

Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski

Skuteczność kondycjonowania osadów ściekowych metodą Fentona

W praktyce przeróbki i odwadniania osadów ściekowych wykorzystuje się na szeroką skalę różne metody kondycjonowania osadów. Jednak mimo szerokiej gamy powszechnie dostępnych metod i środków, dobór optymalnych i najbardziej wydajnych procesów odwadniania osadów ściekowych wciąż pozostaje sprawą otwartą [1,2]. Uzupełnieniem powszechnie stosowanych technik kondycjonowania osadów podczas ich odwadniania może być wykorzystanie metody Fentona, która znalazła zastosowanie w inżynierii środowiska, m.in. w procesie oczyszczania ścieków przemysłowych [3,4].

Istotą procesu pogłębionego utleniania prowadzonego metodą Fentona jest wprowadzenie do układu jonów żelaza(II) i nadtlenu wodoru. Ta kombinacja reagentów może zapewnić nie tylko stabilizację osadów ściekowych, lecz również – dzięki procesowi koagulacji – poprawić ich podatność na odwadnianie [5–7].

Celem badań była ocena skuteczności metody Fentona w kondycjonowaniu osadów ściekowych oraz określenie wpływu tego rozwiązania technologicznego na podatność osadów na odwadnianie, w porównaniu z metodami opartymi na wykorzystaniu jedynie koagulantów nieorganicznych.

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano surowy osad zmieszany (wstępny + nadmierny) pochodzący z oczyszczalni ścieków miejskich, którego charakterystykę fizyczno-chemiczną przedstawiono w tabeli 1. Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej w czterech etapach, w temperaturze otoczenia mieszczącej się w zakresie 19+22 °C. Kolejne etapy badań różniły się rodzajem reagentów chemicznych wprowadzanych do układu technologicznego. W zależności od części doświadczenia, do masy analizowanych osadów ściekowych dawkowano:

- etap I: jony żelaza(II) w postaci stałej $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- etap II: jony żelaza(III) w postaci 40% roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – PIX,
- etap III: jony żelaza(II) w postaci stałego $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz nadtlenek wodoru w postaci 30% roztworu perhydrolu – układ $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$,
- etap IV: jony żelaza(III) w postaci 40% roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – PIX oraz nadtlenek wodoru w postaci 30% roztworu perhydrolu – układ $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$.

Tabela 1. Charakterystyka osadu surowego

| Parametr/wskaźnik, jednostka | Minimum | Maksimum | Średnia |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| Uwodnienie, % | 97,25 | 96,92 | 97,08 |
| Opór właściwy filtracji (R), m/kg | $2,312 \cdot 10^7$ | $2,892 \cdot 10^7$ | $2,695 \cdot 10^7$ |
| Czas ssania kapilarnego (CSK), s | 243 | 313 | 288 |
| Sucha masa, g/dm ³ | 27,490 | 28,840 | 28,165 |
| Substancje mineralne, g/dm ³ | 5,950 | 7,760 | 6,855 |
| Substancje lotne, g/dm ³ | 19,570 | 20,560 | 20,065 |
| pH | 5,78 | 6,49 | 6,13 |

Każdy etap doświadczenia został podzielony na sześć serii różniących się między sobą dawkami reagentów (tab. 2).

