

Krzysztof BARBUSIŃSKI, Barbara PIECZYKOLAN

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

Wstępne badania degradacji barwnika Acid Green 16 w systemie H₂O₂/wiórki stalowe

Przeprowadzono badania degradacji barwnika Acid Green 16 za pomocą zmodyfikowanego odczynnika Fentona w dwóch reaktorach przepływowych, w których wykorzystano wiórki stalowe jako alternatywne źródło jonów żelaza. Reaktory różniły się wysokością i objętością zastosowanego wypełnienia z wiórków. Nadtlenek wodoru wprowadzano zarówno przed reaktorami (wariant I), jak i za reaktorami (wariant II). W poszczególnych seriach badań różnicowano dawki H₂O₂ (od 75 do 1250 mg/dm³), początkowe wartości pH ścieków (pH 3 i 4,5) oraz stopień ich alkalizacji (pH 9 i 12) po procesie Fentona. Porównano również efektywność zmodyfikowanego i klasycznego odczynnika Fentona w odbarwianiu badanych ścieków. Wykazano, że możliwe jest skuteczne zastąpienie klasycznego odczynnika Fentona modyfikacją z wiórkami stalowymi w systemie przepływowym do oczyszczania ścieków barwnych. W systemie przepływowym istotny wpływ na wielkość dawki H₂O₂ wymaganej do odbarwienia ścieków miało miejsce wprowadzania nadtlenu wodoru, początkowa wartość pH ścieków, a także czas kontaktu ścieków z wiórkami w reaktorze. Znacznie lepsze efekty odbarwienia uzyskiwano dla początkowego pH 3 w porównaniu do pH 4,5. Duże znaczenie odgrywał też stopień końcowej alkalizacji ścieków po procesie Fentona. Efektywność odbarwienia ścieków przy korekcie do pH 9 wynosiła 98,7+99,8% oraz 99,8+99,9% przy korekcie do pH 12.

Słowa kluczowe: odczynnik Fentona, H₂O₂, system H₂O₂/wiórki stalowe, barwniki azowe, Acid Green 16, oczyszczanie ścieków

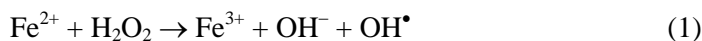
Wprowadzenie

Barwniki organiczne znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle tekstylnym, spożywczym, kosmetycznym, a także w medycynie i biologii. W wyniku procesu produkcyjnego powstają ścieki, zawierające między innymi niewykorzystane barwniki, które nawet przy niewielkim stężeniu zabarwiają ścieki. Ścieki te niedostatecznie oczyszczone zmniejszają przepuszczalność światła w ekosystemach wodnych. Może to powodować w tych ekosystemach zakłócenia procesu fotosyntezy, przyczyniając się również do zwiększenia deficytu tlenowego. Ponadto ścieki zawierające barwniki charakteryzują się dużą zawartością trudno rozkładalnych związków organicznych (wysokie wartości wskaźnika ChZT), mających często charakter muta- i kancerogenny.

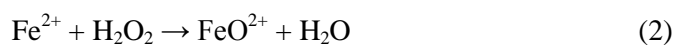
Do oczyszczania ścieków barwnych stosuje się koagulację [1], sorpcję [2-5], chemiczne utlenianie [6, 7] oraz techniki membranowe [8, 9]. W wielu przypadkach znajdują zastosowanie metody wykorzystujące kombinację procesów chemicznych i biologicznych, a także beztlenowo-tlenowych metod biologicznych [10,

11]. Wadą stosowania procesu koagulacji jest powstawanie dużych ilości osadów, które zawierają toksyczne związki skoagulowanych barwników [1]. Z kolei wadą procesu sorpcji jest konieczność doboru odpowiedniego adsorbentu o wysokim powinowactwie do barwników [12]. W procesie adsorpcji barwników ze ścieków zastosowanie znalazło wiele różnych sorbentów, zarówno naturalnych i odpadowych (miąższ jabłka, strąki pszenicy, zeolit, chityna, trociny, popioły lotne) [2, 3, 12], jak i syntetycznych (węgiel aktywny) [4, 5]. Do usuwania barwników ze ścieków technikami membranowymi stosuje się nanofiltrację i odwróconą osmozę [8, 9]. Należy jednak podkreślić, że wymienione powyżej metody (z wyjątkiem chemicznego utleniania i częściowo metod biologicznych) nie powodują degradacji barwników, a jedynie przeprowadzenie ich z jednej fazy w drugą. W przypadku degradacji barwników za pomocą chemicznego utleniania najczęściej wykorzystuje się nadtlenek wodoru [6] oraz ozon [9]. Metody te nie zawsze jednak umożliwiają skuteczną degradację barwników, dlatego coraz szerszym zainteresowaniem cieszą się tzw. metody pogłębionego utleniania, prowadzące do generowania wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych OH^\bullet . Zastosowanie znalazły tutaj takie metody, jak: UV/ H_2O_2 [13, 14], UV/ TiO_2 [15], UV/ Fe^0 [16], a także odczynnik Fentona [6, 17, 18].

Odczynnik (reakcja) Fentona, odkryty w 1894 roku przez H.J.H. Fentona [19], stanowi mieszaninę nadtlenu wodoru i soli żelaza(II), która w środowisku kwaśnym wykazuje bardzo silne właściwości utleniające w stosunku do większości związków organicznych. Pomimo ponad 110-letniej historii odkrycia odczynnika Fentona dokładny mechanizm utleniania związków organicznych nadal jest przedmiotem dyskusji. Większość badaczy przyjmuje teorię Habera i Weissa [20], którą uściślili później Barb i inni [21, 22]. Zakłada ona generowanie w tej reakcji rodników hydroksylowych, będących efektywnym czynnikiem utleniającym [18]. Uproszczony przebieg reakcji Fentona zgodny z teorią rodnikową przedstawia się najczęściej równaniem



