

Lidia Dąbek\*, Ewa Ozimina\*

## USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH METODĄ POGŁĘBIONEGO UTLENIANIA

### THE REMOVAL OF ORGANIC CONTAMINANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH THE USE OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES

**Słowa kluczowe:** zanieczyszczenia organiczne, utlenianie, AOP, odczynnik Fentona, nad-tlenek wodoru.

**Key words:** organic contaminants, oxidation, AOP, Fenton's reagent, hydrogen peroxide.

*The removal of difficult-to-decompose organic substances which remain in water and wastewater is an important problem that needs to be solved. The methods considered include deep oxidization, which uses the oxidizing potential of hydroxyl radical forming in the reaction environment. This work deals with the efficiency of removal of such substances as benzene ( $c = 50 \text{ mg/L}$ ), sodium humin ( $c = 200 \text{ mg/L}$ ) and crystal violet ( $c = 10 \text{ mg/L}$ ), which represent different groups of organic compounds. The substances were exposed to hydrogen peroxide and Fenton's agent with and without UV radiation (254 nm).*

*It was found that the application of hydrogen peroxide did not cause any decomposition of the organic compounds. However, when this oxidizing agent was applied in the presence of UV radiation, the concentration of the organic contaminants was reduced by 90%. Using Fenton's agent resulted in a 95 percent decrease in the concentration of the substances, and additional exposure to UV radiation made the decomposition process faster.*

#### 1. WPROWADZENIE

Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków to problem, któremu wciąż poświęca się wiele uwagi. Szczególnie trudnym zagadnieniem jest usuwanie związków organicz-

---

\* *Dr hab. Lidia Dąbek, dr Ewa Ozimina – Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, Al. 1000-lecia PP 7, 25-314 Kielce; e-mail: ldabek@tu.kielce.pl; ewa.ozimina@tu.kielce.pl*

nych trudno rozkładalnych, takich jak związki aromatyczne (w tym WWA), chlorowcopochodne alifatyczne i aromatyczne, aldehydy, aminy, nityle, barwniki, w stosunku do których konwencjonalne metody oczyszczania wód czy też ścieków są nieskuteczne i konieczne jest stosowanie dodatkowych rozwiązań. Wśród tych rozwiązań coraz częściej jest rozważane zastosowanie metody tzw. pogłębionego utleniania AOP (ang. Advanced Oxidation Processes) [Höfl 1997; Kulik 2008; Świdarska 2005]. W metodzie tej wykorzystuje się reakcję zanieczyszczeń z rodnikiem hydroksylowym, o potencjale utleniającym wynoszącym 2,80 V, generowanym w środowisku reakcji. Do tego celu wykorzystuje się nadtlenek wodoru, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki oraz katalizatory, np.:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{TiO}_2$ , w różnych kombinacjach [Barbusiński 2001]. Istotną zaletą zastosowania do utleniania związków organicznych metod AOP jest to, że przy odpowiednim doborze warunków procesu dochodzi do pełnej mineralizacji zanieczyszczeń lub przy niepełnym utlenieniu – do powstawania prostszych cząsteczek, podatnych na biodegradację [Świdarska 2005].

## 2. CEL I METODYKA BADAŃ

Celem prezentowanej pracy była ocena efektywności utleniania wybranych substancji reprezentujących różne grupy związków organicznych metodą pogłębionego utleniania z wykorzystaniem z grupy arenów benzenu, z grupy związków humusowych huminu sodowego o budowie typowej soli heteropolarnej oraz fioleto krystalicznego należącego do barwników trifenylometanowych, zwanych także barwnikami anilinowymi.

Wybór związków organicznych wynikał z ich właściwości chemicznych uzasadniających zastosowanie AOP do ich usuwania z roztworów wodnych. Związki aromatyczne, których przedstawicielem jest benzen należą do związków trudno rozkładalnych, odpornych na wiele czynników utleniających oraz na biodegradację, a jednocześnie charakteryzujących się wysoką toksycznością. Do związków trudno rozkładalnych zalicza się również barwniki. Obecnie jest stosowanych ponad 10 tys. barwników i pigmentów. Rocznie wykorzystuje się w przemyśle ponad  $7 \times 10^5$  ton barwników. Związki te są odporne na biodegradację i nie są usuwane ze ścieków w razie ich oczyszczania metodą osadu czynnego. Związki humusowe natomiast to najbardziej złożone biopolimery, zawierające skondensowane  $\pi$ -elektronowe układy węglowe i heterocykliczne oraz łańcuchy alifatyczne z jonogennymi grupami  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ , co nadaje im cechy słabych anionowych polielektrolitów.

