



Fenton method and its modifications in the treatment leachate - for review

Joanna DŁUGOSZ¹

¹ Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, Kielce 25-314, tel. 41 34 24 571, fax. 41 34 24 535, e-mail: j_dlugosz@interia.eu

Abstract

Selecting a method of leachate management should take into account, inter alia, changing the chemical composition of the effluent and its quantity. Conventional treatment methods are not always effective and efficient, especially in the case of the removal of these substances hardly biodegradable. Therefore, an alternative to these methods are the methods of AOP (Advanced Oxygen Processes). Among these methods, the most common method of Fenton is known for more than 100 years. The paper presents a theoretical characterization of the Fenton process and its several possibilities modifications. Moreover, in general presents research conducted by scientists from around the world on the use of classical and modified Fenton process in wastewater effluents.

Keywords: leachate, AOP, Fenton process, photo-Fenton process

Streszczenie

Metoda Fentona i jej modyfikacje w oczyszczaniu odcieków – praca przeglądowa

Wybierając metodę gospodarki odcieków należy uwzględnić m.in. zmieniający się skład chemiczny odcieku oraz jego ilość. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie zawsze są skuteczne i efektywne, a przede wszystkim w przypadku usuwania z nich substancji trudno biodegradowalnych. Dlatego też alternatywą dla tych metod są metody AOP (ang. Advanced Oxygen Processes). Wśród tych metod najpowszechniejszą jest metoda Fentona znana już od ponad 100lat. W artykule zaprezentowano teoretyczną charakterystykę procesu Fentona oraz jego kilka możliwości modyfikacji. Ponadto w sposób ogólny przedstawiono badania prowadzone przez naukowców z całego świata dotyczące zastosowania klasycznego oraz modyfikowanego procesu Fentona w oczyszczaniu odcieków.

Słowa kluczowe: odcieki, pogłębione metody utleniania, metoda Fentona, foto-Fenton

1. Wstęp

Wg danych GUS liczba wytworzonych odpadów komunalnych w krajach UE (27 krajów) w 2011r wyniosła 253,1 mln Mg, co w przeliczeniu na 1 mieszkańca daje wartość 503kg. Ilość wytwarzanych odpadów w Polsce w latach 2005-2011 utrzymywała się na nieco niższym poziomie i wynosiła odpowiednio 319kg/mieszkańca (12,17mln Mg) oraz 315kg/mieszkańca (12,13mln Mg) [1]. Obecnie najpowszechniejszą metodą unieszkodliwiania odpadów w Polsce jest ich deponowanie na składowiskach odpadów. Nagromadzenie dużej ilości odpadów na stosunkowo niewielkiej powierzchni może wpłynąć niekorzystnie na środowisko oraz zniszczyć walory estetyczne krajobrazu [2]. W związku z funkcjonowaniem składowiska powstaje szereg zagrożeń środowiska w wyniku m.in. emisji gazów składowiskowych, powstawaniem odorów oraz odcieków, które są silnie zanieczyszczone [3]. Odcieki składowiskowe to każdy płyn sączący się przez składowane odpady i wydzielany z lub zawarty w składowisku [4]. Są one najdłużej emitowanym ze składowiska odpadów rodzajem zanieczyszczeń, powstają nie tylko w czasie eksploatacji składowiska, ale również po jego zamknięciu i w okresie rekultywacji [5]. Cechą charakterystyczną odcieków jest ich zróżnicowany skład chemiczny zmieniający się w czasie i zależy od rodzaju deponowanych odpadów oraz sposobu eksploatacji składowiska [6]. Do oczyszczania odcieków można stosować zarówno metody biologiczne, metody chemiczne, jak i fizycznochemiczne. W Polsce najczęściej stosowaną praktyką jest odprowadzanie odcieków do kanalizacji, a w kolejnym etapie ich wspólne oczyszczanie ze ściekami bytowo-gospodarczymi w oczyszczalni komunalnej [7].

Wymogi właściciela sieci kanalizacyjnej, co do maksymalnych stężeń odcieków związane są w głównej mierze z ochroną materiału, z którego wykonana została sieć, jak i również z ochroną funkcjonowania oczyszczalni ścieków. Warunki zrzutu do kanalizacji reguluje Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U.06.136.964) [8].

Wybierając metodę gospodarki odcieków należy uwzględnić m.in. zmieniający się skład chemiczny odcieku oraz jego ilość. Ponadto w przypadku wyboru technologii oczyszczania niezbędne jest uwzględnienie kosztów ich oczyszczania, w skład których wchodzi np. koszt zakupu środków chemicznych, koszty eksploatacji i utrzymania oczyszczalni, koszty energii elektrycznej, mediów, itp. Istotne jest również maksymalnie wykorzystanie istniejącego potencjału składowiska np. istniejących źródeł ciepła, energii.

Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie zawsze są skuteczne i efektywne, a szczególnie w przypadku usuwania z nich substancji trudno biodegradowalnych. Dlatego też zaawansowane metody utleniania (ang. Advanced Oxigen Processes - AOP) są alternatywą dla metod konwencjonalnych [9]. Metody AOP polegają na wytworzeniu wysoko reaktywnego rodnika hydroksylowego $\cdot\text{OH}$. Sposoby generowania $\cdot\text{OH}$ wg Barbusińskiego [10] można podzielić na 3 grupy:

- procesy chemiczne zachodzące w układzie jednofazowym, bez stosowania promieniowania. W tym przypadku wytwarzanie rodników zachodzi pod wpływem działania O_3 i H_2O_2 , O_3 w środowisku alkalicznym (O_3/OH^-) lub H_2O_2 i jonów Fe^{2+} .
- procesy w układzie jednofazowym, wykorzystujące promieniowanie UV, czyli procesy wymienione powyżej wspomagane promieniowaniem ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ i Fe^{3+}/UV) oraz $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a także O_3/UV .
- procesy fotokatalityczne zachodzące w układzie dwufazowym z udziałem półprzewodnika, najczęściej TiO_2 i promieniowania UV (TiO_2/UV).

Metoda Fentona należąca do metod AOP wg Krzysztozek [11] jest jedną z najbardziej popularnych oraz stosunkowo tanich metod usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków ze składowisk odpadów komunalnych. Ponadto za jej pomocą można usuwać również szeroką gamę barwników, pestycydy, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, środki powierzchniowo czynne i wiele innych [12]. W pracy przeprowadzonej przez Zhang i in. [13] w wyniku przeprowadzenia procesu Fentona możliwe było całkowite usunięcie 68 zanieczyszczeń organicznych (w tym 38 alkanów i alkenów, 11 alkoholi, 10 ketonów, 3 amidy, węglowodory aromatyczne i wiele innych). Jednak warto zauważyć, iż od czasu zaobserwowania reakcji Fe^{2+} i H_2O_2 przez H.J.H. Fentona minęło już ponad 100lat to natura utleniających czynników powstających w tej reakcji jest trudna do opisanie oraz pełnego zrozumienia. Dodatkowo warto zauważyć, że reakcja ta występuje powszechnie zarówno w systemach chemicznych, jak i biologicznych oraz w środowisku naturalnym [12].

2. Klasyczna reakcja Fentona

Reakcja Fentona jest tzw. reakcją rodnikową, co oznacza, iż substratami, produktami pośrednimi lub końcowymi są wolne rodniki. Klasyczna reakcja Fentona składa się z szeregu reakcji [14]:

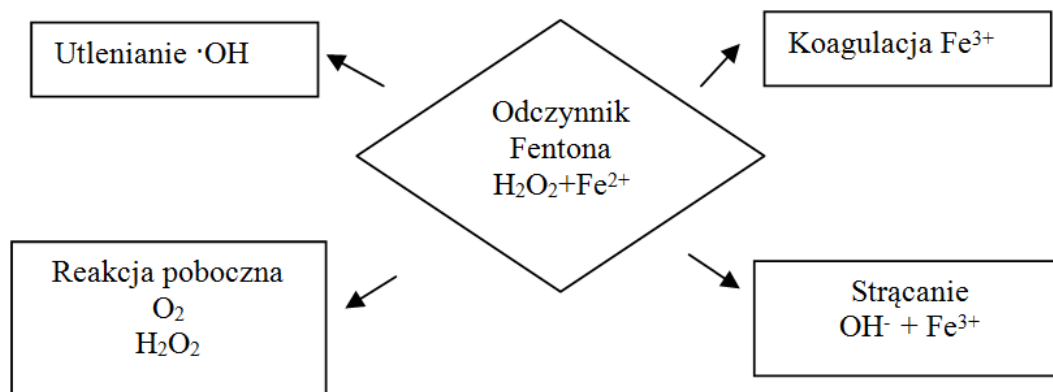


Przebieg reakcji Fentona można również zapisać w następujący ogólny sposób [15, 16]:



Chemiczne przemiany substancji przebiegające w czasie utleniania skutkują zmniejszeniem ich masy molekularnej, a także prowadzą zazwyczaj do zwiększenia ich podatności na rozkład biologiczny [17]. Rodniki $\cdot\text{OH}$ są bardzo silnymi nieselektywnymi utleniaczami, z wysokim potencjałem wynoszącym 2,80V. Ponadto $\cdot\text{OH}$ generowane są w układzie reakcyjnym [11, 18]. Ich wytwarzanie przebiega bardzo gwałtownie i oparte jest na transferze elektronów pomiędzy H_2O_2 oraz jonami metalu (Fe^{2+}) w procesie katalitycznym [14]. W szybkim czasie reagują ze związkami organicznymi zawartymi w odciekach, utleniając je do prostszych form, zazwyczaj mniej toksycznych i bardziej podatnych na biodegradację [11].

