



## Wpływ charakteru zanieczyszczeń organicznych na efektywność ich utleniania w procesie Fentona

*Renata Świdorska-Dąbrowska, Krzysztof Piaskowski*  
*Politechnika Koszalińska*

### 1. Wstęp

Ścieki przemysłowe, zawierające duże ilości zanieczyszczeń trudno rozkładalnych i toksycznych, stwarzają poważne problemy natury technicznej i technologicznej podczas ich oczyszczania. Do najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń należą: WWA, PCB, ftalany, polichlorowane dibenzodioksyny PCDD i dibenzofurany PCDF (tzw. TZO – Trwałe Związki Organiczne), które pomimo występowania w małych stężeniach, powszechnie uważa się za bardzo silne trucizny o działaniu m.in. kancerogennym i mutagennym.

Jednym z powszechniej występujących w oczyszczalniach ścieków zanieczyszczeń z tej grupy są ftalany. Ich stężenie może wynosić od 10 do 300  $\mu\text{g/l}$ , ale również i 30  $\text{mg/l}$ , np. w sąsiedztwie fabryk produkujących ftalany [3]. Związki te wykorzystywane są jako plastyfikatory przy produkcji tworzyw sztucznych, w rozpuszczalnikach, farbách, lakierach, lekarstwach, kosmetykach oraz w artykułach dziecięcych. Łatwo migrują do otaczającego środowiska, ponieważ nie są trwale chemicznie związane w polimerach. Ze względu na silną hydrofobowość i niską rozpuszczalność w wodzie ftalany są sorbowane przez osad wstępny oraz czynny w procesie oczyszczania ścieków i częściowo biodegradowane. Roslev i in. [13] wykazali, że po oczyszczaniu biologicznym do ścieków oczyszczonych przechodzi 7–9% początkowej zawartości ftalanów, przy czym w najmniejszym stopniu usuwany jest ftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHP), występujący w ściekach w największych stężeniach (ok.

70 µg/l). Jego oporność na rozkład biologiczny wynika z obecności bocznych łańcuchów alifatycznych, a powstające produkty biodegradacji: 2-etyloheksanol, 2-etyloheksanal i kwas 2-etyloheksanowy są bardziej toksyczne niż pierwotne zanieczyszczenie [10].

Do unieszkodliwiania ścieków przemysłowych najczęściej stosowane są metody biologiczne, fizykochemiczne i chemiczne, które w przypadku związków refrakcyjnych okazują się nieskuteczne. Alternatywą mogą być metody pogłębionego utleniania (Advanced Oxidation Processes – AOPs), w wyniku których uzyskuje się zmniejszenie stężenia węgla organicznego, degradację związków toksycznych i trudno biodegradowalnych do prostszych substancji, ulegających rozkładowi w procesach biologicznych.

Jedną ze skuteczniejszych metod pogłębionego utleniania jest proces Fentona i jego modyfikacje (np. foto-Fenton, elektro-Fenton), w których generowane są wysoko reaktywne rodniki hydroksylowe, działające nieselektywnie na większość związków organicznych. Powstające w tym procesie związki organiczne charakteryzują się mniejszą masą cząsteczkową oraz większą podatnością na biodegradację, dlatego mogą być efektywnie usuwane metodami biologicznymi. Z tego też względu proces Fentona znajduje coraz szersze zastosowanie do usuwania ze ścieków przemysłowych trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych. Liczne badania wykazały, że skutecznie utlenia on barwniki [9, 12], ftalany [3, 16], pestycydy [1, 4, 8], związki nitrowe [2], kleje mocznikowe [1] i dyspersyjne [11], formaldehyd [5], ligniny w ściekach papierniczych [7] i wiele innych.

O efektywności procesu Fentona i foto-Fentona decyduje w dużym stopniu charakter utlenianych związków organicznych, ich struktura chemiczna, stopień aromatyczności oraz polarność cząsteczek. Hermosilla i in. wykazali, że związki aromatyczne są łatwo utleniane w klasycznym procesie Fentona, natomiast alifatyczne wymagają dodatkowo zastosowania lampy UV [6].

Celem prezentowanej pracy było porównanie efektywności utleniania wybranych zanieczyszczeń organicznych w procesie Fentona: wodnej dyspersji polioctanu winylu – Winacet DP 50/00 i wodnej emulsji ftalanu bis(2-etyloheksylu), różniących się znacząco właściwościami fizykochemicznymi, oraz określenie mechanizmu ich usuwania.

## 2. Metodyka badań

W badaniach zastosowano dyspersję wodną polimeru octanu winylu Winacet® DP 50/00 o stężeniu 1 g/l, otrzymywaną metodą polimeryzacji emulsyjnej z zastosowaniem polialkoholu winylowego jako koloidu ochronnego (Firma Chemiczna Dwory S.A. w Oświęcimiu) oraz wodną emulsję ftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHP) o stężeniu 0,1 g/l firmy Merck. Stężenia badanych zanieczyszczeń były tak dobrane, aby roztwór był trwały i nie zachodził proces agregacji zdyspergowanych cząstek. Wybrane parametry fizyczno-chemiczne badanych roztworów przedstawiono w tabeli 1, a ich obraz mikroskopowy na rys. 1.