Badania przeprowadzono w modelowych reaktorach laboratoryjnych o pojemności 1,5 dm³ wyposażonych w mieszadła magnetyczne. Testowany osad ściekowy wprowadzono do reaktora w ilości 1,0 dm³, a następnie dawkowano reagenty chemiczne. W przypadku etapów III i IV, jako pierwsze do masy osadu wprowadzono założone dawki związków żelaza, a następnie po 10 min dawkowano nadtlenek wodoru w stałym stosunku wagowym $\text{Fe:H}_2\text{O}_2=1:4$. W celu równomiernego rozprowadzenia reagentów przez pierwsze 30 min trwania eksperymentu osad ściekowy mieszano przy pomocy mieszadeł magnetycznych (200 obr./min), a następnie pozostawiono do przereagowania przez 24 h. Próbkę osadu do analiz pobrano bezpośrednio z reaktorów na początku cyklu (przed wprowadzeniem reagentów chemicznych) oraz po 24 h przetrzymania osadu w układzie. W trakcie badań kontrolowano czas ssania kapilarnego (CSK), opór właściwy filtracji (R) oraz uwodnienie placka osadu po filtracji próżniowej.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano w oparciu o pakiet STATISTICA 7.1 PL. Weryfikację hipotezy dotyczącej rozkładu każdej badanej zmiennej przeprowadzono na podstawie testu W Shapiro-Wilka. W celu stwierdzenia istotności różnic między grupami wykonano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Do sprawdzenia jednorodności wariancji w grupach wykorzystano test Levene'a. W celu określenia istotności różnic między analizowanymi zmiennymi zastosowano test RIR Tukey'a. W testach przyjęto poziom istotności $\alpha=0,05$.

Wyniki badań

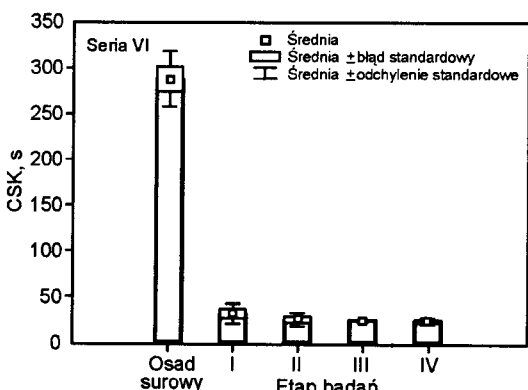
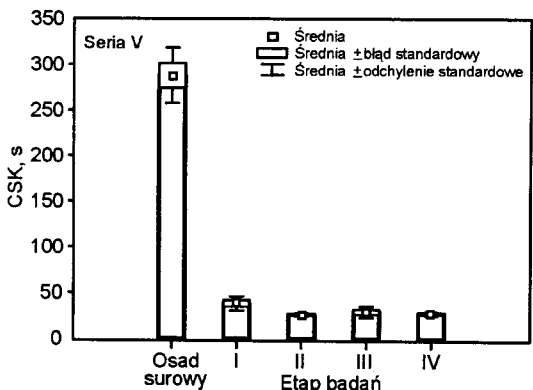
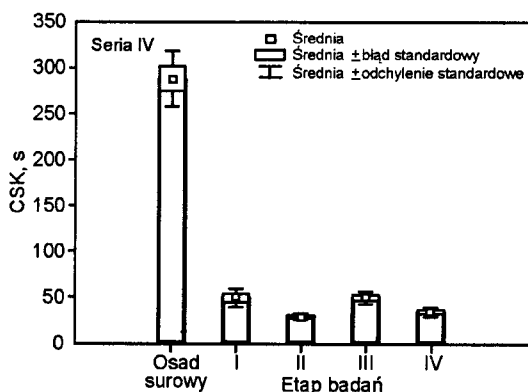
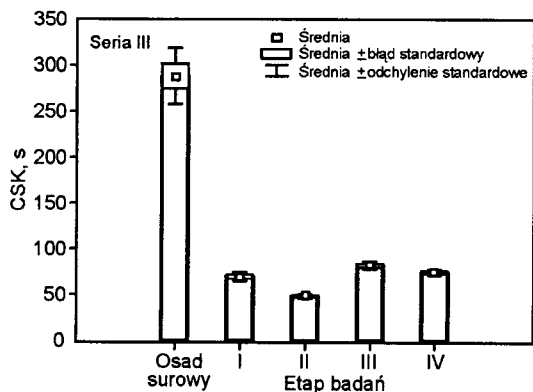
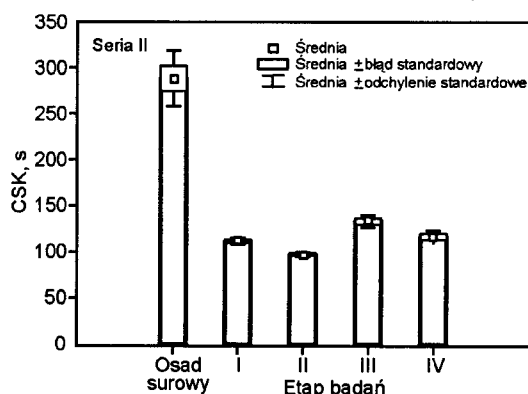
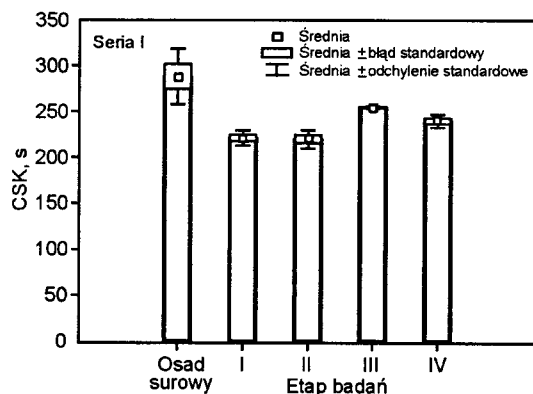
Czas ssania kapilarnego (CSK) osadu niekondycjonowanego wynosił średnio 288 s. Stwierdzono, że wartość tego parametru zmniejszała się wraz ze wzrastającymi dawkami reagentów wprowadzonych do układu. Najlepszą skuteczność technologiczną uzyskano w etapie II, w którym CSK osadu