Część naukowców uważa jednak, że mechanizm reakcji Fentona jest inny. Zwolennicy tej opcji dowodzą, że głównym czynnikiem utleniającym jest jon ferrylowy (FeO^{2+}). Przyjmuje się, że jest to związek żelaza na +4 stopniu utlenienia, a powstaje w reakcji Fentona zgodnie z równaniem (2), jakie w 1932 roku zaproponowali Bray i Gorin [23]



Niezależnie od kontrowersji wobec mechanizmu działania odczynnika Fentona, prowadzone są szerokie badania dotyczące możliwości jego wykorzystania do degradacji zanieczyszczeń. Poszukuje się też coraz to nowszych modyfikacji odczynnika Fentona, mających na celu zwiększenie efektywności, wydajności i ekonomiczności tego procesu. Szeroko stosowane są modyfikacje integrujące działanie klasycznego odczynnika Fentona zarówno z promieniowaniem UV (UV-Fenton)

[24, 25], jak również procesami elektrochemicznymi (Elektro-Fenton) [26, 27]. W wielu badaniach stosuje się też alternatywne źródła nadtlenu wodoru i żelaza. Dotychczasowe badania, w których sprawdzano działanie alternatywnych źródeł żelaza, bazowały między innymi na zastosowaniu zeolitu zawierającego żelazo [28], tlenków metali [29], a także metalicznego żelaza, grafitu i węgla aktywnego impregnowanego wodorotlenkiem żelaza [18, 30]. Wykazano też, że interesującym ze względów ekonomicznych źródłem żelaza w reakcji Fentona mogą być wiórki stalowe [31, 32]. Ich stosowanie jako materiału odpadowego (np. z procesów obróbki skrawaniem) może obniżyć koszty oczyszczania, a zastosowanie reaktora przepływowego wypełnionego tym materiałem umożliwia znaczne uproszczenie układu technologicznego procesu oczyszczania ścieków.

Celem prezentowanych badań była ocena możliwości zastosowania modyfikacji odczynnika Fentona z wiórkami stalowymi (stanowiącymi alternatywne źródło jonów żelaza) do oczyszczania ścieków barwnych. Analizowano wpływ poszczególnych parametrów procesu Fentona (dawka H₂O₂, czas kontaktu ścieków z wiórkami, miejsce dozowania nadtlenu wodoru, pH) na efekty degradacji barwnika Acid Green 16. Wybrano barwnik Acid Green 16, ponieważ charakteryzuje się on szkodliwym działaniem na organizmy wodne, może również wywoływać długotrwałe, szkodliwe zmiany w środowisku wodnym [33], dlatego zasadne jest jego usuwanie ze ścieków przed wprowadzeniem ich do odbiorników wodnych.

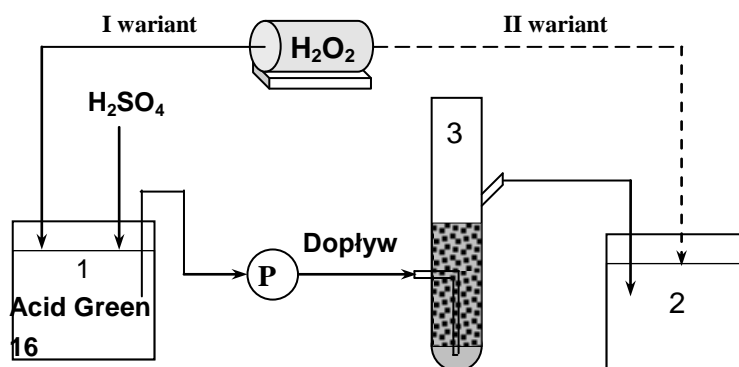
1. Metodyka badań i opis układu badawczego

Do oczyszczania ścieków zawierających barwnik kwasowy Acid Green 16 (Zieleń kwasowa czysta V; C.I. 44025) zastosowano zmodyfikowany odczynnik Fentona, w którym wykorzystano wiórki stalowe jako alternatywne źródło jonów żelaza. Ścieki surowe preparowano poprzez rozpuszczenie 100 mg barwnika w 1 dm³ wody destylowanej. Uzyskane w ten sposób ścieki miały kolor intensywnie ciemnozielony i były klarowne. Przyjęte stężenie barwnika nie odnosiło się do jego zawartości w ściekach rzeczywistych. Eksperyment miał charakter poznawczy, mający na celu ocenę możliwości odbarwiania ścieków o dużym stężeniu barwnika Acid Green 16 za pomocą modyfikacji odczynnika Fentona. Z uwagi na wstępny charakter badań nie analizowano toksyczności badanych ścieków.

Stężenie barwnika Acid Green 16 (produkcja: BORUTA-KOLOR sp. z o.o.) oznaczano przez pomiar absorbancji ($\lambda = 638$ nm) na spektrofotometrze NANOCOLOR Linus i porównanie wyników z wartościami uzyskanymi na sporządzonej wcześniej krzywej wzorcowej. Kalibracji (zerowania) spektrofotometru dokonywano z zastosowaniem wody destylowanej. Pomiar absorbancji dla każdej próbki ścieków wykonywano w dwóch powtórzeniach, a następnie przyjmowano wartość średnią. Uzyskane wyniki charakteryzowały się bardzo dużą powtarzalnością. Wartości pH mierzono za pomocą pH-metru N 517.

Badania prowadzono w układzie przepływowym (rys. 1), składającym się ze zbiornika początkowego (1) i końcowego (2) ścieków oraz reaktora kolumnowego (3). Wypełnienie reaktora kolumnowego stanowiły wiórki ze stali St3S (tab. 1),

które pełniły rolę katalizatora reakcji Fentona w omawianym układzie przepływowym. Wielkość poszczególnych wiórków wynosiła od 1,2 do 4,0 mm. Ścieki barwne zakwaszone za pomocą H_2SO_4 (1+1) do odpowiedniej wartości pH były kierowane ze zbiornika początkowego (1) za pomocą pompy perystaltycznej do reaktora z wiórkami stalowymi (3). Ścieki odpływające z reaktora gromadzono w zbiorniku końcowym (2). Zastosowano dwa reaktory kolumnowe o średnicy wewnętrznej 2,48 cm, różniące się wysokością wypełnienia wiórkami stalowymi: 3,5 cm w reaktorze A i 7,0 cm w reaktorze B (tab. 2).