Oprócz rodnika $\cdot\text{OH}$ w czasie reakcji Fentona powstaje Fe^{3+} wytrącające się w formie koloidu wodorotlenku żelazowego (III). Ponadto zaletą reakcji jest jednoczesne prowadzenie procesu utleniania oraz koagulacji [6]. Schemat ideowy mechanizmu reakcji Fentona (rys. 2.1) wg Barbusińskiego [15] przedstawia się następująco:



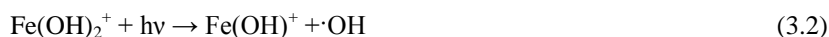
Rys. 2.1 Schemat ideowy mechanizmu reakcji Fentona [15]

Efekt redukcji zanieczyszczeń za pomocą reakcji Fentona zależy w głównej mierze od dawki H_2O_2 , stosunku $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, odczynu, czasu reakcji, temperatury oraz rodzaju utlenianej substancji [10]. Zwiększenie dawki H_2O_2 powoduje zwiększenie efektów procesu utleniania zanieczyszczeń, ale zbyt wysoka ilość nadtlenu wodoru w stosunku do utlenianego substratu może powodować wiązanie $\cdot\text{OH}$. Wg literatury [19] optymalny stosunek ChZT do H_2O_2 w przypadku podczyszczania odcieków wynosi 470,6/1000. Dobór optymalnej dawki zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od rodzaju zanieczyszczeń i zakładanego stopnia ich degradacji. Efekt degradacji jak już wspomniano zależy również od udziału jonów Fe^{2+} . Wraz ze zwiększeniem ich stężenia uzyskuje się większą efektywność procesu degradacji zanieczyszczeń. Jednak udział jonów powyżej 50% w stosunku do H_2O_2 nie polepsza już efektów procesu [10, 16]. Ponadto Kulikowska [17] na podstawie dokonanych badań literaturowych stwierdziła, iż w reakcji Fentona bardzo istotna jest proporcja $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ – optymalna proporcja pozwala m.in. na uniknięcie niepożądanych reakcji wolnorodnikowych. Optymalnym odczynem prowadzenia procesu Fentona jest zakres od 2,5 do 4. Odczyn powyżej 5 wpływa w istotny sposób na zmniejszenie stopnia redukcji zanieczyszczeń [17]. Wg Barbusińskiego [15] przy $\text{pH}>5$ może zachodzić szybki rozkład H_2O_2 na kłaczkach powstałego wodorotlenku Fe^{3+} , a w związku z tym nie wytwarza się odpowiednia ilość $\cdot\text{OH}$. Natomiast przy $\text{pH}<3$ stężenie jonów H^+ jest zbyt duże i jony wodorowe stają się głównym akceptorem $\cdot\text{OH}$. Zaleca się, aby proces Fentona przeprowadzać w temperaturze 20-40°C, ponieważ w wyższych temperaturach następuje przyspieszony rozkład nadtlenu wodoru do tlenu i wody [15].

3. Modyfikacje reakcji Fentona

Modyfikacje procesu Fentona polegają np. na reakcji z użyciem promieniowania ultrafioletowego (foto Fenton) lub też promieniowania radiacyjnego (Fenton radiacyjny).

Rodniki hydroksylowe w procesie foto Fentona powstają w wyniku fotolizy cząsteczek H_2O_2 przy udziale promieniowania z zakresu $\lambda<300\text{nm}$. Wytwarzane w taki sposób $\cdot\text{OH}$ biorą udział w bezpośrednich reakcjach utleniania związków organicznych oraz w cyklu kołowym z udziałem jonów Fe^{3+} . Ponadto możliwe są również reakcje fotochemicznego rozkładu kompleksów Fe^{3+} z $\cdot\text{OH}$ [20]:



Wg literatury [20] odtwarzanie jonów Fe^{2+} poprzez wspomaganie reakcji promieniowaniem UV daje możliwość cyklicznego prowadzenia reakcji, a w związku z tym poprawienie wydajności oraz skuteczności procesu.

Jak już wspomniano $\cdot\text{OH}$ wytwarzać można również poprzez działanie na roztwór Fentona promieniami jonizującymi gamma (Fenton radiacyjny). Jednak reakcja ta dotyczy przede wszystkim wody, a bezpośrednie procesy radiacyjnego rozkładu znajdujących się w wodzie składników zazwyczaj są pomijalne. W następstwie absorpcji kwantu gamma przez cząsteczkę wody oraz wybiciu z niej elektronu wiążącego albo niewiążącego powstają produkty pierwotne m.in. $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, H^+ , OH^+ , H_2O^+ oraz elektron uwodniony. Następnie w wyniku reakcji wtórnych (pomiędzy produktami pierwotnymi i cząsteczkami wody oraz między samymi produktami pierwotnymi) powstaje wiele produktów utleniających oraz redukujących np. $\cdot\text{OH}$ i $\text{HO}_2\cdot$ [20].