Tabela 2. Dawki reagentów chemicznych w poszczególnych etapach i seriach badań

| Seria | Etap I | Etap II | Etap III | | Etap IV | |
|-------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---|--------------------------|---|
| | gFe(II)/dm ³ | gFe(III)/dm ³ | gFe(II)/dm ³ | gH ₂ O ₂ /dm ³ | gFe(III)/dm ³ | gH ₂ O ₂ /dm ³ |
| I | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 1,00 | 0,25 | 1,00 |
| II | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 2,00 | 0,50 | 2,00 |
| III | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 3,00 | 0,75 | 3,00 |
| IV | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 4,00 | 1,00 | 4,00 |
| V | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 6,00 | 1,50 | 6,00 |
| VI | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 8,00 | 2,00 | 8,00 |

kształtował się w poszczególnych seriach w przedziale od 219 s do 25 s. Istotne statystycznie zmiany wystąpiły w zakresie dawek 0,25+1,00 gFe(III)/dm³, przy czym większe dawki koagulantu nie spowodowały już istotnej poprawy podatności osadu na odwadnianie (rys. 1). Najmniejszy stopień zmniejszenia CSK zanotowano, gdy do osadu wprowadzono jony Fe(II). W tym etapie badań CSK osadu wynosił od 221 s, w przypadku najmniejszej dawki koagulantu, do 31 s, gdy do osadu wprowadzono 2,0 gFe(II)/dm³ (rys. 1).

Zastosowanie metody pogłębionego utleniania spowodowało również skuteczną poprawę podatności osadów na odwadnianie wyrażoną wartością CSK. Jednak wprowadzenie do układu odczynnika Fentona spowodowało pogorszenie ostatecznej skuteczności technologicznej w stosunku do testowania jedynie koagulantów nieorganicznych (rys. 1). Niezależnie od faktu, czy katalizatorem reakcji pogłębionego utleniania były jony Fe(II) czy Fe(III), skuteczność kondycjonowania osadu była mniejsza w stosunku do wykorzystania



Rys. 1. Zmiany czasu ssania kapilarnego osadu (CSK) w kolejnych etapach i seriach badań

jedynie soli żelaza. Zależność ta była statystycznie istotna w zakresie dawek od $0,25 \text{ gFe/dm}^3$ i $1,0 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ do $1,00 \text{ gFe/dm}^3$ i $4,0 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Zastosowanie układu $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ spowodowało kształtowanie wartości CSK osadu w granicach od 254 s do 24 s, w zależności od dawki odczynnika Fentona. W etapie IV, gdy katalizatorem procesu pogłębionego utleniania były jony Fe(III) , wartość tego parametru wynosiła od 239 s do 23 s (rys. 1).