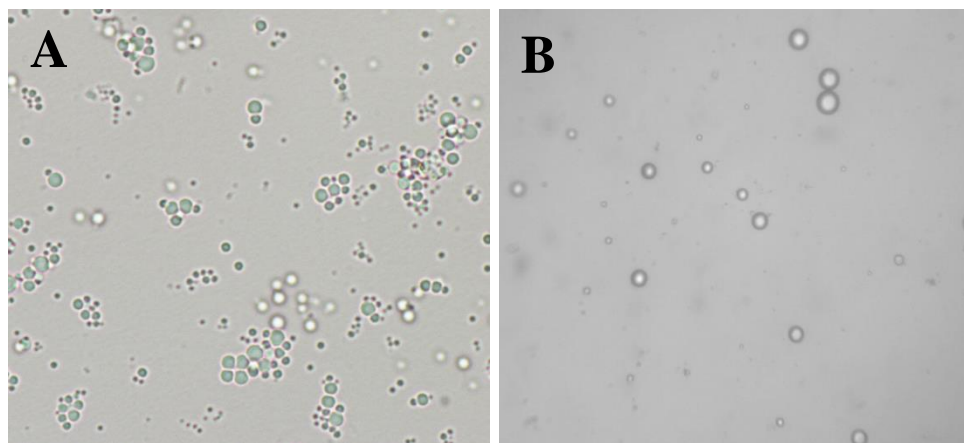
**Tabela 1.** Wybrane parametry fizyczno-chemiczne dyspersji wodnej Winacetu (1 g/l) i emulsji wodnej DEHP (0,1 g/l)

**Table 1.** Chosen physicochemical parameters of water dispersion of Winacet (1 g/l) and water emulsion of DEHP (0.1 g/l)

Parametr	Jednostka	Winacet	DEHP
pH	–	4,20	6,0
Zawiesina ogólna	mg/l	650	58,5
OWO	mg C/l	262,80	55,77
Przewodność właściwa	μS/cm	21	2,7
Potencjał dzeta	mV	-5,3	-35,58
Mętność	NTU	700	51

Badania prowadzono w warunkach statycznych, dodając do modelowego roztworu (dyspersji wodnej Winacetu o stężeniu 1 g/l oraz wodnej emulsji DEHP o stężeniu 0,1 g/l) roztwór  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oraz 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , zachowując różny stosunek molowy  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ . Próbki mieszano z prędkością 150 obr/min przez 2 godziny. Do oceny skuteczności utleniania badanych substancji w procesie Fentona, pobierano po 2 godzinach próbki o objętości 50 ml i dodawano do nich  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  celem zatrzymania reakcji. Pozostały roztwór neutralizowano  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  do pH 8 i po 30 minutach wolnego mieszania (50 obr/min) poddawano godzinnej sedymentacji. W cieczy nadosadowej oznaczano: OWO, pH, potencjał redoks (ORP), przewodność właściwą (cond), mętność oraz potencjał elektrokinetyczny cząstek dyspersji/emulsji przed i po procesie utleniania. Zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) oznaczano za pomocą

TOC/VCPH firmy Shimadzu. Potencjał elektrokinetyczny cząstek określano w dzetametrze ZetaPals firmy Brookhaven.



**Rys. 1.** Obraz mikroskopowy: A – dyspersji wodnej Winacetu o stężeniu 1 g/l (średnia wielkość cząstek 729 nm); B – wodnej emulsji DEHP o stężeniu 0,1 g/l (średnia wielkość cząstek 816 nm)

**Fig. 1.** Microscopic image of: A – water dispersion of Winacet, 1 g/l (average particle size 729 nm); B – water emulsion of DEHP, 0.1 g/l (average particle size 816 nm)

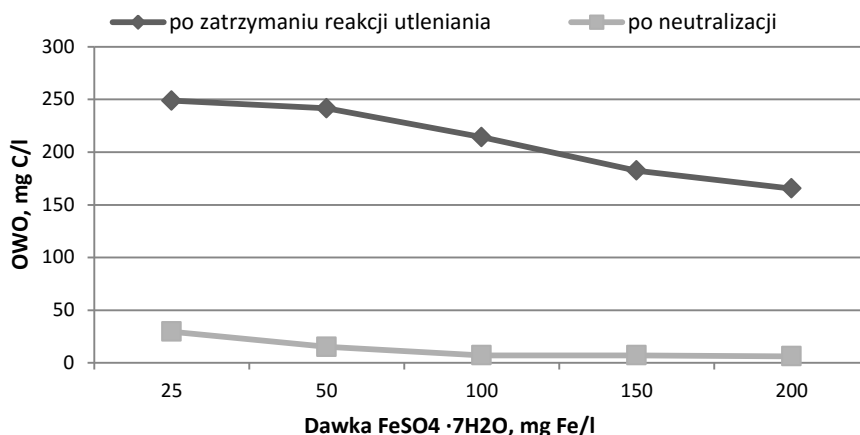
### 3. Opis i analiza wyników badań

#### 3.1. Utlenianie Winacetu (dyspersja wodna) w procesie Fentona

##### Wpływ dawki katalizatora $\text{FeSO}_4$ na efektywność utleniania Winacetu

Wpływ dawki katalizatora – siarczanu (VI) żelaza (II) na efektywność utleniania Winacetu w formie dyspersji wodnej przebadano w zakresie stężeń od 25 mg Fe/l do 200 mg Fe/l, przy stałym stosunku  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$  – rys. 2.

Wraz ze wzrostem dawki katalizatora zaobserwowano stopniowe zmniejszanie OWO po zatrzymaniu reakcji utleniania. Dla największej dawki 200 mg Fe/l uzyskano 40% usunięcie Winacetu (wyrażone jako OWO). Natomiast w próbkach poddanych neutralizacji do pH 8,0 zaobserwowano ponad 90% usunięcie OWO we wszystkich przypadkach, przy czym zwiększenie dawki powyżej 100 mg Fe/l nie poprawiało skuteczności procesu.