Proces Elektro-Fentona (EF) oparty jest na ciągłym wytwarzaniu H_2O_2 w wyniku redukcji tlenu dostarczanego pod postacią O_2 lub powietrza oraz zastosowania katody grafitowej, z węgla szklistego lub węglowo-teflonowej. Nadtlenek wodoru generowany jest wg reakcji (3.3) [21]



Wygenerowany nadtlenek wodoru współdziała z jonami Fe^{2+} .

Elektro-Fenton może być również prowadzony w taki sposób, że jony Fe^{2+} generowane są elektrochemicznie poprzez zastosowanie żelaznej anody roztwarzanej lub anody tytanowej pokrytej warstwą tlenkową [15]. Ponadto w literaturze [15] można znaleźć opis procesu EF, gdzie wykorzystywany jest odczynnik Fentona z elektrolizem w celu redukcji wodorotlenku żelaza (III) do Fe^{2+} . Wśród głównych zalet EF podawanych w literaturze jest to, iż dzięki takiej modyfikacji procesu unika się ryzyka transportu H_2O_2 i utraty aktywności rodników hydroksylowych. Ponadto EF daje możliwość większej kontroli generowania $\cdot\text{OH}$ [22].

4. Zastosowanie klasycznego i modyfikowanego odczynnika Fentona

Wg Barbusińskiego [15] odczynnik Fentona może być stosowany do:

- degradacji zanieczyszczeń organicznych w ściekach,
- zwiększenia ich podatności na biodegradację,
- zmniejszenia wartości BZT₅ i ChZT w ściekach,
- zmniejszenia lub wyeliminowania toksyczności ścieków,
- usunięcia barwy i odorów.

Zastosowanie technologii Fentona do oczyszczania odcieków składowiskowych w znacznym stopniu zależy od wyboru optymalnych warunków prowadzenia procesu Fentona dla konkretnych odcieków. Określenie optymalnych warunków Fentona wymaga wielu eksperymentów przy użyciu zmiennych parametrów reakcji (pH, temperatury i dawek H_2O_2 i Fe^{2+}), a poprzednie badania pokazują szeroki wybór optymalnych warunków pracy. Wg badań przeprowadzonych przez Zhang i in. [23] przy wyższym stosunku molowym nadtlenu wodoru do żelaza, dominującym procesem przy usuwaniu ChZT jest utlenianie w porównaniu z koagulacją. Ponadto wykazano, iż skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu ChZT zależy od początkowego pH oraz wzrasta wraz z dawką jonów żelaza. Wykazano również, że stopniowe lub ciągle dodawanie H_2O_2 jest bardziej skuteczne przy utlenianiu związków organicznych niż jednorazowe wprowadzenie określonej dawki.

Koc-Jurczyk [14] zbadała wpływ stosunków molowych reagentów chemicznych odczynnika Fentona na efektywność oczyszczania koncentratu odcieków składowiskowych po odwróconej osmozie (RO). Ocieki po RO charakteryzowały się pH=7,49, ChZT wynoszącym 7355,32mg/dm³ oraz BZT₅ równym 1102 mg/dm³. W trakcie badań nie regulowano odczynu pH, a dawka Fe^{2+} była stała i wynosiła 0,03mol/dm³. Próbkę do badań pobierano po 90minutach. W badaniach autorka zastosowała stosunki $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ wynoszące 13,3; 6,6; 5 oraz 3,3. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż najmniejszy wpływ na efektywność usuwania wystąpiła przy proporcji $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ równej 6,6. Najwyższa efektywność usuwania:

- ChZT nastąpiła przy H_2O_2/Fe^{2+} wynoszącym 13,3 (84,8%),
- BZT₅ nastąpiła przy H_2O_2/Fe^{2+} wynoszącym 13,3 (89,7%) oraz 3,3 (89,5%).

Nieco innymi parametrami charakteryzował się proces Fentona prowadzony przez Barbusińskiego i in. [24]. Ocieki, które poddano oczyszczaniu były ciemno brązowego koloru, ChZT zawierało się w zakresie od 932 do 1325 mg/dm³, natomiast stosunek BZT₅/ChZT wynosił 0,2 oraz pH 6,7-7,3. Wg przeprowadzonych badań najkorzystniejsza dawka H_2O_2 oraz stosunek H_2O_2/Fe^{2+} wyniosły odpowiednio 1350mg/dm³ i 5 przy pH=3 i czasie reakcji 45min. W podanych warunkach stopień redukcji wartości ChZT wyniósł 61%. Wydłużenie czasu reakcji, aż do 26 godzin zwiększyło efektywność usunięcia ChZT do 73,1%. Ponadto Barbusiński i in. zastosowali proces koagulacji za pomocą PIX-u 110 (500mgFeClSO₄/dm³, pH=5 i czas reakcji 30min), jednak nie uzyskano tak dobrej efektywności obniżenia ChZT. Najlepszą opcją okazał się układ kombinowany, czyli koagulacja i odczynnik Fentona – efektywność obniżenia ChZT wyniosła 65,3% (45,8% za pomocą koagulacji i 19,5% odczynnikiem Fentona). Ponadto w wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż zastosowanie odczynnika Fentona oraz układu kombinowanego jest efektywnym sposobem oczyszczania odcieków [24].