Rys. 1. Schemat układu badawczego: 1 - zbiornik początkowy, 2 - zbiornik końcowy, 3 - reaktor kolumnowy z wiórkami stalowymi, P - pompa perystaltyczna

Tabela 1

Skład chemiczny stali St3S (PN-88/H-84020)

Znak stali	Skład chemiczny, %				
	C	Mn	Si	P max	S max
St3S	0,23 max	1,30	0,40 max	0,070	0,065

Tabela 2

Parametry reaktorów kolumnowych do oczyszczania ścieków

Parametr	Jednostka	Reaktor A	Reaktor B
Wysokość złoża	cm	3,5	7
Wewnętrzna średnica kolumny	cm	2,48	2,48
Powierzchnia złoża	cm ²	4,83	4,83
Objętość złoża	cm ³	16,9	33,8
Przepływ ścieków	cm ³ /min	5,7	5,7
Czas kontaktu	min	3	6

W badaniach zastosowano dwa warianty pracy reaktora przepływowego różniące się miejscem wprowadzania nadtlenu wodoru. W pierwszym wariantcie nadtlenek wodoru dozowano do zbiornika początkowego (1). Filtrat gromadzono w zbiorniku końcowym (2) przez 24 godziny w celu uśrednienia składu ścieków, po czym próby ścieków alkalizowano za pomocą NaOH do pH 9 i pH 12, odwirowywano w wirówce przez 5 minut z prędkością 3000 obr/min w celu oddzielenia wytrąconego Fe(OH)₃, a następnie analizowano stężenie barwnika Acid Green 16. W trakcie procesu alkalizacji próby poddawane były ciągłemu mieszaniu, a czas kontaktu NaOH ze ściekami oczyszczonymi przed oddzieleniem wytrąconego Fe(OH)₃ wynosił około 5 minut. Wartość pH 9,0 przyjęto, ponieważ jest to maksymalna dopuszczalna wartość przy odprowadzaniu ścieków oczyszczonych do odbiornika. Natomiast pH 12,0 dobrano na podstawie wizualnej oceny wytrącającego się osadu Fe(OH)₃, którego kłaczkki w tych warunkach były duże i dobrze sedymentujące. Wyniki wcześniejszych badań [34] wykazały, że w przypadku stosowania odczynnika Fentona stopień końcowej alkalizacji odgrywa istotną rolę, zwłaszcza w przypadku usuwania barwy ścieków. Stosowane ilości związków żelaza w reakcji Fentona są na tyle duże, że końcowa alkalizacja do zbyt małych wartości pH często powoduje niepełne usunięcie żelaza, co skutkuje specyficzną słomkową bądź lekko brązową barwą ścieków oczyszczonych, która może maskować końcowe wyniki.

Część zebranego przez 24 godziny filtratu odstawiano (bez dalszego dopływu świeżego filtratu i bez alkalizowania ścieków) na kolejną dobę, po czym podobnie jak poprzednio zwiększano pH ścieków do wartości 9 oraz 12, próby odwirowywano i mierzono stężenie pozostałego barwnika. Istotą takiego postępowania było dodatkowe wydłużenie czasu reakcji w ściekach odprowadzonych z reaktora, ponieważ zakładano, że bez alkalizacji ścieków nadal będzie w nich zachodziła reakcja Fentona. Zebrane filtry zawierały wydzielone z wiórków stalowych jony żelaza oraz nadtlenek wodoru wprowadzony na początku układu, który nie uległ całkowitemu rozkładowi w reaktorze. Ponieważ część zebranego filtratu nie poddawano alkalizacji, zatem występowało w nim nadal środowisko kwaśne, a więc występowały wszystkie czynniki potrzebne do dalszego przebiegu reakcji Fentona. W filtratach tych (niepoddanych jeszcze alkalizacji) prowadzono wizualną ocenę koloru oczyszczanych ścieków, określając na tej podstawie czas potrzebny do zaniku zielonej barwy wywołanej przez Acid Green 16.

W drugim wariantcie do zebranego w zbiorniku końcowym (2) przez 24 godziny filtratu wprowadzano nadtlenek wodoru, po czym całość mieszano za pomocą mieszadeł magnetycznych przez 30 minut, pobierając próby ścieków do analizy po 10, 20 i 30 minutach. Próby po alkalizacji do pH 9 i 12, tak jak poprzednio, odwirowywano i mierzono stężenie pozostałego barwnika. Także w tym przypadku w trakcie trwania procesu na podstawie wizualnych obserwacji określano czas potrzebny do zaniku zielonej barwy badanych ścieków. Ocenie barwy poddawano ścieki przed alkalizacją.

W obydwu omawianych wariantach (dozowanie H₂O₂ zarówno przed, jak i za reaktorem) dla reaktora A przeprowadzono dwie serie badań dla różnych wartości

pH początkowego: pH 3 oraz pH 4,5 (tab. 2). W tej części badań zastosowano następujące dawki H_2O_2 : 150, 300, 500, 750, 850, 1000, 1100 oraz 1250 mg/dm^3 . Natomiast dla reaktora B (również dozując H_2O_2 zarówno przed, jak i za reaktorem) została przeprowadzona tylko jedna seria badań dla początkowego pH 3. Zastosowane dawki nadtlenu wodoru wynosiły kolejno: 75, 100, 150, 200, 250 i 300 mg/dm^3 . Przy wykorzystaniu reaktora B (o większej wysokości złoża z wiórków) zmniejszono dawki H_2O_2 , ponieważ już dla 100 mg/dm^3 uzyskano dobre efekty odbarwiania. Zatem zwiększanie ilości H_2O_2 , do wartości stosowanych w reaktorze A (przy mniejszej wysokości złoża) było niecelowe.