Struktura tych związków oraz wymienione wcześniej grupy funkcyjne determinują ich dużą pojemność sorpcyjną (adsorbują pestycydy i ftalany) i zdolności kompleksotwórcze, a obecność ugrupowań typu chinon-hydrochinon zapewnia odwracalne właściwości oksydoredukcyjne.

Badania utleniania zanieczyszczeń organicznych metodą pogłębionego utleniania prowadzono w wodnych roztworach benzenu, fioleto krystalicznego i huminu sodowego. Jako czynniki utleniające stosowano nadtlenek wodoru oraz odczynnik Fentona  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:5) bez promieniowania i w obecności promieniowania UV. Szczegółową metodykę utleniania przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Parametry procesu utleniania**Table 1.** Oxidation parameters

Substancja	C <sub>0</sub> [mg/L]	Czas utleniania [min]	Warunki utleniania
Benzen	55	40–120	promieniowanie UV, T = 20–22 °C
Fiolet krystaliczny	11	5 – 6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> c = 500 mg/L; korekcja pH = 8÷9, T = 20–22 °C H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> c = 500 mg/L; korekcja pH = 8÷9, promieniowanie UV); T = 20–22 °C
Humin sodowy	200	120	odczynnik Fentona (OF) Fe <sup>+2</sup> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:5 (Fe <sup>+2</sup> =100 mg/L; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – 500 mg/L); korekcja pH= 3÷4, T = 20–22 °C OF/UV (Fe <sup>+2</sup> =100 mg/L; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – 500 mg/L; korekcja pH= 3÷4; promieniowanie UV); T = 20–22 °C

Proces utleniania realizowano w reaktorze, o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, wyposażonym w centralnie zamocowaną średniociśnieniową lampę UV (150W) firmy Hereaus, emitującą promieniowanie o dł. 254 nm. Lampa jest obudowana osłoną kwarcową z płaszczem chłodzącym.

Przebieg reakcji rozkładu badanych substancji śledzono, mierząc zmiany stężenia, ChZT oraz OWO w próbkach pobieranych z układu reakcyjnego, w zadanych odstępach czasowych, aż do momentu stwierdzenia powtarzalności badanych parametrów.

Stężenie benzenu oznaczano z wykorzystaniem ekstrakcji do n-pentanu i chromatografii gazowej CG–MS, z wykorzystaniem chromatografu FOCUS GC z detektorem DSQ II.

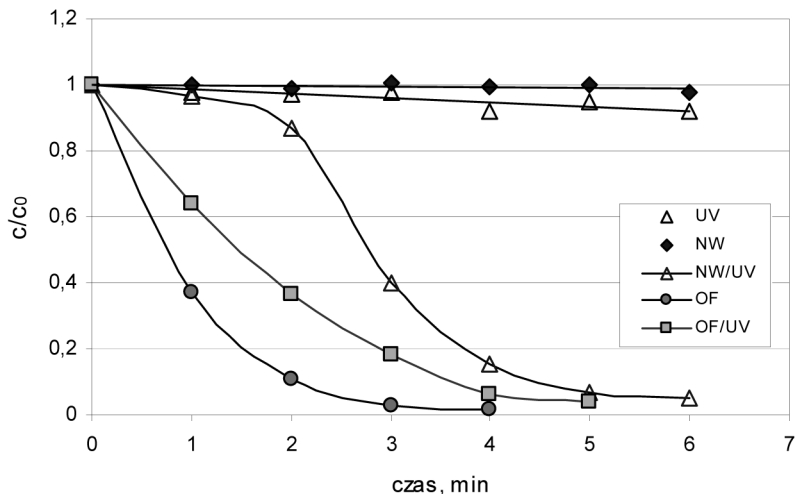
Stężenie fioletu krystalicznego analizowano spektrofotometrycznie UV/VIS przy użyciu spektrofotometru Marcel Media przy długości fali równej  $\lambda = 590$  nm.