**Rys. 2.** Wpływ dawki siarczanu (VI) żelaza (II) na zmniejszanie stężenia OWO podczas utleniania Winacetu w procesie Fentona (Winacet w dyspersji wodnej o początkowym stężeniu 1 g/l – 275,4 mg C/l, Fe: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:5)

**Fig. 2.** Effect of dose of iron (II) sulphate on the TOC concentration reduction during Winacet oxidation in Fenton process (Winacet dispersed in water with an initial concentration of 1 g/l – 275.4 mg C/l, Fe: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:5)

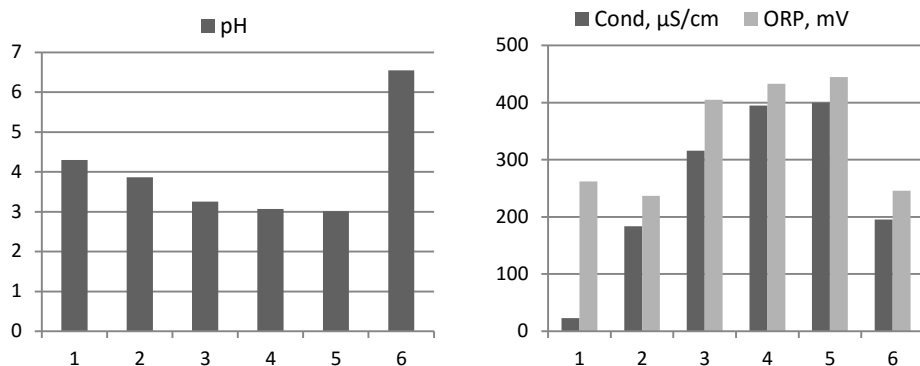
Istotnym czynnikiem wpływającym na interpretację przebiegu reakcji utleniania jest zmiana podstawowych parametrów, takich jak: pH, przewodność właściwa czy potencjał redoks. Przebieg zmian tych wskaźników przedstawiono na rys.3. Zaobserwowano istotne różnice w wartości pH po dodaniu siarczanu (VI) żelaza (II) i nadtlenku wodoru. Stężenie protonów w roztworze wzrastało w wyniku hydrolizy soli żelaza i autodysocjacji nadtlenu wodoru. Natomiast stopniowe zmniejszanie pH podczas trwania reakcji było efektem powstawania kwaśnych produktów utleniania, jak np. prostych kwasów karboksylowych oraz aldehydów.

Zjawisku temu towarzyszył również wzrost przewodności właściwej, wynikający z powstawania produktów pośredniego i pełnego utleniania do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Potencjał redoks (ORP) osiągnął wartość 500 mV (przy najwyższej dawce 200 mg Fe/l), a więc wzrósł prawie dwukrotnie w stosunku do początkowej wartości. Wynikało to z obecności rodników hydroksylowych, inicjujących szereg reakcji łańcuchowych i powstających m.in. karborodników, zgodnie z reakcjami (1) i (2):





Po neutralizacji dyspersji Winacetu i sedymentacji  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wartości potencjału redoks i przewodności właściwej znacząco zmniejszyły się. Podwyższenie odczynu roztworu do poziomu 8,0 spowodowało rozkład pozostałego  $\text{H}_2\text{O}_2$  i w efekcie obniżenie wartości ORP. Natomiast wytrącanie się wodorotlenków żelaza (III) wraz z obecnymi koloidalnymi zanieczyszczeniami wpłynęło na obniżenie przewodności właściwej roztworu – rys.3.



- 1 – roztwór modelowy Winacetu
- 2 – po dodaniu  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 3 – po dodaniu  $\text{H}_2\text{O}_2$

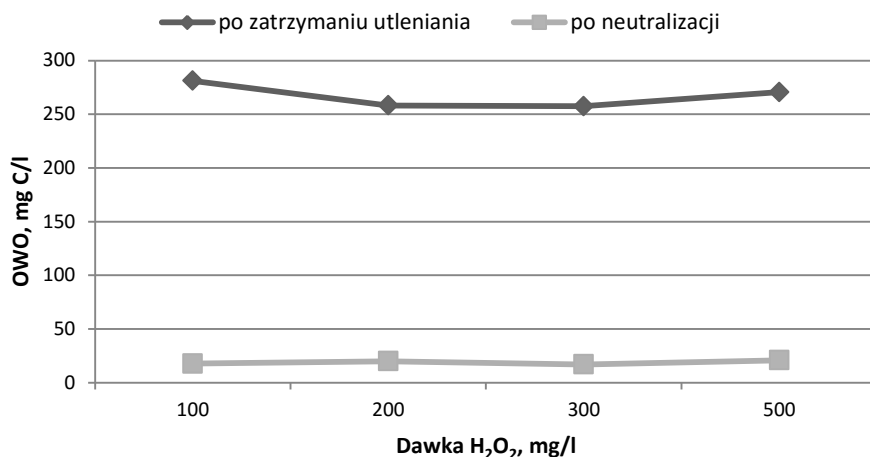
- 4 – po 1 godzinie utleniania
- 5 – po 2 godzinach utleniania
- 6 – po neutralizacji i sedymentacji

**Rys. 3.** Zmiany pH, przewodności właściwej oraz potencjału redoks (ORP) podczas utleniania Winacetu w procesie Fentona – Winacet w dyspersji wodnej o początkowym stężeniu 1 g/l – 275,4 mg C/l; dawka  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  25 mg Fe/l, Fe:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$

**Fig. 3.** Changes in pH, conductivity and redox potential during oxidation of Winacet in Fenton process – Winacet dispersed in water with an initial concentration of 1 g/l – 275.4 mg C/l; dose of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  25 mg Fe/l, Fe:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$

#### Wpływ dawki utleniacza $\text{H}_2\text{O}_2$ na efektywność utleniania Winacetu

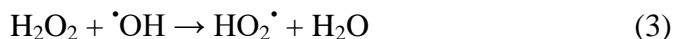
Wpływ dawki nadtlenu wodoru na efektywność utleniania Winacetu (dyspersja wodna o początkowym stężeniu 1 g/l) przebadano w zakresie stężeń  $\text{H}_2\text{O}_2$  od 100 do 500 mg/l, przy stałym stężeniu Fe 50 mg/l. Stosunek molowy Fe: $\text{H}_2\text{O}_2$  zmieniał się od 1:2 do 1:10. Uzyskane zależności przedstawiono na rys. 4.