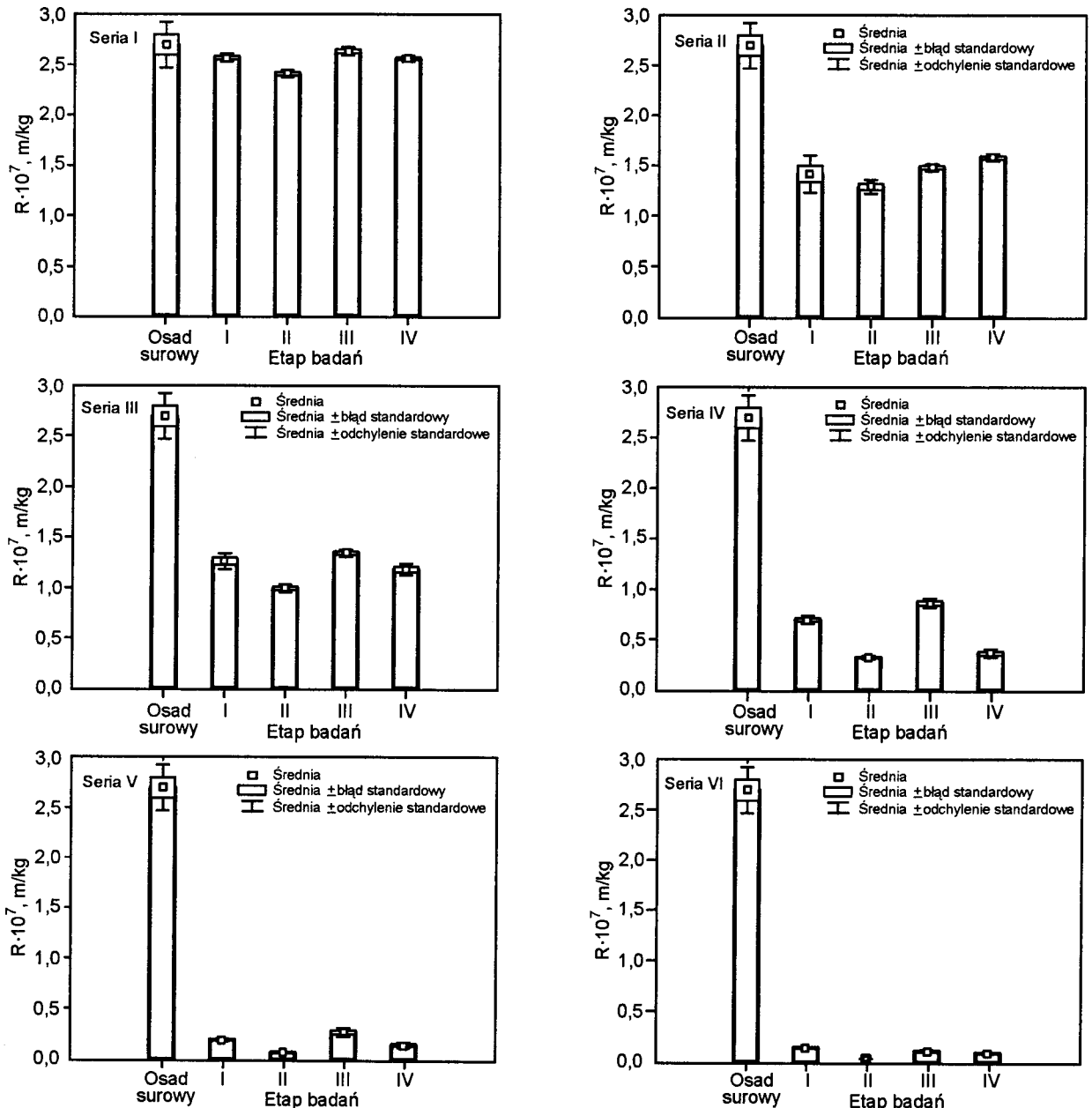
Zmiany oporu właściwego (R) były podobne do obserwowanych w przypadku CSK. Stwierdzono, iż najbardziej skutecznie podatność na odwadnianie została poprawiona w etapie II. Wartość R malała wraz z kolejnymi dawkami koagulantu. W zależności od serii badań, średnie wartości R mieściły się w granicach od $2,30 \cdot 10^7 \text{ m/kg}$ do $0,03 \cdot 10^7 \text{ m/kg}$, przy średniej wartości oporu właściwego osadu niekondycjonowanego wynoszącej $2,69 \cdot 10^7 \text{ m/kg}$ (rys. 2).