W celu porównania uzyskanych efektów odbarwiania przeprowadzono również oczyszczanie badanych ścieków za pomocą klasycznego odczynnika Fentona. Badania obejmowały dobór najkorzystniejszych parametrów procesu: ilości H_2O_2 (w zakresie 100÷300 mg/dm^3), stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (od 0,1 do 0,5) oraz początkowego pH (od 2,0 do 4,0) ścieków. Poniżej zestawiono oznaczenia serii badań i reaktorów wraz z parametrami reakcji dla poszczególnych wariantów procesu Fentona.

Wariant I - dozowanie H_2O_2 przed reaktorem z wiórkami

- Reaktor A
 - Seria A I-1 - początkowe pH 3
 - Seria A I-2 - początkowe pH 4,5
 - Reaktor B
 - Seria B I-1 - początkowe pH 3
- } dawki H_2O_2 : 150÷1250 mg/dm^3
- } dawki H_2O_2 : 75÷300 mg/dm^3

Wariant II - dozowanie H_2O_2 za reaktorem z wiórkami

- Reaktor A
 - Seria A II-1 - początkowe pH 3
 - Seria A II-2 - początkowe pH 4,5
 - Reaktor B
 - Seria B II-1 - początkowe pH 3
- } dawki H_2O_2 : 150÷1250 mg/dm^3
- } dawki H_2O_2 : 75÷300 mg/dm^3

2. Omówienie wyników badań

2.1. Oczyszczanie ścieków w wariantcie I

2.1.1. Alkaliczacja ścieków po reakcji Fentona do pH 9

W serii A I-1 zastosowano dawki nadtlenu wodoru w zakresie od 150 do 1250 mg/dm^3 . Filtryaty zbierane w ciągu 24 godzin dla całego zakresu zastosowanych dawek H_2O_2 posiadały różne odcienie barwy zielonej (od intensywnie zielonej do jasnozielonej) w zależności od ilości dodanego H_2O_2 . Chociaż przy dawce 1000 mg/dm^3 stężenie barwnika wynosiło jedynie 1,33 mg/dm^3 , to była to ilość, która nadawała ściekom nadal barwę jasnozieloną. Dodatkowy 24-godzinny czas reakcji bez dopływu świeżego filtratu powodował zmianę ich zabarwienia na

słomkową lub jasnosłomkową. Najlepszy efekt degradacji barwnika (przy wydłużeniu czasu odstawiania ścieków) uzyskano również przy dawce 1000 mg H₂O₂/dm³ (stężenie barwnika 0,18 mg/dm³; rys. 2). W efekcie ścieki posiadały jedynie jasnosłomkową barwę. Tak więc pomimo, że do ścieków nie wprowadzono już reagentów (H₂O₂ i związku żelaza), dodatkowy czas odstawiania ścieków spowodował zwiększenie efektów degradacji barwnika z 98,7 do 99,8%. Ten stosunkowo niewielki wzrost efektywności procentowej skutkował jednak istotną zmianą barwy ścieków. Należy pamiętać bowiem, że często nawet niewielkie ilości barwnika mogą powodować wyraźną barwę ścieków.

W serii A I-2 zebrany filtrat z 24 godzin praktycznie nie uległ wizualnemu odbarwieniu i nadal posiadał intensywny kolor zielony niezależnie od zastosowanej dawki nadtlenku wodoru z zakresu 150÷1250 mg/dm³. Podobnie jak w poprzedniej serii (A I-1), najlepszy efekt degradacji barwnika zaobserwowano dla dawki nadtlenku wodoru 1000 mg/dm³. Jednak w tych warunkach stężenie barwnika w filtracie wynosiło aż 51,2 mg/dm³ (rys. 2). Poddawanie zebranych ścieków dodatkowemu czasowi odstawiania (reakcji) przez 24 godziny bez dopływu świeżego filtratu nie powodowało widocznej zmiany ich zabarwienia, a stężenie barwnika obniżyło się w tym czasie jedynie do 43,4 mg/dm³. Świadczyło to prawdopodobnie o zbyt małej ilości jonów żelaza uwolnionych z wiórków przy pH ścieków równym 4,5, co z kolei przyczyniło się do stosunkowo niewielkiej efektywności reakcji Fentona. Istotne obniżenie efektów działania odczynnika Fentona przy wartościach pH reakcji powyżej 3,5 jest obserwowane w wielu przypadkach [31, 35].

Rys. 2. Efekty odbarwiania (wariant I) dla najkorzystniejszych dawek H₂O₂

W serii B I-1 ze względu na dwukrotnie większą objętość złoża (tab. 2) zmniejszono zakres stosowanych ilości nadtlenu wodoru do poziomu $75 \div 300 \text{ mg/dm}^3$. Filtry zbrane przez 24 godziny w zbiorniku końcowym posiadały barwę od jasnożółtej (dla $\text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ mg/dm}^3$) do jasnozielonej (dla dawek 75, 100, 200 i 300 mg/dm^3). Pomimo ponad 6,5-krotnie mniejszej dawki H_2O_2 (150 mg/dm^3) w stosunku do najkorzystniejszej dawki w serii A I-1 (1000 mg/dm^3), w serii B I-1 uzyskano znacznie niższe stężenie barwnika równe $0,59 \text{ mg/dm}^3$ (rys. 2). Świadczy to o znaczącym wpływie czasu kontaktu oczyszczanych ścieków z katalizatorem reakcji Fentona (wiórkami stalowymi), skutkującym większą ilością uwolnionych do ścieków jonów żelaza i efektywniejszym przebiegiem reakcji Fentona. Poddanie zebranego filtratu dodatkowemu czasowi reakcji przyczyniło się do dalszego zmniejszenia stężenia Acid Green 16 do wartości $0,47 \text{ mg/dm}^3$.