**Rys. 4.** Wpływ dawki nadtlenku wodoru na zmniejszenie stężenia OWO podczas utleniania Winacetu (Winacet w dyspersji wodnej o stężeniu 1 g/l – 280,8 mg C/l; dawka FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 50 mg Fe/l)

**Fig. 4.** Effect of dose of hydrogen peroxide on TOC concentration reduction during Winacet oxidation in Fenton process (Winacet dispersed in water with an initial concentration of 1 g/l – 280.8 mg C/l, dose of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 50 mg Fe/l)

Efektywną dawką było stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w granicach od 200 mg/l do 300 mg/l, co odpowiada stosunkowi Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 1:4 do 1:6. Zwiększenie dawki utleniacza do 500 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l zmniejszyło efektywność utleniania – stężenie OWO wzrosło o kilkanaście mg C/l. Mogło to wynikać z wiązania rodników hydroksylowych przez zbyt dużą ilość nadtlenku wodoru w stosunku do utlenianego substratu – reakcja (3):



Również zbyt duże stężenie jonów żelaza (II) w stosunku do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jest niekorzystne dla procesu utleniania (zgodnie z rys.4 Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:2). Nadmiar jonów żelaza (II) może reagować z powstającymi rodnikami zgodnie z reakcją (4):



W procesie utleniania przy dawce katalizatora równej 50 mg Fe/l zaobserwowano niewielką skuteczność usuwania Winacetu z dyspersji wodnej, nie przekraczającą 10%.

Proces neutralizacji zwiększał (>90%) usunięcie Winacetu, bez względu na dawkę H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Można przypuszczać, że w pierwszej kolejności utleniony został polialkohol winylowy, związek rozpuszczalny w wodzie, stabilizujący układ: polioctan winylu – polialkohol winylowy. W efekcie tego nastąpiła agregacja cząstek polioctanu winylu, które w roztworze o pH 8,0 miały niewielki ładunek powierzchniowy (potencjał  $\zeta = -7$  mV). Między cząstkami nie występowały oddziaływania elektrostatyczne, stąd łatwe było ich oddzielenie od roztworu w procesie neutralizacji i współstrącania. Podobny mechanizm usuwania polimerów aminosilikonowych, stabilizowanych niejonowym surfaktantem opisany został w pracy [15]. Według autorów znaczące obniżenie wartości ChZT emulsji wodnej wynikało z utlenienia substancji powierzchniowo czynnej, a nie jest rezultatem utlenienia polimeru w procesie Fentona i foto-Fentona. Prowadzi to do destabilizacji emulsji i łatwej separacji polimeru z roztworu. Autorzy zaobserwowali również znaczące zmniejszenie stężenia Fe w roztworze po 1 godzinie utleniania, co wynikało z tworzenia trudno rozpuszczalnych kompleksów Fe(III) z częściowo utlenionymi polimerami z grupami karboksylowymi [15].

#### Wpływ pH na utlenianie Winacetu

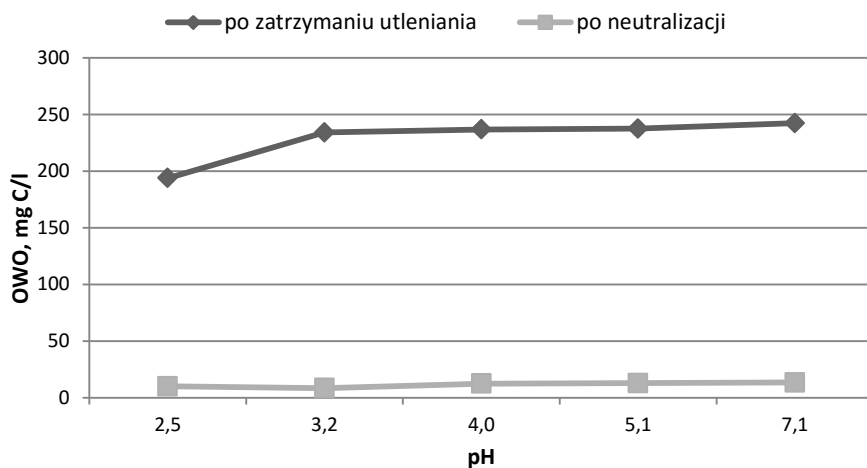
Istotnym czynnikiem w zaawansowanych procesach utleniania jest pH roztworu. W badaniach przyjęto zakres pH od 2,5 do 7,1. Proces prowadzono przy dawce siarczanu (VI) żelaza (II) równej 50 mg Fe/l i dawce nadtlenu wodoru 250 mg/l, co odpowiada stosunkowi molowemu Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:5. Wyniki badań przedstawiono na rys. 5.

Zaobserwowano, że najbardziej efektywne utlenianie Winacetu zachodzi przy pH 2,5. Obniżenie pH dyspersji wodnej do tak niskiej wartości wymagało dozowania dużych ilości kwasu siarkowego (VI) i znacząco zwiększało zasolenie roztworu początkowego – przewodność właściwa wzrosła z 230,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  przy pH 3,1 do wartości 2566  $\mu\text{S}/\text{cm}$  przy pH 2,5. Z tego względu jako optymalne przyjęto pH 3.

Barbusiński podaje [1], że najlepsze efekty uzyskuje się w zakresie pH od 3 do 5. Przy wyższych wartościach pH sole żelaza (II) ulegają hydrolizie, a nadtlenek wodoru rozkłada się do tlenu i wody. Natomiast w przypadku zbyt wysokiego stężenia jonów H<sup>+</sup>, jon wodorowy staje się akceptorem rodników hydroksylowych (reakcja 5):







**Rys. 5.** Wpływ pH na zmniejszanie stężenia OWO podczas utleniania Winacetu w procesie Fentona (Winacet w dyspersji wodnej o początkowym stężeniu 1 g/l – 276,4 mg C/l; dawka  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50 mg Fe/l, dawka  $\text{H}_2\text{O}_2$  250 mg/l)

**Fig. 5.** Effect of pH on the TOC concentration reduction during Winacet oxidation in Fenton process (Winacet dispersed in water with an initial concentration of 1 g/l – 276.4 mg C/l; dose of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50 mg Fe/l, dose of  $\text{H}_2\text{O}_2$  250 mg/l)