Zastosowanie układu $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$ spowodowało uzyskanie mniejszej skuteczności w stosunku do II etapu badań.

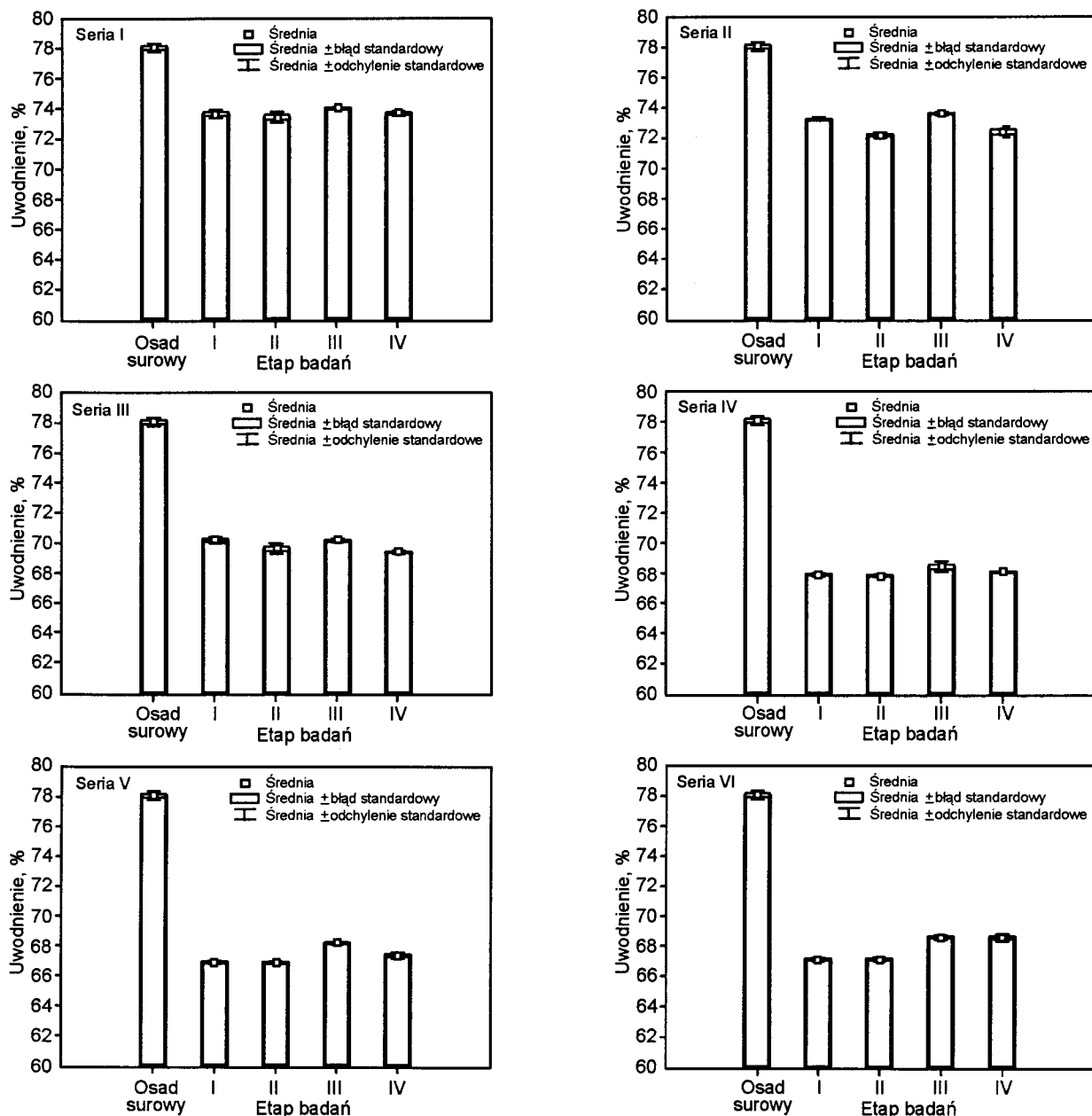
Statystycznie istotne pogorszenie skuteczności kondycjonowania osadu stwierdzono w seriach II, III, V i VI (rys. 2). Wykorzystanie jonów Fe(II) spowodowało zmiany wartości R w zakresie od $2,57 \cdot 10^7 \text{ m/kg}$ do $0,14 \cdot 10^7 \text{ m/kg}$. Sprawność procesu kondycjonowania osadu rosła wraz z dawkami koagulantu. Zastosowanie układu $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ wpłynęło na istotne pogorszenie podatności osadu na odwadnianie wyrażone wartością R w seriach II–V (rys. 2).