Analiza rysunku 2 pokazuje, że we wszystkich przypadkach przetrzymanie zebranych filtratów przez kolejne 24 godziny poprawiało efekty odbarwiania, powodując dalsze zmniejszenie wartości stężenia barwnika Acid Green 16. Interesujące było uzyskanie mniejszej wartości stężenia barwnika ($0,18 \text{ mg/dm}^3$) w filtracie z procesu oczyszczania w reaktorze A poddanemu dodatkowemu 24-godzinnemu czasowi reakcji w porównaniu z filtrem pochodzącym z reaktora B ($0,47 \text{ mg/dm}^3$) również po dodatkowym czasie reakcji. Może to wynikać z faktu, że zastosowana dawka $150 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ okazała się zbyt mała i podczas dodatkowego czasu odstawiania ścieków nadtlenek wodoru szybko przereagował, nie dając w efekcie odpowiednio wysokiego stopnia degradacji barwnika.

2.1.2. Alkaliczacja ścieków po reakcji Fentona do pH 12

Zastosowanie alkaliczacji zebranych filtratów do pH 12 pozwalało na uzyskanie bardzo dobrych efektów oczyszczania we wszystkich omawianych seriach badań. Stężenia barwnika w ściekach oczyszczonych przy zastosowaniu wymienionych wcześniej najkorzystniejszych dawek nadtlenu wodoru (rys. 2) w poszczególnych seriach badań zawierały się w granicach $0,1 \div 0,22 \text{ mg/dm}^3$ (99,8÷99,9% usunięcia barwnika). Próbkę ścieków nie różniły się wizualnie i posiadały jasnosłomkowy kolor. W serii A I-1 oraz B I-1 przy zastosowaniu najkorzystniejszych dawek H_2O_2 w filtratach po 24 godzinach oczyszczone ścieki posiadały kolor słomkowy, a stężenie pozostałego po procesie Fentona barwnika wynosiło odpowiednio $0,17$ i $0,22 \text{ mg/dm}^3$. Wydłużenie czasu reakcji o dodatkowe 24 godziny nie przyczyniło się w znaczący sposób do zmiany koloru filtratów, które nadal posiadały barwę słomkową lub jasnosłomkową, a stężenie Acid Green 16 wynosiło $0,16 \text{ mg/dm}^3$ w serii A I-1 i $0,21 \text{ mg/dm}^3$ w serii B I-1.

W serii A I-2 alkaliczacja filtratów (zebranych zarówno w ciągu 24 godzin, jak i poddanych dodatkowemu 24-godzinnemu czasowi reakcji) do pH 12 pozwoliła na znaczną poprawę efektów oczyszczania w porównaniu z próbami alkaliczowanymi do pH 9. W przypadku najkorzystniejszej dawki nadtlenu wodoru (1000 mg/dm^3) ścieki posiadały jasnosłomkową barwę, a stężenie barwnika wynosiło $0,11 \text{ mg/dm}^3$.

Znaczącą rolę stopnia alkalizacji ścieków po reakcji Fentona potwierdzają też obserwacje wytrącających się osadów chemicznych. W przypadku alkalizowania ścieków do pH 9 obserwowano powstawanie niewielkich ilości drobnego osadu Fe(OH)₃, co świadczyło o niewystarczającym stopniu wytrącenia żelaza (pozostałego po reakcji Fentona) z oczyszczonych ścieków. Natomiast zwiększenie pH do 12 powodowało wytrącanie się dużych, dobrze opadających kłaczków Fe(OH)₃ i skutkowało każdorazowo uzyskaniem słomkowej lub jasnosłomkowej barwy ścieków.

2.2. Oczyszczanie ścieków w wariancie II

2.2.1. Alkalizacja ścieków po reakcji Fentona do pH 9

W wariancie II nadtlenek wodoru dozowano za reaktorami z wiórkami. W serii A II-1, w której ścieki zakwaszono do początkowej wartości pH 3, stosowano dawki H₂O₂ w zakresie 150÷1250 mg/dm³. W miarę zwiększania dawki H₂O₂ uzyskiwano coraz lepsze efekty degradacji barwnika Acid Green 16, chociaż, podobnie jak w wariancie I, nie uzyskano całkowitego odbarwienia. W całym zakresie stosowanych dawek H₂O₂ ścieki po reakcji Fentona zmieniały barwę z intensywnie zielonej na słomkową lub jasnożółtą. Najmniejsze wartości stężenia barwnika w tej serii odnotowano dla dawki nadtlenu wodoru wynoszącej 300 mg/dm³ (rys. 3). Uzyskane efekty degradacji w próbkach po 10, 20 i 30 minutach reakcji Fentona wynosiły odpowiednio: 99,3, 99,8 oraz 99,9%. Szczególnie dużą różnicę w efektach degradacji barwnika Acid Green 16 zaobserwowano pomiędzy 10- i 20-minutowym czasem reakcji Fentona, odpowiednio 0,75 i 0,16 mg/dm³. Wydłużenie czasu reakcji do 30 minut spowodowało dalsze zmniejszenie stężenia barwnika jedynie o 0,03 mg/dm³.

W miarę zwiększania dawki nadtlenu wodoru w serii A II-1 następowało skrócenie czasu zaniku zielonej barwy ścieków. Przykładowo dla dawki 150 mg H₂O₂/dm³ efekt ten otrzymano po 20 minutach, dla dawki 300 mg H₂O₂/dm³ po 10 minutach, a dla dawki 1250 mg H₂O₂/dm³ już po 5 minutach reakcji. Jednakże pomimo krótszego czasu zmiany barwy z intensywnie zielonej na słomkową przy dawkach H₂O₂ większych od 300 mg/dm³ nie uzyskiwano mniejszych wartości stężenia Acid Green 16 w ściekach oczyszczonych.