Wysoką redukcją ChZT charakteryzował się proces Fentona prowadzony przez Boumechhour i in. [25]. Autorzy prowadzili badania porównawcze pomiędzy skutecznością takich procesów jak:

- koagulacja/flokulacja,
- proces Fentona,
- koagulacja/flokulacja→proces Fentona,
- proces Fentona → koagulacja/flokulacja.

Przy ChZT wynoszącym ok 3800mg/l oraz stosunku BZT₅/ChZT wynoszącym 0,11 oraz pH odcieków surowych równym 8 uzyskano ponad 80% redukcję ChZT w przypadku kombinacji procesów koagulacja/flokulacja→proces Fentona. W przypadku prowadzenia samodzielnego procesu Fentona uzyskano redukcję ChZT na poziomie 64% przy pH początkowym 2,5, dawce H_2O_2 równej 4g/l oraz stosunku H_2O_2/Fe^{2+} wynoszącym 4.

W przypadku badań prowadzonych przez Vilar i in. [26] optymalnymi warunkami prowadzenia procesu Fentona okazało się pH wynoszące 3, czas reakcji 120min, dawka Fe^{2+} wynosząca 800mg/l oraz dawka H_2O_2 3000mg/l. W takich warunkach uzyskano zwiększenie się stosunku BZT/ChZT z 0,02 do 0,33 co jednoznacznie wskazuje na znaczną poprawę biodegradowalności odcieków. Ponadto wykazano, iż zwiększenie dawki Fe^{2+} skutkuje zwiększeniem redukcji ChZT – przy dawce 300mg/l uzyskano redukcję na poziomie 75,6% a przy 1400mg/l otrzymano 84,8%.

Niekiedy autorzy poprawiają efektywność usuwania zanieczyszczeń występujących w odciekach stosując modyfikacje klasycznego procesu Fentona. Krzysztosek i in. [11] w przeprowadzonych badaniach skupili się nad skutecznością obniżenia zawartości metali ciężkich w odciekach za pomocą klasycznej metody Fentona i jej modyfikacji. Badali oni ocieki ze składowisk o różnej wielkości, wieku oraz różnym stopniu ustabilizowania (stosunku ChZT do BZT₅ – tab. 4.1). Dawka H_2O_2 była zbliżona liczbowo do wartości ChZT, natomiast stosunek żelaza do nadtlenu wodoru wynosił 1:3. Ponadto badania prowadzono dla pH 2, 3 oraz 4. Reakcję Fentona (w metodzie klasycznej i modyfikowanej) prowadzono przez 4h. W przypadku modyfikacji procesu po wstępnym zakwaszeniu odcieków i 4h sedymentacji wytrąconych związków oddzielono osady, a następnie kontynuowano proces Fentona. W wyniku przeprowadzonego eksperymentu stwierdzono, iż proces klasyczny, jak i zmodyfikowany nadaje się do usuwania metali ciężkich z odcieków ze składowisk odpadów. Natomiast prawdopodobną przyczyną przeważnie większej skuteczności zmodyfikowanego procesu Fentona jest usuwanie w procesie wstępnej sedymentacji kompleksów kwasy humusowe – metale. Ponadto stwierdzono niewielki wpływ pH na skuteczność usuwania metali.

Tabela. 4.1 Parametry chemiczne odcieków surowych [11]

Wskaźnik	Jednostka	Składowisko 1	Składowisko 2	Składowisko 3
pH	-	8,50	8,23	8,18
Przewodność	mS/cm	-	32	26,5
ChZT	mg/dm ³	461	3685	850
BZT ₅	mg/dm ³	55	780	22,5
ChZT/BZT ₅	-	8,4	4,7	38
Zn	mg/dm ³	0,627	0,494	0,464
Pb	mg/dm ³	0,186	0,282	0,191
Cu	mg/dm ³	0,125	0,08	0,08

Wg danych podanych przez Kulikowską [17] odczynnik Fentona może być wspomagany promieniowaniem UV. Autorzy cytowanej przez nią publikacji wykazali, iż rozkład związków organicznych znajdujących się w odciekach zależy od dawki H₂O₂ i Fe²⁺, a także intensywności napromieniowania. Oczyszczane odcieki charakteryzowały się zawartością ChZT równą 1150mg/dm³, OWO 350 mg/dm³ oraz BZT₅ w zakresie 3-5 mg/dm³. Za optymalne warunki prowadzenia procesu uznano dawkę Fe²⁺ równą 0,001mol/dm³, pH=3, stosunek molowy ChZT:H₂O₂ 1:1 oraz natężenie promieniowania 80kW/m³. W wyniku przeprowadzonych badań w warunkach optymalnych uzyskano ponad 70% redukcję ChZT.