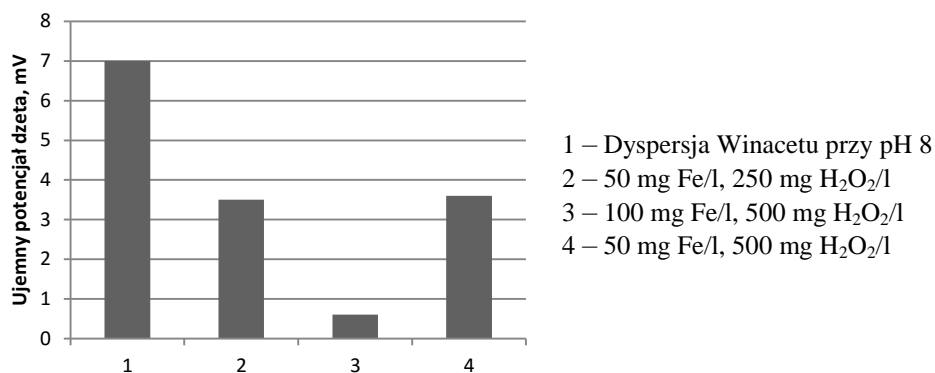
Powoduje to obniżenie skuteczności utleniania substancji organicznych. Proces neutralizacji do pH 8,0 i sedymentacji wytrąconych wodorotlenków Fe(III) nie zwiększa efektywności usunięcia OWO – o wynikach decydowały w większym stopniu zachodzące procesy koagulacji i współstrącania.

#### Ocena procesu Fentona w oparciu o pomiar potencjału elektrokinetycznego cząstek

W celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących na granicy faz podczas usuwania Winacetu z dyspersji wodnej wyznaczono potencjał elektrokinetyczny cząstek, powstałych po procesie utleniania i neutralizacji do pH 8. Proces Fentona przeprowadzono przy dawce siarczanu (VI) żelaza (II) równej 50 i 100 mg Fe/l i stosunku  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$  i  $1:10$  oraz pH 3,0. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys. 6.

Wraz ze wzrostem dawki siarczanu (VI) żelaza (II) – przy stałym stosunku  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$  – zaobserwowano spadek bezwzględnej wartości

potencjału elektrokinetycznego ( $\zeta$ ), wynikający z kompensacji ujemnego ładunku powierzchniowego cząstek dyspersji przez dodatnie jony i akwajony Fe(III). Po podwyższeniu pH do wartości 8,0 za pomocą  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , zachodziło wytrącanie wodorotlenków żelaza (III) – przebiegał proces koagulacji i współstrącania. Nastąpiło zmniejszenie stężenia substancji organicznych (wyrażone jako OWO) z wartości 14,21 mg C/l przy dawce 50 mg Fe/l do 9,90 mg C/l przy dawce 100 mg Fe/l. Natomiast wzrost dawki utleniacza, który zwiększał ilość generowanych wolnych rodników i w efekcie prowadził do powstawania produktów utleniania o mniejszej masie cząsteczkowej, skutkował nieznacznym wzrostem ujemnej wartości potencjału  $\zeta$  (z wartości -3,50 mV do -3,58 mV). Uzyskane wyniki potwierdzają przedstawiony mechanizm usuwania Winacetu w procesie Fentona, w którym następuje utlenianie przede wszystkim substancji stabilizującej dyspersję, tj. polialkoholu winylowego, a usunięcie cząstek polioctanu winylu zachodzi w wyniku ich współstrącania i sedymentacji.

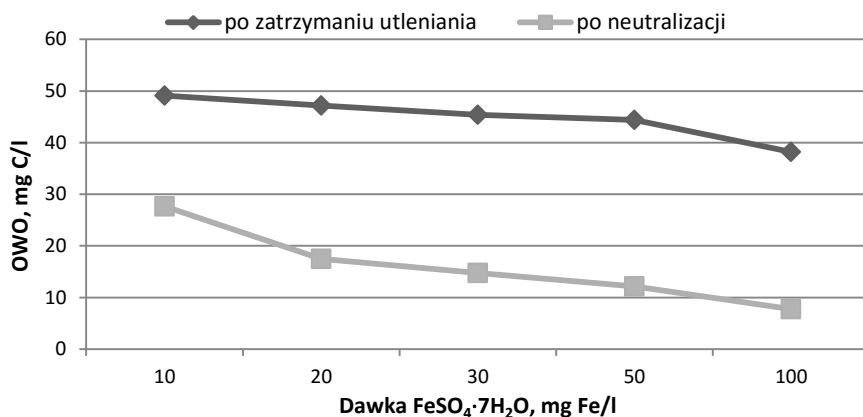


**Rys. 6.** Potencjał elektrokinetyczny cząstek Winacetu po procesie utleniania (pH 3,0) i neutralizacji do pH 8,0. Dyspersja Winacetu o stężeniu 1 g/l (253,5 mg C/l)  
**Fig. 6.** Zeta potential of the particles of Winacet oxidized (pH 3.0) and neutralized to pH 8.0. Winacet dispersion, 1 g/l (253.5 mg C/l)

### 3.2. Utlenianie DEHP (wodna emulsja) w procesie Fentona

#### Wpływ dawki katalizatora $\text{FeSO}_4$ na efektywność utleniania DEHP

Wpływ dawki katalizatora – siarczanu (VI) żelaza (II) na efektywność utleniania DEHP (wodna emulsja) przebadano w zakresie stężeń od 10 mg Fe/l do 100 mg Fe/l, przyjmując stałą wartość  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$ . Uzyskane zależności przedstawiono na rys. 7.