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen oznaczano natomiast metodą dichromianową [Hermanowicz 1999], a OWO zgodnie z procedurą Merck nr 1.14878.0001 (analogicznie z PN-EN 1484).

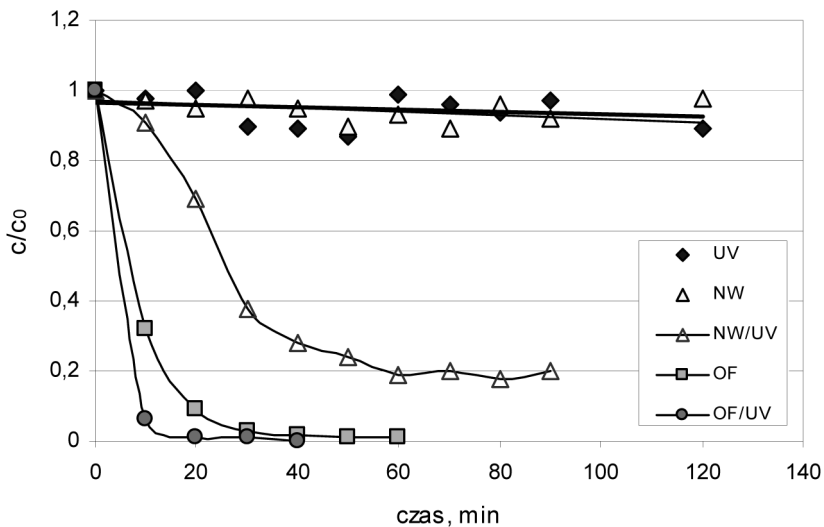
### 3. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Realizując cel pracy wodne roztwory benzenu, fioletu krystalicznego i huminu sodowego poddano działaniu promieniowania UV, nadtlenu wodoru, odczynnika Fentona (OF) oraz kombinacji tych utleniaczy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, oraz OF/UV.

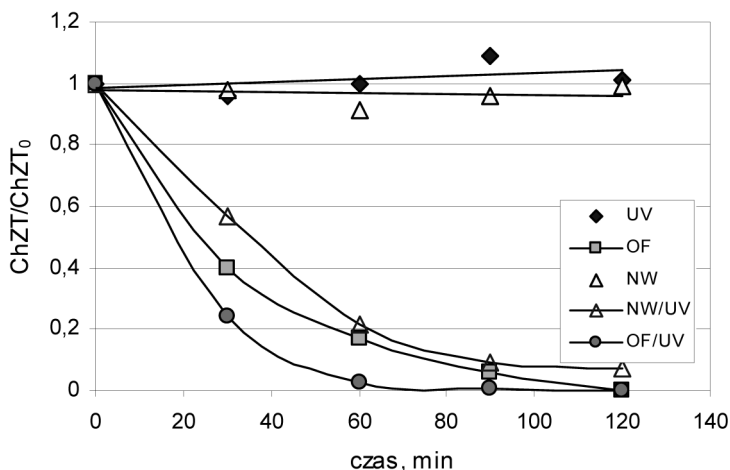
Na rysunkach 1–4 przedstawiono wyniki badań zmian stężenia, ChZT oraz OWO badanych substancji. Z przedstawionych danych wynika, że w zależności od zastosowanych warunków utleniania stężenia badanych substancji, zaliczanych do istotnych zanieczyszczeń środowiska, ulegają obniżeniu. Wielkość i szybkość tych zmian zależy od rodzaju substancji oraz od zastosowanego utleniacza.



**Rys. 1.** Przebieg rozkładu fioletu krystalicznego w czasie dla różnych czynników utleniających  
**Fig. 1.** Decomposition of crystal violet exposed to different oxidizing agents vs. time