W literaturze [27] można również znaleźć informacje o wspomaganiu klasycznego procesu Fentona przez ozonowanie (O₃/H₂O₂/Fe²⁺). Oczyszczane odcieki charakteryzowały się zawartością m.in. ChZT na poziomie 2180mg/dm³, BZT₅ 70 mg/dm³, NH₃-N 1065 mg/dm³ oraz pH=8,5. Badania przeprowadzono przy różnych stosunkach molowych H₂O₂/Fe²⁺ wynoszących od 0,5:1 do 6:1. Czas reakcji wynosił od 10 do 180 minut. W wyniku przeprowadzonych badań optymalnymi warunkami procesu okazał się 90 minutowy czas ozonowania oraz dawka H₂O₂ wynosząca 1700mg/l i Fe²⁺ 2800mg/l przy pH wynoszącym 7. Przy takich warunkach uzyskano redukcję ChZT, barwy oraz N-NH₃ odpowiednio o 65%, 98% oraz 12%. Ilość stosowanego ozonu przyjęto na poziomie 0,63kgO₃/kg ChZT. Ponadto na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż większą wydajność procesu uzyskuje się poprzez połączenie procesu Fentona i ozonowania niż w przypadku podczyszczania odcieków najpierw odczynnikiem Fentona a następnie ich ozonowaniem.

Vilar i in. [28] zbadali skuteczność oczyszczania solarnym foto-Fentonem odcieków po wstępnym napowietrzaniu w lagunach. Autorzy sprawdzili wpływ na szybkość reakcji m.in. stosowanych reagentów (H₂SO₄, HCl, H₂SO₄+HCl), rodzaju soli żelaza (FeSO₄, FeCl₃) oraz dawki Fe²⁺, temperatury itd. Badania wykazały, iż skuteczność reakcji foto-Fentona jest:

- większa przy stosowaniu H₂SO₄ (w stosunku do HCl, H₂SO₄+HCl),
- niezależna od stosunku powierzchni oświetlonej do całkowitej objętości,
- większa przy zastosowaniu Fe²⁺ w porównaniu do Fe³⁺,
- zwiększa się wraz z temperaturą i stężeniem jonów Fe²⁺.

Optymalnymi warunkami prowadzenia procesu foto-Fentona uzyskanymi przez Vilar i in., [28] były:

- zakwaszanie w celu ograniczenia jonów siarczanowych wykonywane za pomocą mieszaniny H₂SO₄+HCl,
- dawka żelaza wynosiła 80mg/l (dawkowana jako FeSO₄),
- 57,4kJ/l UV jako energii słonecznej,
- 120mmola H₂O₂.

Wysoką skutecznością usuwania związków organicznych z odcieków wykazał się proces elektro-Fentona (EF) prowadzony przez Zhang i in. [13]. Odcieki poddano oczyszczaniu w reaktorze z ciągłym mieszaniem oraz zastosowano Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ anodę oraz Ti katodę. W wyniku przeprowadzonych badań z 73 wykrytych związków organicznych w odciekach w sposób całkowity usunięto, aż 52. Wykazano, iż najlepsze efekty redukcji ChZT osiągnięto przy pH początkowym wynoszącym 3 oraz stosunku molowym H₂O₂ do Fe²⁺ wynoszącym 6, natomiast zbyt duża szczelina między elektrodami (optymalny odstęp 2cm) oraz dawka H₂O₂ mogą hamować proces EF.

