/ixper.html](http://www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/ixper.html).

## DISCOLORATION OF SOLUTIONS CONTAINING ACID GREEN 16 USING OF FENTON'S REAGENT WITH CALCIUM PEROXIDE

Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

**Abstract:** Dyes are organic chemicals and are made up of aromatic derivatives of benzene, naphthalene, anthracene and heterocyclic compounds having  $\pi$  electrons which are loosely bounded with a molecule. Dyes owe their color from occurring substituents eg. chromophores. Acid Green 16 dye is used for industrial purposes. It is intended for coloring wood, natural silk, wool and leather, as well as the means used in the household. Dyes occurring in industrial wastewater cause a lot of problems due to its toxicity, low biodegradability and intense color. For this reason, this type of wastewater is treated using the methods of advanced chemical oxidation (Advanced Oxidation Processes - AOPs) in which hydroxyl radicals are generated -  $\text{OH}^\cdot$  having a very high reactivity of most of organic contaminants. Studies have been performed in order to discolor wastewater containing Acid Green 16 using a modification of the classical Fenton reaction. During the study an alternative source of hydrogen peroxide was used (calcium peroxide, which is - Ixper<sup>®</sup> 75C). Additionally, the process was assisted by UV radiation using medium and low pressure UV lamp. The efficiency of wastewater treatment was assessed by analyzing the concentration of the dye Acid Green 16. During the tests the influence of individual parameters of the process on the discoloration effectiveness was determined: the dose of calcium peroxide, pH, ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}}\ 75\text{C}$  and the irradiation time. The results obtained showed that the modifications of Fenton reagent enabled effective discoloration of wastewater. In the case of the process by the low-pressure lamp the best results of discoloration obtained with a dose of calcium peroxide - Ixper<sup>®</sup> 75C 250  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}}\ 75\text{C}$  equaled to 0.4, a irradiation time of 10 minutes and  $\text{pH} = 3$ . Then, the treated the concentration of Acid Green 16 in wastewater was reduced in 98.5% (up to 1.50  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ). While in the case of the medium-pressure lamp dye concentration was reduced in 99.2% (up to 0.80  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ). It was obtained when the following parameters were used: the dose of calcium peroxide of 200  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , the ratio of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ixper}^{\text{®}}\ 75\text{C} = 0.4$ ,  $t = 10$  min,  $\text{pH} = 2$ .

**Keywords:** dye, discoloration, Fenton reagent, advanced oxidation processes