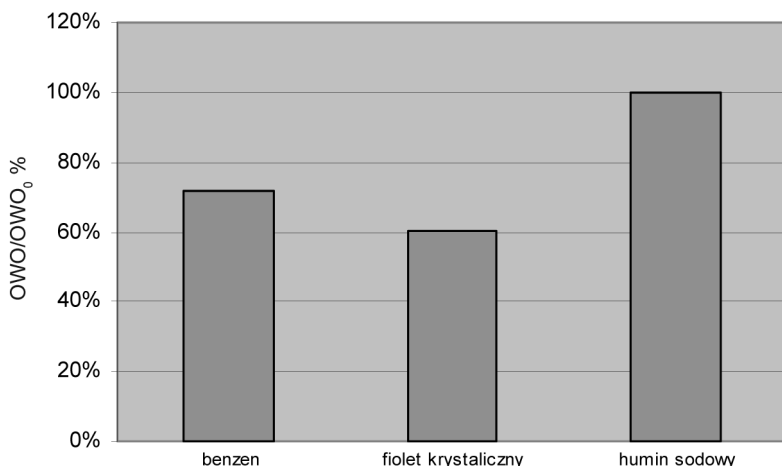


**Rys. 2.** Przebieg rozkładu benzenu w czasie dla różnych czynników utleniających  
**Fig. 2.** Decomposition of benzene exposed to different oxidizing agents vs. time



**Rys. 3.** Przebieg rozkładu huminu sodowego w czasie dla różnych czynników utleniających

**Fig. 3.** Decomposition of humic acid, sodium salt exposed to different oxidizing agents vs. time



**Rys. 4.** Porównanie skuteczności mineralizacji badanych substancji pod wpływem odczynnika Fentona i promieniowania UV

**Fig. 4.** Mineralization efficiency of the analyzed substances exposed to Fenton's agent and UV radiation

Należy zauważyć, że zmiany stężenia pod wpływem działania promieniowania UV i nadtlenu wodoru są zarówno benzenu, jak i fioletu krystalicznego oraz huminu sodowego nieznaczne, co wskazuje, że substancje te są odporne na działanie tych czynników.

Zmiany stężenia wszystkich badanych substancji przy utlenianiu prowadzonym w układzie  $H_2O_2/UV$  są znaczące. Jest to spowodowane tym, że nadtlenek wodoru pod wpływem promienio-

wania UV rozkłada się z utworzeniem rodników  $\text{OH}^\bullet$ . Przy początkowym stężeniu fioletu krystalicznego, wynoszącym  $c_0 = 11 \text{ mg/L}$ , już po 5 min reakcji stwierdza się ok. 93-procentowy rozkład (rys. 1) na co wskazuje nie tylko zmiana stężenia, ale również całkowite odbarwienie roztworu.

Dla roztworu benzenu o stężeniu początkowym  $c_0 = 55 \text{ mg/L}$  w obecności  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  obserwuje się ponad 80-procentową redukcję stężenia w ciągu 60 minut (rys 2). Dalsze wydłużenie czasu reakcji nie prowadzi do redukcji stężenia. Uzyskane wyniki redukcji stężenia w obecności  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  dla wszystkich badanych substancji w porównaniu do zmian obserwowanych pod wpływem tylko nadtlenu wodoru lub promieniowania UV wskazują na synergiczny efekt wspólnego działania tych dwóch czynników.

Wyniki badań utleniania benzenu, fioletu krystalicznego i huminu sodowego za pomocą odczynnika Fentona wskazują (rys. 1–4), że ten odczynnik jest najbardziej efektywnym utleniaczem. W tym wypadku również obserwowany jest synergiczny efekt działania odczynnika Fentona z promieniowaniem UV. W zadanych warunkach (tab. 1) praktycznie całkowity rozkład (96%) fioletu krystalicznego, przy jego początkowym stężeniu  $c = 11 \text{ mg/L}$  osiąga się po upływie 5 min działania odczynnika Fentona i po 4 pod wpływem odczynnika Fentona i promieniowania UV. Podobne zależności zmian stężenia (rys. 2) pod wpływem działania odczynnika Fentona obserwowano w odniesieniu do benzenu, przy czym 96-procentowa redukcja następuje po 30 min dla OF i po 20 min dla OF/UV.

Stosunkowo najwolniej następuje rozkład huminu sodowego mierzony zmianą ChZT (rys. 3) którego 90-procentową redukcję przy początkowym stężeniu  $200 \text{ mg/L}$  uzyskuje się po 90 minutach pod wpływem odczynnika Fentona i po 60 min dla OF/UV.