Uwodnienie płacka osadu niekondycjonowanego po filtracji wynosiło średnio 78,1%. Wprowadzenie do osadu jonów Fe(III) spowodowało uzyskanie w najskuteczniejszym wariantcie uwodnienia 66,9%. Istotne ograniczenie uwodnienia płacka osadu obserwowano przy ilości koagulantu w granicach $0,25+1,00 \text{ gFe(III)/dm}^3$.

Zastosowanie większych dawek jonów Fe(III) nie wpłynęło już na poprawę końcowej skuteczności odwadniania osadu (rys. 3). Podobne zmiany uwodnienia osadu stwierdzono w III etapie. Wartość tego parametru mieściła się w przedziale



Rys. 2. Zmiany oporu właściwego filtracji (R) w kolejnych etapach i seriach badań



Rys. 3. Zmiany uwodnienia placka osadu po filtracji próżniowej w kolejnych etapach i seriach badań

73,7+67,3%, w zależności od zastosowanych dawek reagentów (rys. 3).

Zastosowanie układu $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ spowodowało nieznacznie gorsze rezultaty. Najmniejszą wartość uwodnienia osadu – 68,2% – stwierdzono w serii V, przy czym w zakresie zastosowanych dawek odczynnika Fentona od $1,0 \text{ g Fe(II)/dm}^3$ i $4,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ do $2,0 \text{ g Fe(II)/dm}^3$ i $8,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ nie stwierdzono istotnych różnic w końcowym uwodnieniu placka osadu po filtracji próżniowej (rys. 3).