W serii A II-2 (początkowe pH 4,5) nie uzyskano odbarwienia ścieków przy dawkach nadtlenu wodoru w zakresie 150÷1250 mg/dm³ i czasie reakcji dochodzącym nawet do 30 minut. Ścieki po reakcji Fentona miały nadal intensywnie zielony kolor, niezależnie od ilości dodawanego utleniacza i stosowanego czasu reakcji. Prawdopodobną przyczyną była, podobnie jak w serii A I-2 (wariant I), zbyt mała ilość uwolnionych z wiórków jonów Fe²⁺ przy pH 4,5. Najkorzystniejsza dawka H₂O₂ wynosiła 1000 mg/dm³, co pozwoliło otrzymać obniżenie stężenia barwnika w 77% po 10 minutach reakcji, przy czym ścieki nadal miały kolor zielony. Dla tej dawki wydłużanie czasu reakcji w zakresie od 10 do 30 minut powodowało jedynie niewielki wzrost efektywności degradacji barwnika (od 77 do 80,6%).

Rys. 3. Efekty odbarwiania (wariant II) dla najkorzystniejszych dawek H₂O₂

W serii B II-1 (reaktor B, początkowe pH 3) podobnie jak w wariancie I zmniejszono zakres stosowanych ilości nadtlenu wodoru do poziomu 75÷300 mg/dm³. Najlepsze efekty degradacji barwnika Acid Green 16 (99,0, 99,5 oraz 99,6% odpowiednio dla 10-, 20- i 30-minutowego czasu reakcji Fentona) zaobserwowano dla dawki 200 mgH₂O₂/dm³ (rys. 3). Zastosowanie dawek H₂O₂ większych i mniejszych od 200 mg/dm³ pogarszało efekty degradacji barwnika Acid Green 16 - jego stężenie było wyższe w tych próbach po 10, 20 i 30 minutach reakcji, a czas potrzebny do zaniku zielonej barwy był dłuższy niż przy zastosowaniu dawki 200 mgH₂O₂/dm³.

Analizując rysunek 3, można zauważyć, że nieco lepsze efekty oczyszczania uzyskano w serii A II-1 (przy zastosowaniu dwukrotnie mniejszej wysokości złoża z wiórków stalowych i większej dawce nadtlenu wodoru) w stosunku do serii B II-1. Potwierdza to, że w reakcji Fentona największe znaczenie ma ilość nadtlenu wodoru. Zastosowana dawka 200 mgH₂O₂/dm³ (seria B II-1) okazała się zbyt mała w porównaniu do 300 mgH₂O₂/dm³ (seria A II-1) pomimo większej objętości złoża w serii B, a tym samym większej ilości uwolnionych jonów żelaza. Duża ilość uwolnionych jonów żelaza w serii B mogła też spowodować zbyt dużą wartość stosunku Fe²⁺/H₂O₂, a tym samym jony żelaza mogły częściowo działać jak zmiatacze powstających rodników hydroksylowych.

2.2.2. Alkaliczacja ścieków po reakcji Fentona do pH 12

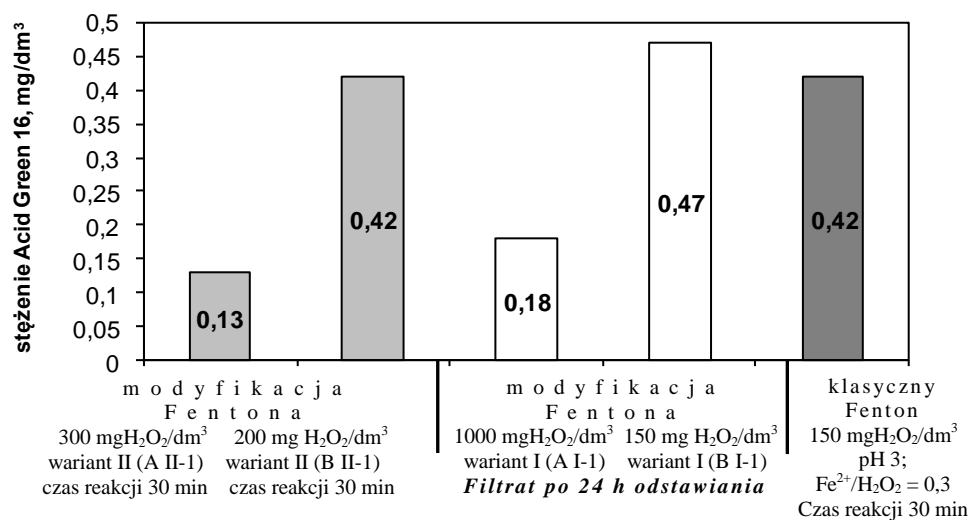
Podobnie jak w wariancie I, również w wariancie II uwidocznił się znaczny wpływ końcowej alkaliczacji ścieków na stężenie barwnika Acid Green 16

w oczyszczonych ściekach. Alkalizacja próbek ścieków do pH 12 w poszczególnych seriach badań, podobnie jak miało to miejsce w wariancie I, przyczyniała się do bardzo dużego obniżenia stężenia barwnika. Również w tej części badań ścieki oczyszczone uzyskane przy zastosowaniu najkorzystniejszych dawek w poszczególnych seriach badań posiadały barwę słomkową lub jasnosłomkową.

W seriach A II-1 i B II-1 (rys. 3) przy zastosowaniu najkorzystniejszych dawek nadtlenu wodoru stężenie barwnika w próbach pobieranych po 10, 20 i 30 minutach reakcji wynosiło od 0,05 do 0,08 mg/dm³ (seria A II-1) oraz od 0,10 do 0,17 mg/dm³ (seria B II-1), a ścieki posiadały kolor słomkowy lub jasnosłomkowy. Alkalizacja prób do pH 12 (seria A II-2) pozwoliła na znaczne zmniejszenie stężenia barwnika (do zakresu 0,03÷0,11 mg/dm³) oraz uzyskanie jasnosłomkowego koloru ścieków. Podczas alkalizacji ścieków po reakcji Fentona do pH 9, tak samo jak w wariancie I, powstawała niewielka ilość drobnego osadu Fe(OH)₃. Natomiast zmiana odczynu do pH 12 powodowała wytrącanie się dużych kłaczków Fe(OH)₃, przy czym każdorazowo uzyskiwano słomkowy lub jasnosłomkowy kolor oczyszczonych ścieków.