Za degradację substancji zarówno przy stosowaniu  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , jak i OF/UV odpowiadają powstające w roztworze reakcyjnym rodniki  $\text{OH}^\bullet$ , o dużym potencjale utleniającym. Jednak porównując działanie obu tych czynników stwierdzono, że przy stosowaniu odczynnika Fentona w obecności promieniowania UV redukcja stężenia zachodzi od samego początku reakcji, natomiast w obecności  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  istotne zmiany stężenia są zauważane dopiero po kilku minutach od wprowadzeniu utleniacza do układu. Takie same efekty obserwowano również w czasie badania rozkładu barwników pod wpływem tych samych czynników utleniających, prezentowane przez Bezak-Mazur i in. [2009].

W końcowym etapie badań w celu sprawdzenia czy obserwowany rozkład badanych substancji pod wpływem czynników utleniających jest równoważny z mineralizacją analizowano zmiany OWO dla roztworów wszystkich badanych substancji po 60 minutach działania odczynnika Fentona w obecności promieniowania UV (OF/UV).

Wyniki badań przedstawione na rysunku 4 wskazują, że degradacja badanych substancji w zadanych warunkach nie jest równoznaczna z ich mineralizacją. W przypadku fioletu krystalicznego, spadek poziomu OWO wynosi zaledwie 60% przy obserwowanym całkowitym odbarwieniu roztworu. To dowodzi, że rozkład fioletu nie jest całkowity i przebiega w dwu etapach. W pierwszej kolejności następuje utlenianie do związków bezbarwnych, które później ulegają mineralizacji. Podobnie zachowuje się benzen, w odniesieniu do któ-

rego obserwuje się 72-procentową mineralizację. Oznacza to że rozkład benzenu odbywa się przez produkty pośrednie.

Całkowitą mineralizację w obecności OF/UV stwierdzono tylko dla huminu sodowego.

#### 4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania i analiza otrzymanych wyników pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

- w wyniku działania nadtlenu wodoru lub promieniowania UV na takie substancje, jak: benzen, fiolet krystaliczny albo humin sodowy praktycznie nie obserwuje się ich rozkładu;
- połączenie nadtlenu wodoru i promieniowania UV skutkuje znaczącym obniżeniem stężenia badanych zanieczyszczeń organicznych w roztworze wodnym;
- zmiany stężenia fioletu krystalicznego są najszybsze, przy czym zanik barwy nie jest równoznaczny z całkowitą mineralizacją tej substancji;
- najskuteczniejszym utleniaczem w stosunku do badanych substancji jest odczynnik Fentona działający synergicznie z promieniowaniem UV;
- wyniki badania OWO wskazują, że w zadanych w prezentowanej pracy warunkach całkowitą mineralizację, pod wpływem odczynnika Fentona i promieniowania UV, stwierdzono tylko dla huminu sodowego.

***Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N N205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.***

#### PIŚMIENNICTWO

- BARBUSIŃSKI K. 2001. Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru. *Chemik* 2: 31–33.
- BEZAK-MAZUR E., DĄBEK L., OZIMINA E. 2009. Zastosowanie nowoczesnych czynników utleniających do usuwania wybranych barwników z roztworów wodnych. *Konf. Nauk. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Częstochowa 2009. Mat. Konf.*: 25.
- FUNG PC., POON CS., CHU CW., TSUI SM. 2001. Degradation kinetics of reactive dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/US process under continuous mode operation. *Water Science and Technology* 44: 67–72.
- HERMANOWICZ W., DOJLIDO J., DOŻAŃSKA W., KOZIOROWSKI B., ZERBE J. 1999. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. *Wyd. Arkady, Warszawa*.
- HÖFL C., SIGL G., SZPECHT O., WURDACK I., WABNER D. 1997. Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: A comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Water Science and Technology* 35: 257–264.

- KULIK N., TRAPIDO M., VERESSININA Y., GOI A., MUNTER R. 2008. The Fenton chemistry as an effective tool for treatment of wastewater generated by different processes. International Conference on Environmental Research and Technology. ICERT 2008: 811–815.
- LEDAKOWICZ S., OLEJNIK D., PERKOWSKI J., ŻEGOTA H. 2001. Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Tryton X-114. Przemysł chemiczny 80: 453–459.
- ŚWIDERSKA R., CZERWIŃSKA M., KUTZ R. 2005. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona. VII Konf. Nauk. pt. "Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii Środowiska", Zeszyty Naukowe nr 22, Politechnika Koszalińska: 1–12.