Dyskusja wyników

Doniesienia literaturowe wskazują na możliwości stosowania odczynnika Fentona do kondycjonowania osadów ściekowych w układach pogłębianego utleniania typu $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ i $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$. Zastosowanie reagentów chemicznych w ilościach $6,0 \text{ g Fe/dm}^3$ i $3,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ wykazało, że opór

właściwy osadu był wyraźnie ograniczony w szerokim zakresie pH w przypadku układu $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$, natomiast w układzie $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$ stopień zmniejszenia wartości tego parametru został wyraźnie ograniczony, gdy pH środowiska reakcji wzrosło do 5,5. Stwierdzono, że podczas całego doświadczenia klasyczna reakcja Fentona była skuteczniejszą metodą kondycjonowania osadu, co przejawiało się zarówno w przypadku zmniejszenia wartości oporu, jak i końcowego uwodnienia placka osadu [8].

Wyniki badań własnych były odmienne – w większości przypadków skuteczniejsze okazało się wykorzystanie soli Fe(III) , zarówno jako samodzielnych środków kondycjonujących, jak i w przypadku, gdy jony Fe(III) były katalizatorem reakcji Fentona. Należy jednak podkreślić, iż zastosowane dawki jonów żelaza w badaniach własnych były znacznie mniejsze od zastosowanych w pracy [8]. Stwierdzono, że zastosowanie reakcji Fentona spowodowało w wielu przypadkach pogorszenie skuteczności kondycjonowania osadu.

Przyczyną tego zjawiska mógł być fakt, że reakcja pogłębianego utleniania przebiegała bardzo gwałtownie i mogła spowodować zniszczenie aglomeratów oraz rozbitcie struktury kłaczkowatej osadu [9,10]. Konsekwencją tego zjawiska było rozdrobienie substancji stałych zawartych w osadzie, co bezpośrednio warunkowało ograniczenie jego podatności na odwadnianie.

Opisywane efekty preparowania osadów ściekowych obserwowano wyraźniej w przypadku, gdy do reaktorów wprowadzono jedynie nadtlenek wodoru, niż stosowano reakcje pogłębianego utleniania [7]. Jest to zrozumiałe ze względu na fakt, iż stosowanymi katalizatorami reakcji Fentona w opisywanym doświadczeniu były sole żelaza, które przeciwdziałały zjawiskom niszczenia dużych, zwartych cząstek osadu poprzez zmniejszenie wartości potencjału powierzchni cząstek fazy rozproszonej lub zaniku stabilizującej warstewki dyfuzyjnej dokoła cząstek [2,11].

Obserwacje te potwierdzają również inni autorzy badający wpływ pogłębianego utleniania na parametry osadów ściekowych. Podczas badań dotyczących stabilizacji i kondycjonowania odczynnikami Fentona oraz nadtlenkiem wodoru stwierdzono, że w przypadku przedawkowania reagentów chemicznych (głównie utleniacza) może nastąpić rozpad kłaczków stabilizowanego osadu, powodując zwiększenie mętności cieczy nadosadowej i problemy z odwadnianiem takiego osadu [12]. Zaobserwowano również, że przy długotrwałym stosowaniu odczynnika Fentona lub przy dużych dawkach reagentów chemicznych następuje zwiększenie intensywności barwy cieczy nadosadowej spowodowane niewykorzystanymi solami żelaza. Sugeruje się, iż w przypadku stabilizacji i kondycjonowania osadów prowadzonych okresowo, optymalny sposób wspomagania procesu odczynnikami Fentona powinien polegać na wielokrotnym wprowadzaniu małych dawek reagentów chemicznych.

Wnioski

◆ Badania wykazały, że wartości analizowanych parametrów osadu (czas ssania kapilarnego (CSK), opór właściwy filtracji (R) oraz uwodnienie placka osadu po filtracji próżniowej) były najwyraźniej ograniczane poprzez wprowadzanie soli Fe(III) do masy osadu. Gorszą skuteczność technologiczną uzyskano podczas kondycjonowania osadu solami Fe(II).

◆ Zastosowanie w procesie kondycjonowania osadu pogłębianego utleniania w układach Fe(II)/H₂O₂ i Fe(III)/H₂O₂ spowodowało istotną poprawę parametrów określających podatność osadu na odwadnianie, która zwiększała się wraz z wprowadzaniem do układu większych dawek reagentów chemicznych.