Naumczyk i in. [29] dokonali obszernego porównania skuteczności usuwania zanieczyszczeń z odcieków za pomocą takich procesów jak H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2 , modyfikowany proces Fentona i modyfikowany proces foto-Fentona. Badania były prowadzone dla odcieków ze stosunkiem $BZT_5/ChZT$ w zakresie 0,22 do 0,24. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, iż sprawność modyfikowanych procesów Fentona i foto-Fentona była wyższa w pierwszych 120min w stosunku do sprawności procesów z zastosowaniem H_2O_2/UV lub O_3/H_2O_2 . Redukcja $ChZT$ za pomocą modyfikowanego procesu Fentona i foto-Fentona wyniosła odpowiednio nawet 87,5% i 92,7%. Warto zaznaczyć, iż odcieki były zakwaszane 1 molowym H_2SO_4 do pH wynoszącego 3, a po sedymentacji trwającej 5h i oddzieleniu wytrąconego osadu dopiero dodawano pozostałe odczynniki i prowadzono właściwe procesy. Autorzy jednoznacznie stwierdzili, że najskuteczniejszymi procesami w oczyszczaniu odcieków są modyfikowany proces Fentona i foto-Fentona. Do podobnych wniosków doszła również Pieczykolan i in., [30]. W wyniku przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że zastosowanie odczynnika Fentona jest bardziej efektywne w usuwaniu składników odżywczych w porównaniu z UV/H_2O_2 . Optymalnymi warunkami procesu Fentona była dawka H_2O_2 równa 3,5g/l, stosunek Fe^{2+}/H_2O_2 0,25 oraz czas reakcji 120min i pH początkowe 3 – w takich warunkach uzyskano redukcję $ChZT_{Cr}$ o 69,8% oraz BZT_5 o 72%.

Prace porównawcze na temat procesu Fentona i jego modyfikacji prowadzili również Zazouli i in. [31]. Odcieki poddane oczyszczaniu pochodziły ze składowiska w północnym Iranie i charakteryzowały się średnią zawartością $ChZT$ na poziomie 3960mg/l, BZT_5 47,4mg/l, Nog 532mg/l, Fe 81,9mg/l, ortofosforany 91,6 mg/l, Cu 2mg/l, Cr 2,75mg/l oraz pH ok 8,25. Na podstawie dokonanych badań stwierdzono, iż w przypadku redukcji $ChZT$, Nog , P oraz metali ciężkich najskuteczniejszy okazał się proces foto-Fentona, a następnej kolejności klasyczny proces Fentona i quasi Fenton. Optymalnymi warunkami prowadzenia procesu była dawka H_2O_2 3g/l (Fenton i foto-Fenton) i 5g/l (quasi Fenton) oraz stosunek $H_2O_2:Fe^{2+}/Fe^{3+}$ wynosił 8:1. W opisanych warunkach uzyskano redukcję zawartości $ChZT$ o 69,6%, 65,9% i 83,2% odpowiednio dla procesu Fentona, quasi Fentona i foto-Fentona. Jednak warte zwrócenia uwagi jest to, że stosowanie lampy UV jest kosztowne ze względu na zużycie energii elektrycznej oraz cenę lampy. Ponadto długotrwałe stosowanie takiej lampy jest szkodliwe dla zdrowia, dlatego też autorzy publikacji zdyskwalifikowali tą metodę w przypadku stosowania jej na dużą skalę. Istotną wadą klasycznego procesu Fentona wymienioną przez autorów jest duża ilość używanych odczynników chemicznych – najpierw do obniżenia pH a po procesie do jego podwyższenia. W związku z tym Zazouli i in. stwierdzili, że dobór odpowiedniego procesu powinien uwzględniać wiele czynników (cel, oczekiwany procent redukcji, składu odcieków, wiek składowiska, koszty itd) i być dobierany indywidualnie.

5. Podsumowanie

Metoda Fentona należąca do metod zaawansowanych metod utleniania jest jedną z najbardziej popularnych oraz stosunkowo tanih metod usuwania zanieczyszczeń z odcieków składowiskowych. Na podstawie przeanalizowanych badań można stwierdzić, iż znaczącą zaletą tego procesu jest możliwość usuwania szerokiego spektrum zanieczyszczeń i ich wskaźników np. $ChZT$, BZT_5 , $N-NH_3$, ponadto metoda Fentona pozwala na znaczne zwiększenie biodegradowalności odcieków. W porównaniu z innymi analizowanymi metodami klasyczny proces Fentona jest zdecydowanie tańszy a jednocześnie pozwala na uzyskanie redukcji $ChZT$ nawet na poziomie ok 88%. Niestety ustalenie uniwersalnych optymalnych warunków prowadzenia tego procesu jest bardzo trudne i wymaga prowadzenia długoletnich badań na szeroką skalę, ponieważ odcieki różnią się między sobą składem fizycznym, który zależy od wielu czynników.

Literatura

1. Mały rocznik statystyczny Polski, Warszawa 2013
2. Toruński J., Zarządzanie gospodarką odpadami komunalnymi w Polsce, ZN Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach, Seria: Administracja i Zarządzanie, 87, 2010, 31-47
3. Asli Coban, Goksel Demir, Hatice Eser Okten, H. Kurtulus Ozcan, Cevat Yaman, Senol Yildiz, Advanced treatment of leachate by Rusing aerobic/anoxic MBR system followed by a nanofiltration process. A case study in Istanbul Komurcuoda leachate treatment plant, Environment Protection Engineering, 38, 3, 2012, 57-64, doi: 10.5277/EPE120306
4. Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów

5. Jurczyk Ł., Koc-Jurczyk J., Różalska P., Dynamika ilościowa AOB w procesie biologicznego oczyszczania odcieków składowiskowych w warunkach beztlenowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 14, 4, 2011, 309-322
6. Gawdzik J., Latosińska J., Żygadło M., Application of Fenton for the landfill leachate treatment, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 14, 3, 2012, 21-26, 2012
7. Pieczykolan B., Barbusiński K., Płonka I., Wpływ odcieków składowiskowych na proces biologicznego oczyszczania ścieków, *Przemysł chemiczny*, 90/8, 2011, 1555-1560
8. Długosz J., Characteristics of the composition and quantity of leachate from municipal landfills – a review, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 14, 4, 2012, 19-30
9. Długosz J., Selected methods of treatment of leachate from municipal landfills – for review, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 15, 2, 2013, 59-68
10. Barbusiński K., Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, *Chemik*, 2, 2001, 31-35
11. Krzysztozek A., Bogacki J., Naumczyk J., Badania nad usuwaniem metali ciężkich z odcieków ze składowisk odpadów w procesie Fentona oraz zastosowanie jego modyfikacji. *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska*, 51, 2011, 36-42
12. Barbusiński K., Fenton reaction – controversy concerning the chemistry, *ECE S*, 16, 3, 2009, 347-358
13. Zhang H., Ran X., Wu X., Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 214/242, 2012, 259-266, 2012
14. Koc-Jurczyk J., Efektywność oczyszczania koncentratu odcieków po odwróconej osmozie odczynnikiem Fentona, *Inżynieria Ekologiczna*, 31, 2012, 72-79
15. Barbusiński K., Modyfikacja reakcji Fentona z zastosowaniem nadtlenu wapnia i magnezu, *PN GIG*, 869, 2006, 10-16
16. Kowalczyk M., Kamizela T., Parkitna K., Milczarek M., Zastosowanie reakcji Fentona w technologii osadów ściekowych, *Inżynieria Środowiska*, 21, ZN 141, 2011, 98-112
17. Kulikowska D., Charakterystyka oraz metody usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków pochodzących z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych, *ECE S*, 16, 3, 2009, 389-402
18. Dąbek L., Ozimina E., Utlenianie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41, 2009, 427-436
19. Leszczyński J., Zastosowanie procesu Fentona do podczyszczania odcieków składowiskowych, *Instal*, 6, 2013, 52-54
20. Perkowski J., Sidor M., Badanie rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych w wybranych procesach pogłębionego utleniania, *Ochrona Środowiska*, 1, 2007, 19-25
21. Liu H., Wang Ch., Li X., Xuan X., Jiang Ch., Cui H., A novel Electro-Fenton process for water treatment: Reaction-controlled pH adjustment and performance assessment, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (8), 2007, 2937-2942, doi: 10.1021/es0622195
22. Priambodo R., Shih Y.-J., Huang Y.-J., Huang Y.-H., Treatment of real wastewater using semi batch (Photo)- Electro-Fenton method, *Sustain. Environ. Res.*, 21, 6, 2011, 389-393
23. Zhang H., Wu X., Li X., Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered-Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, 210, 2012, 188-194
24. Barbusiński K., Pieczykolan B., COD removal from landfill leachate Rusing oxidation and coagulation, *Architecture Civil Engineering Environment*, 4, 2010, 93-100
25. Boumechhour F., Rabah K., Lamine C., Med. Said B., Treatment of landfill leachate Rusing Fenton process and coagulation/flocculation, *Water and Environment Journal*, 27, 2013, 114-119, doi: 10.1111/j.1747-6593.2012.00332.x

26. Vilar A., Eiroa M., Kennes C.m Veiga M.C., Optimization of the landfill leachate treatment by the Fenton process, *Water and Environment Journal*, 27, 2013, 120-126, doi: 10.1111/j.1747-6593.2012.00333.x
27. Abu Amr S.S., Aziz H. A., New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process, *Wate Managment*, 32, 2012, 1693-1698
28. Vilar V. J.P., Silva T. F.C.V., Santos M.A.N., Fonseca A., Saraiva I., Boaventura R.A.R., Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachate from a sanitary landfill, *Solar Energy*, 86, 2012, 3301-3315
29. Naumczyk J., Prokurant I., Marcinowski P., Research article: Landfill leachate treatment by H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂, modified Fenton, and modified photo-Fenton methods, *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1-9, id 909157, doi: 10.1155/2012/909157
30. Pieczykolan B., Płonka B., Barbusiński K., Amalio-Kosel M., Comparison of landfill leachate treatment efficiency Rusing the advanced oxidation processes, *Archives of Environmental Protection*, 39, 2, 2013, 107-115
31. Zazouli M. A., Yousefi Z., Eslami A., Ardebilian M. B., Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9(3), 2012, 1-9