**Rys. 7.** Wpływ dawki siarczanu (VI) żelaza (II) na zmniejszanie Stężenia OWO podczas utleniania DEHP w procesie Fentona (DEHP w emulsji wodnej o początkowym stężeniu 0,1 g/l – 53,07 mg C/l; Fe: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:5)

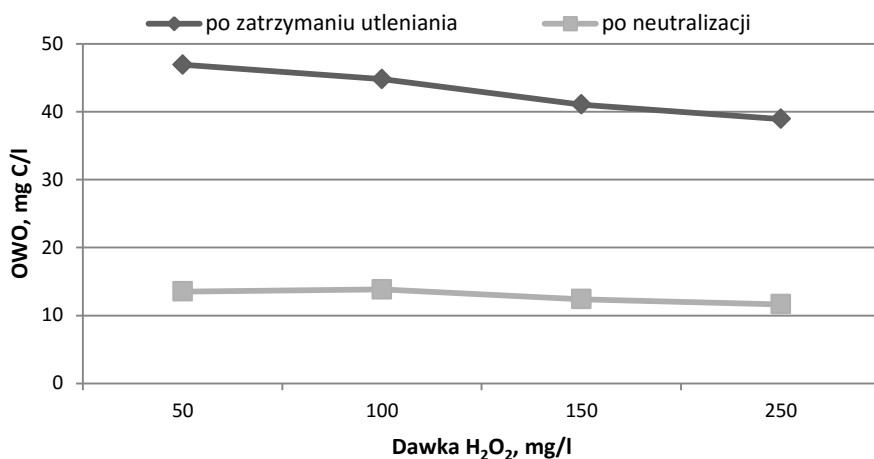
**Fig. 7.** Effect of dose of iron (II) sulphate on TOC concentration reduction during DEHP oxidation in Fenton process (DEHP in an aqueous emulsion with an initial concentration of 0.1 g/l (53.07 mg C/l). Fe: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:5)

Wraz ze wzrostem dawki katalizatora zaobserwowano zmniejszenie OWO po zatrzymaniu reakcji utleniania za pomocą Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Ftalan bis(2-etyloheksylu) utleniany jest do prostszych związków chemicznych (alkoholi, aldehydów, kwasów karboksylowych) oraz produktów pełnego rozkładu: CO, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, które odpowiedzialne są za 28-procentowe obniżenie OWO przy największej dawce Fe(II). W badaniach prowadzonych przez autorów [14], a dotyczących usuwania ftalanu dibutyli (DBP) w procesie Fentona z zastosowaniem osadów żelazowych, jako katalizatora tej reakcji wykazano, że podczas chemicznego utleniania pewna ilość ftalanów (ok. 30% OWO oznaczonego po utlenieniu) uległa degradacji do prostych alkoholi i kwasów, takich jak: propanol, butanol, kwas butanowy oraz estrów, wśród których dominowały octan etylu i octan butylu. Związki te występowały w stężeniu ok. 2 mg/l przy mniejszej dawce utleniacza (50 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i ulegały dalszej mineralizacji wraz ze wzrostem stężenia nadtlenu wodoru.

Po neutralizacji emulsji do pH 8,0 usunięcie OWO znacznie wzrosło i dla tej samej dawki siarczanu (VI) żelaza (II) – 100 mg Fe/l – wynosiło 85%.

Wpływ dawki utleniacza  $H_2O_2$  na efektywność utleniania DEHP

Wpływ dawki nadtlenu wodoru na efektywność utleniania DEHP (emulsja wodn) przebadano w zakresie stężeń  $H_2O_2$  od 50 mg/l do 250 mg/l, przy stałym stężeniu Fe – 25 mg/l. Stosunek molowy Fe: $H_2O_2$  zmieniał się od 1:2 do 1:10. Uzyskane zależności przedstawiono na rys. 8.



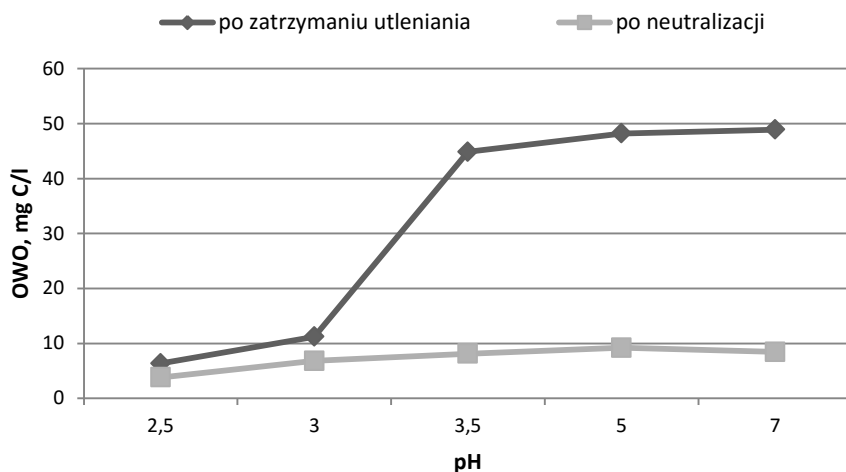
**Rys. 8.** Wpływ dawki nadtlenu wodoru na zmniejszanie stężenia OWO podczas utleniania DEHP w procesie Fentona (DEHP w emulsji wodnej o początkowym stężeniu 0,1 g/l – 51,10 mg C/l; dawka  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  25 mg Fe/l)

**Fig. 8.** Effect of dose of hydrogen on TOC concentration reduction during DEHP oxidation in Fenton process (DEHP in an aqueous emulsion with an initial concentration of 0.1 g/l – 51.10 mg C/l; dose of  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  25 mg Fe/l)

Największe usunięcie OWO (ok. 25%) uzyskano przy stężeniu  $H_2O_2$  w zakresie od 150 mg/l do 250 mg/l, co odpowiada stosunkowi wagowemu Fe: $H_2O_2$  od 1:6 do 1:10. Po neutralizacji wartość ta wzrosła do 77%, co może świadczyć o usuwaniu DEHP głównie w procesie sorpcji na wytrącających się kłaczkach wodorotlenków żelaza (III). Ze względu na ograniczoną powierzchnię kontaktu ftalanu z rodnikami hydroksylowymi, zależną od stopnia jego zdyspergowania, utlenianie emulsji może być utrudnione i zachodzić jedynie na powierzchni cząstek DEHP.