◆ W części przebadanych wariantów reakcja pogłębianego utleniania okazała się mniej sprawną metodą kondycjonowania osadu w stosunku do zastosowania w tym celu jedynie koagulantów nieorganicznych.

LITERATURA

1. J. BERNACKA, L. PAWŁOWSKA: Przeróbka i zagospodarowanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków. Ocena sposobów oraz kierunki rozwiązań. IOŚ, Warszawa 1996.
2. J.B. BIEN: Osady ściekowe teoria i praktyka. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
3. J. PERKOWSKI, M. SIDOR: Badania rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych w wybranych procesach pogłębianego utleniania. *Ochrona Środowiska*, 2007, vol. 29, nr 1, ss. 19–25.
4. J. PERKOWSKI, M. SIDOR: Badania rozkładu związku powierzchniowo czynnego Triton X-100 w roztworze wodnym za pomocą odczynnika Fentona. *Ochrona Środowiska*, 2006, vol. 28, nr 4, ss. 17–24.
5. E. CHAMARRO, A. MARCO, S. ESPLUGAS: Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat. Res.*, 2001, Vol. 35, No. 4, pp. 1047–105.
6. M.D. GUARD, S.S. LIN: Hydrogen peroxide/iron oxide-induced catalytic oxidation of organic compounds. *Wat. Sci. Tech., Water Supply*, 2001, Vol. 1, No. 4, pp. 131–138.
7. M. KRZEMIENIEWSKI, W. JANCZUKOWICZ, J. PESTA, M. DĘBOWSKI: 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.
8. M.-C. LU, C.-J. LIN, C.-H. LIAO, W.-P. TING, R.-Y. HUANG: Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fentons reagent. *Wat. Sci. Technol.*, 2001, 44 (10), pp. 327–332.
9. K. BARBUSIŃSKI: Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, 1603, Gliwice 2004.
10. M. KRZEMIENIEWSKI, M. DĘBOWSKI, W. JANCZUKOWICZ, J. PESTA: Effect of sludge conditioning by chemical methods with magnetic field application. *Pol. J. Environ. Study*, 2003, Vol. 12, No. 5, pp. 595–605.
11. S. DELGADO, F. DIAZ, D. GARCIA, N. OTERO: Behaviour of inorganic coagulants in secondary effluents from a conventional wastewater treatment plant. *Filtration and Separation*, 2003, Vol. 40, No. 7, pp. 42–46.
12. K. BARBUSIŃSKI, K. FILIPEK: Aerobic sludge digestion in the presence of chemical oxidizing agents. Part I. Hydrogen peroxide. *Pol. J. Environ. Study*, 2000, Vol. 9, No. 3, pp. 139–143.

Dębowski, M., Zieliński, M., Krzemieniewski, M. Efficiency of Sewage Sludge Conditioning with the Fenton's Method. *Ochrona Środowiska* 2008, Vol. 30, No. 2, pp. 43–47.

Abstract: The applicability of Fenton's method to the process of sewage sludge conditioning in the course of the dewatering procedure was examined on a laboratory scale. Raw sewage sludge was made subject to conditioning with inorganic coagulants and by the peroxidation technique (Fe(II)/H₂O₂, Fe(III)/H₂O₂). Analyses were performed to determine the time of capillary suction, specific resistance of filtration, and water content

upon vacuum filtration. The values of these parameters were found to depend on the quantity of the inorganic coagulants applied. The propensity of the sewage sludge for dewatering increased with the iron salt dosage. The application of the Fenton's method to the conditioning process upgraded the properties of the sludge. In some instances, however, Fenton's peroxidation reaction appeared to be a less efficient method of sludge conditioning as compared to the one involving Fe(II) and Fe(III).

Keywords: Wastewater sludge, conditioning, Fenton's method, iron salts, advanced oxidation.