2.3. Oczyszczanie ścieków klasycznym odczynnikiem Fentona

Badania z zastosowaniem klasycznego odczynnika Fentona obejmowały dobór najkorzystniejszych parametrów: dawki H₂O₂, stosunku Fe²⁺/H₂O₂ oraz początkowej wartości pH ścieków, a także ustalenie odpowiedniego czasu trwania procesu. Ustalono, że najkorzystniejsza dawka nadtlenu wodoru (dla ścieków alkalizowanych do pH 9) wynosiła 150 mg/dm³ (dla pH 3 i Fe²⁺/H₂O₂ = 0,33) przy czasie reakcji 30 minut.



Rys. 4. Efekty odbarwiania przy zastosowaniu zmodyfikowanego oraz klasycznego odczynnika Fentona dla najkorzystniejszych dawek H₂O₂ (alkalizacja ścieków po procesie Fentona do pH 9)

W efekcie uzyskano ścieki o jasnosłomkowej barwie, w których stężenie barwnika wynosiło $0,42 \text{ mg/dm}^3$. Stężenie barwnika Acid Green 16 w ściekach po klasycznej reakcji Fentona było zbliżone (lub takie samo) do wartości uzyskanych za pomocą zmodyfikowanego odczynnika Fentona z wiórkami stalowymi w wariancie II przy alkalizacji do pH 9 (seria B II-1 po 30 min reakcji; $0,42 \text{ mg/dm}^3$) oraz wariancie I (seria B I-1; $0,47 \text{ mg/dm}^3$) po 24 h dodatkowego czasu reakcji (rys. 4). Świadczy to o możliwości efektywnego stosowania odczynnika Fentona z wykorzystaniem taniego źródła żelaza w postaci wiórków stalowych (np. jako materiału odpadowego) do odbarwiania ścieków, przy zachowaniu zbliżonych wartości parametrów procesu przebiegającego z klasycznym odczynnikiem Fentona.

Wnioski

1. Możliwe jest skuteczne zastąpienie klasycznego odczynnika Fentona modyfikacją z wiórkami stalowymi w układzie przepływowym do oczyszczania ścieków barwnych. Układ taki może działać efektywnie zarówno w konfiguracji, gdzie nadtlenek wodoru wprowadza się do ścieków przed reaktorem z wiórkami, jak i za reaktorem.
2. Zakładając zastosowanie wiórków jako materiału odpadowego, np. z procesów obróbki skrawaniem, przedstawiona modyfikacja odczynnika Fentona stwarza możliwości obniżenia kosztów oczyszczania ścieków.
3. Przy podobnych parametrach procesu (dawka H_2O_2 oraz początkowe pH) w układach przepływowych uzyskano zbliżone efekty degradacji barwnika Acid Green 16 jak dla klasycznego odczynnika Fentona.
4. Na efektywność odbarwiania ścieków w modyfikacji odczynnika Fentona z wiórkami stalowymi w reaktorach przepływowych istotny wpływ ma dawka H_2O_2 , objętość wypełnienia z wiórków (a tym samym czas kontaktu ścieków z wiórkami) oraz początkowa wartość pH ścieków.
5. W przypadku kiedy nadtlenek wodoru jest dodawany do ścieków przed reaktorem z wiórkami, można w istotny sposób zwiększyć efekty odbarwiania, pozostawiając ścieki odpływające z reaktora na dłuższy czas bez neutralizacji. Umożliwia to w pewnym zakresie zmniejszenie stosowanych ilości H_2O_2 , a tym samym obniżenie kosztów oczyszczania.
6. Istotny wpływ na końcowy efekt odbarwiania badanych ścieków ma stopień końcowej alkalizacji ścieków oczyszczonych. Zwiększanie pH ścieków po reakcji Fentona od wartości 9 do 12 skutkowało znaczącą poprawą efektów odbarwiania, głównie dzięki lepszemu wytrąceniu ze ścieków związków żelaza, które powodowały również specyficzną barwę ścieków.
7. Uzyskane wyniki skłaniają do prowadzenia dalszych badań modyfikacji odczynnika Fentona z wiórkami stalowymi, mających na celu dokładniejsze ustalenie wpływu poszczególnych parametrów pracy reaktorów przepływowych na uzyskiwanie wysokich efektów odbarwiania. Ze względu na potencjalną toksyczność barwnika Acid Green 16 badania takie powinny także obejmować

analizę zmian toksyczności ścieków, np. z wykorzystaniem bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio Fischeri*.

Literatura

- [1] Ledakowicz S., Solecka M., Zastosowanie wybranych metod fizyko-chemicznych i biologicznych do oczyszczania ścieków włókienniczych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2001, 3, 103-107.
- [2] Robinson T., Chandran B., Nigam P., Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research* 2002, 36, 11, 2824-2830.
- [3] Wang S., Li H.T., Xie S.J., Liu S.L., Xu L.Y., Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment, *Chemosphere* 2006, 65, 1, 82-87.
- [4] Walker G.M., Weatherley L.R., Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon, *Environmental Pollution* 1998, 99, 1, 133-136.
- [5] Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research* 2000, 34, 3, 927-935.
- [6] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 2001, 77, 3, 247-253.
- [7] Muthukumar M., Sargunamani D., Senthilkumar M., Selvakumar N., Studies on decolouration, toxicity and the possibility for recycling of acid dye effluents using ozone treatment, *Dyes and Pigments* 2005, 64, 1, 39-44.
- [8] Akbari A., Remigy J.C., Aptel P., Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane, *Chemical Engineering and Processing* 2002, 41, 7, 601-609.
- [9] Jiraratananon R., Sungpet A., Luangsowan P., Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt, *Desalination* 2000, 130, 2, 177-183.
- [10] Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W., Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1998, 72, 4, 289-302.
- [11] Zee F.P., Villaverde S., Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - A short review of bioreactor studies, *Water Research* 2005, 39, 8, 1425-1440.
- [12] Filipowska U., Proces usuwania barwy z wykorzystaniem chityny trocin i popiołów, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2006, 7-8, 42-45.
- [13] Shu H.-Y., Hsieh W.-P., Treatment of dye manufacturing plant effluent using an annular UV/H₂O₂ reactor with multi-UV lamps, *Separation and Purification Technology* 2006, 51, 3, 379-386.
- [14] Shu H.-Y., Chang M.-C., Hsieh W.-P., Remedy of dye manufacturing process effluent by UV/H₂O₂ process, *Journal of Hazardous Materials B* 2006, 128, 1, 60-66.
- [15] Tang C., Chen V., The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor, *Water Research* 2004, 38, 11, 2775-2781.
- [16] Deng N., Luo F., Wu F., Xiao M., Wu X., Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe⁰ system, *Water Research* 2000, 34, 8, 2408-2411.
- [17] Kim T.-H., Park C., Yang J., Kim S., Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials B* 2004, 112, 1-2, 95-103.
- [18] Barbusiński K., Majewski J., Discoloration of azo dye Acid Red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder, *Polish Journal of Environmental Studies* 2003, 12, 2, 151-155.