### Wpływ pH na efektywność utleniania DEHP

Istotnym czynnikiem w przebiegu utleniania procesu Fentona jest pH roztworu. W badaniach przyjęto zakres pH od 2,5 do 7,0. Proces prowadzono przy dawce siarczanu (VI) żelaza (II) równej 50 mg Fe/l i dawce nadtlenuku wodoru 250 mg/l, co odpowiada stosunkowi molowemu  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$ . Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 9.



**Rys. 9.** Wpływ pH na zmniejszanie stężenia OWO podczas utleniania DEHP w procesie Fentona (DEHP w emulsji wodnej o początkowym stężeniu 0,1 g/l – 50,77 mg C/l; dawka  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50 mg Fe/l, dawka  $\text{H}_2\text{O}_2$  250 mg/l)

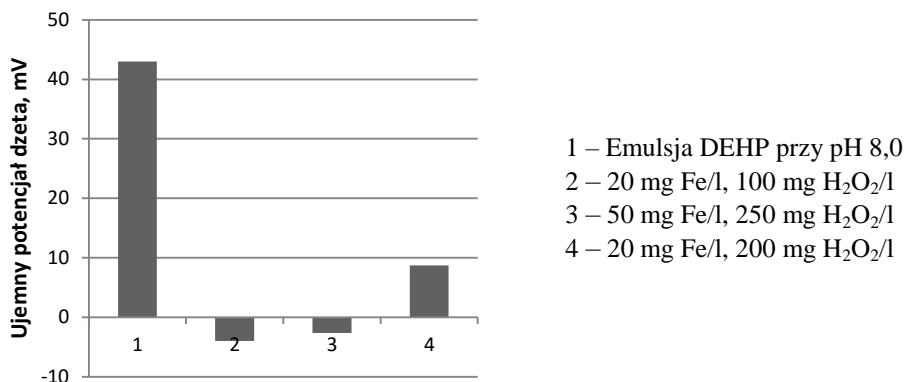
**Fig. 9.** Effect of pH on TOC concentration reduction during DEHP oxidation in Fenton process (DEHP in an aqueous emulsion with an initial concentration of 0.1 g/l – 50,77 mg C/l; dose of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50 mg Fe/l, dose of  $\text{H}_2\text{O}_2$  250 mg/l)

Najwyższy stopień usunięcia OWO uzyskano prowadząc proces Fentona w odczynie kwaśnym – 87% przy pH 2,5 i 76% przy pH 3,0. Dla  $\text{pH} > 3,5$  wartości te były znacznie niższe i nie przekraczały 12%. Prawdopodobne jest więc, że o zmniejszeniu OWO w próbkach po utlenianiu decydowały nie tylko parametry technologiczne procesu Fentona, ale również forma, w jakiej występował ftalan bis(2-etyloheksylu). W środowisku kwaśnym reakcja estryfikacji przesunięta jest w stronę powstawania ftalanów, związków o charakterze hydrofobowym, trudno rozpuszczalnych w wodzie. Stąd największe obniżenie OWO w zakresie pH od 2,5 do 3,0. Po procesie neutralizacji do pH 8,0 i współstrącania usunięcie OWO wynosiło we

wszystkich próbkach ponad 80%. Dla wyższych wartości pH (>3,5) o uzyskanych wynikach decydowały w większym stopniu zachodzące procesy koagulacji i współstrącenia niż utleniania.

Ocena procesu Fentona w oparciu o pomiar potencjału elektrokinetycznego cząstek

W celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących na granicy faz podczas usuwania emulsji DEHP określono potencjał elektrokinetyczny cząstek powstałych po procesie utleniania i neutralizacji do pH 8,0. Proces Fentona przeprowadzono przy dawce siarczanu (VI) żelaza (II) równej 20 i 50 mg Fe/l i stosunku Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:5 i 1:10 oraz pH = 3,0. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys. 10.



**Rys. 10.** Potencjał elektrokinetyczny cząstek DEHP po utlenianiu (pH 3,0) i neutralizacji do pH 8,0. Wodna emulsja DEHP o stężeniu 0,1 g/l (52,35 mg C/l)

**Fig. 10.** Zeta potential of the particles of DEHP oxidized (pH 3,0) and neutralized to pH 8,0. The aqueous emulsion of DEHP, 0.1 g/l (52.35 mg C/l)

Wraz ze wzrostem dawki siarczanu (VI) żelaza (II) – przy stałym stosunku Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:5 – obserwowano nieznaczne obniżenie bezwzględnej wartości potencjału elektrokinetycznego (ζ). Ftalan bis(2-etyloheksylu), jako ester hydrolyzuje zgodnie z reakcją (6), która w środowisku kwaśnym jest przesunięta w lewo.



W roztworze o odczynie alkalicznym obok ftalanu będzie występował alkohol 2-etyloheksyloxy i kwas ftalowy. Potwierdzają to wyniki pomiarów potencjału elektrokinetycznego emulsji ftalanu, którego wartość w odczynie alkalicznym jest bardziej ujemna i wynosi  $-43$  mV. Ujemny ładunek cząstek emulsji DEHP jest kompensowany przez jony Fe(III) i dla obu dawek FeSO<sub>4</sub> był po neutralizacji bliski zeru i wynosił ok.  $-3$  mV. Wówczas cząstki emulsji łatwiej łączyły się ze sobą, tworząc większe aglomeraty, usuwane wraz wodorotlenkami Fe(III) z roztworu. Efektem tego było obniżenie OWO, z wartości  $6,59$  mg C/l przy dawce  $20$  mg Fe/l do  $3,14$  mg C/l przy dawce  $50$  mg Fe/l. Natomiast wzrost dawki utleniacza, który zwiększał ilość powstających rodników hydroksyloxy, a w efekcie produktów utleniania o mniejszej masie cząsteczkowej, skutkowało wzrostem ujemnej wartości potencjału  $\zeta$  (z wartości  $-3,99$  mV do  $-8,5$  mV). Stężenie jonów Fe(III) było niewystarczające do całkowitej neutralizacji ujemnego ładunku produktów estryfikacji i reakcji utleniania DEHP.

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że o efektywności procesu Fentona decydują wszystkie z badanych czynników: dawka katalizatora i utleniacza, pH oraz rodzaj i forma utlenianego zanieczyszczenia organicznego. Dla badanych zanieczyszczeń organicznych, występujących w różnych układach: ciecz-ciało stałe lub ciecz-ciecz, zjawiska zachodzące na granicy faz są odmienne. Winacet z dyspersji wodnej usuwany jest w wyniku utleniania polialkoholu winyloxy, stabilizującego układ: polioctan winylu – polialkohol winyloxy, a po destabilizacji cząstek polioctanu winylu następuje ich separacja w procesie współstrącania i sedymentacji. Natomiast hydrofobowy DEHP w środowisku wodnym hydrolizuje z utworzeniem hydrofilowych grup funkcyjnych, które nadają cząstkom emulsji ujemny ładunek powierzchniowy i umożliwiają skutecznie ich usuwanie w procesie koagulacji FeSO<sub>4</sub> i współstrącania.

*Badania przeprowadzono w ramach projektu badawczego nr N207 082 31/390, finansowanego przez MNiSW w latach 2006-2009.*

## Literatura

1. **Barbusiński K.:** *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*, Wyd. Politechniki Śląskiej, ZN 1603, Gliwice (2004).
2. **Biń A.K.:** *Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych*. Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 2, 383–405 (2000).
3. **Chen C.Y., Wu P.S., Chung, Y.C.:** *Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water*. Bioresource Technology 100, 4531–4534 (2009).
4. **Chen S., Sun D., Chung J.-S.:** *Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment*. Journal of Hazardous Materials 144, 577–584 (2007).
5. **Dębowski M., Zieliński M., Dudek M., Grala A.:** *Możliwość zastosowania odczynnika Fentona w procesach usuwania formaldehydu pochodzących z przemysłu drzewnego*. Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 14, 587–596 (2012).
6. **Hermosilla D., Cortijo M., Huang C.P.:** *The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes*. Chemical Engineering Journal 155, 637–646 (2009).
7. **Hermosilla D., Merayo N., Ordóñez R., Blanco A.:** *Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill*. Waste Management 32, 1236–1243 (2012).
8. **Li R., Yang C., Chen Hong; Zeng G., Yu G., Guo J.:** *Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent*. Journal of Hazardous Materials 167, 1028–1032 (2009).
9. **Lodha B., Chaudhari S.:** *Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions*. Journal of Hazardous Materials 148, 459–466 (2007).
10. **Pham T.T.H., Tyagi R.D., Brar S.K., Surampalli R.Y.:** *Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge*. Chemosphere 82, 923–928 (2011).
11. **Piaskowski K., Świdorska-Dąbrowska R.:** *Zastosowanie procesu Fentona i sekwencyjnych reaktorów porcjowych do oczyszczania ścieków z produkcji okien drewnianych*. Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 12, 503–524 (2010).
12. **Prato-Garcia D., Buitrón G.:** *Degradation of azo dye mixtures through sequential hybrid systems: Evaluation of three advanced oxidation processes for the pre-treatment stage*. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 223, 103–110 (2011).
13. **Roslev P., Vorkamp K., Aarup J., Frederiksen K., Per Halkjær Nielsen P.H.:** *Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant*. Water Research 41, 969–976 (2007).



14. **Świdorska-Dąbrowska R., Piaskowski K., Schmidt R.:** *Zastosowanie osadów żelazowych do utleniania ftalanów w procesie Fentona*, Przemysł Chemiczny Nr 87 Tom 5, 587–589 (2008).
15. **Teixeira A.C.S.C., Guardani R., Braun A.M., Oliveros E., Nascimento C.A.O.:** *Degradation of an aminosilicone polymer in a water emulsion by the Fenton and the photochemically enhanced Fenton reactions*. Chemical Engineering and Processing 44, 923–931 (2005).
16. **Yang G-P., Zhao X-K., Sun X-J., Lu X-L.:** *Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction*. Journal of Hazardous Materials B126, 112–118 (2005).

## **Influence of the Character of the Organic Pollutants on Their Oxidation Efficiency in the Fenton Process**

### **Abstract**

Industrial wastewater often contain large amounts of impurities hardly decomposable and toxic, which are difficult to remove in the purification process. Even at low concentrations, they are carcinogenic and mutagenic. Mainly they are: PAHs, PCBs, polychlorinated dibenzodioxins PCDDs and dibenzofurans PCDFs, and phthalates which more and more often are present at wastewater treatment plants. Due to the inefficiency, in most cases, of standard methods of wastewater treatment in biological, physical and chemical processes Advanced Oxidation Processes – AOPs are becoming an alternative. One of the most effective methods of advanced oxidation is Fenton process, in which highly reactive hydroxyl radicals are generated, which oxidize the majority of organic compounds into simpler, biodegradable substances.

The paper presents the effectiveness of the oxidation of organic pollutants in the Fenton process. In the experiments following organic were used: an aqueous dispersion of polyvinyl acetate (Winacet) and aqueous emulsion of phthalate bis (2-ethylhexyl) (DEHP). Also description of the mechanism for their removal is given. The study showed high efficiency of the oxidation process and a significant effect of examined parameters on the efficiency of the process. Winacet from aqueous dispersion was removed as a result of the oxidation of polyvinyl alcohol which is stabilizing system: polyvinyl acetate – polyvinyl alcohol, and the destabilization of the particles of polyvinyl acetate was followed by their separation in the process of co-precipitation and sedimentation. Hydrophobic DEHP in an aqueous medium is hydrolyzing with creation of hydrophilic functional groups, which give the particles of the emulsion a negative surface charge and allow them to be effectively removed in the process of  $\text{FeSO}_4$  coagulation and co-precipitation.