- [19] Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal Chemical Society* 1894, 65, 899-910.
- [20] Haber F., Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proceedings of the Royal Society London A*, 1934, 147, 861, 332-351.
- [21] Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R., Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. - The ferrous ion reaction, *Transactions of the Faraday Society* 1951, 47, 462-500.
- [22] Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R., Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. - The ferric ion reaction, *Transactions of the Faraday Society* 1951, 47, 591-616.
- [23] Bray W.C., Gorin M.H., Ferryl ion, a compound of tetravalent iron, *Journal of American Chemical Society* 1932, 54, 2124-2125.
- [24] Nogueira R.F.P., Guimarães J.R., Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system, *Water Research* 2000, 34, 3, 895-901.
- [25] Bauer R., Fallmann H., The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method, *Research on Chemical Intermediates* 1997, 23, 4, 341-354.
- [26] Brillas E., Calpe J.C., Casado J., Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes, *Water Research* 2000, 34, 8, 2253-2262.
- [27] Huang Y-H., Chou S., Perng M-G., Huang G-H., Cheng S-S., Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method, *Water Research* 1999, 39, 10, 145-149.
- [28] Fajerweg K., Foussard J.N., Perrard A., Debellefontaine H., Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: the key role of pH on the catalytic behaviour of Fe-ZSM5, *Water Science and Technology* 1997, 35, 4, 103-110.
- [29] Al-Hayek N., Doré M., Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina supported iron, *Water Research* 1990, 24, 8, 973-982.
- [30] Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A., Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution, *Water Research* 1998, 32, 9, 2607-2614.
- [31] Barbusiński K., Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona, *Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej*, nr 50, Gliwice 2004.
- [32] Barbusiński K., The modified Fenton process for decolorization of dye wastewater, *Polish Journal of Environmental Studies* 2005, 14, 3, 281-285.
- [33] Karta charakterystyki barwnika Acid Green 16. Zakłady Boruta-Kolor w Zgierz.
- [34] Dadał A., Modyfikacja reakcji Fentona z nadwęglanem sodu. Praca magisterska, Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Gliwice 2006.
- [35] Barbusiński K., Głóvkowska J., Tomys K., Coke plant wastewater treatment by Fenton reagent, *Archives of Environmental Protection* 2006, 32, 3, 21-28.

Preliminary Tests of Degradation of Dye Acid Green 16 in the H₂O₂/Swarf System

A modified Fenton process, using heterogeneous catalyst (swarf) as an alternative source of iron ions, was investigated for degradation of dye Acid Green 16. The experiments were carried out in two continuously-flow reactors consisting a glass column (diameter of 2.48 cm) filled with swarf. The reactors differed in bed height (3.5 and 7 cm in the first and the second reactor respectively). The swarf was made during metal sawing and the particle size of swarf was in the range of 1.2-4.0 mm. H₂O₂ was dosed both before (variant I) and after (variant II) the reactors. The effect of H₂O₂ dosage (from 75 to 1250 mg/dm³), initial pH (3 and 4.5) and pH alkalisation after Fenton's process (pH 9 and 12) on colour removal efficiency was examined. Moreover, the effectiveness of the modified and classical Fenton's process was compared. The modified continuous Fenton process was found to be very efficient for discolora-

tion of simulated wastewater containing 100 mg/dm³ Acid Green 16. The experimental results clearly showed that swarf could be used to replace iron salts as a catalyst in this modification. Such a system can work effectively both where H₂O₂ is dosing into the wastewater before and after the reactors. At the approximate process's parameters (dosage of H₂O₂ and initial pH) there were obtained similar effects of Acid Green 16 degradation in both classical and modified Fenton process.

The dosage of H₂O₂, volume of swarf bed, initial pH and the place of H₂O₂ dosing, had fundamental impact on discoloration efficiency in the modified Fenton process. Much better results of colour removal (98.7+ 99.8%) were achieved when initial pH value equalled 3.0. At initial pH value of 4.5 the results were worse (48.8+80.6%). A very important factor was also the pH value after Fenton process. The increase of pH from 9 to 12 significantly improved the discoloration efficiency, mainly due to better precipitate iron compounds, which caused a specific colour of wastewater. It was also found, that in the case where H₂O₂ was added into the wastewater before reactor, it is possible to increase the efficiency of colour removal in significant way by leaving effluent after Fenton process for longer time without neutralisation. It made possible, in some range, to decrease dosages of H₂O₂, and the same lowering costs of wastewater treatment. The obtained results encourage to further research on this subject in order to more precise evaluation of particular parameters of continuously-flow reactor and consequently to minimize costs and maximize treatment efficiency. The presented modification of Fenton process is relatively economical because the swarf can be used as a discard material e.g. from machining.

Keywords: Fenton reagent, H₂O₂, H₂O₂/swarf system, azo dyes, Acid Green 16, wastewater treatment