

Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 51, 2011: 36–42
(Prz. Nauk. Inż. Kszt. Środ. 51, 2011)
Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences No 51, 2011: 36–42
(Sci. Rev. Eng. Env. Sci. 51, 2011)

Agata KRZYSZTOSZEK, Jan BOGACKI, Jeremi NAUMCZYK

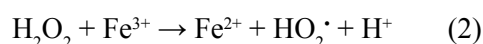
Zakład Informatyki i Badań Jakości Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska,
Politechnika Warszawska
Division of Informatics and Environment Quality Research, Faculty of Environmental
Engineering, Warsaw University of Technology

Badania nad usuwaniem metali ciężkich z odcieków ze składowisk odpadów w procesie Fentona oraz zastosowanie jego modyfikacji

Study on removal of heavy metals from landfill leachate by Fenton's process and modified Fenton's process

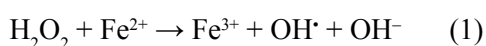
Słowa kluczowe: proces Fentona, metale ciężkie, odcieki, oczyszczanie ścieków
Key words: Fenton's process, heavy metals, landfill leachate, wastewater treatment

Powstałe jony Fe^{3+} ulegają reakcjom, prowadzącym do odtwarzania jonów Fe^{2+} (Kucharska 2008):



Wprowadzenie

Jedną z metod usuwania zanieczyszczeń organicznych z różnego rodzaju ścieków są wysokoefektywne procesy utleniania (AOPs). Wśród nich jednym z najpopularniejszych jest proces Fentona. Jego zaletą jest duża skuteczność oraz, w porównaniu z innymi AOPs, stosunkowo niskie koszty. Polega on na reakcji jonów Fe^{2+} z nadtlaniem wodoru przy $\text{pH} < 5$, z wytworzeniem rodników hydroksylowych:



Wytworzone rodniki hydroksylowe są bardzo silnymi i nieselektywnymi utleniaczami. W szybkim czasie reagują ze związkami organicznymi zawartymi w odciekach, utleniając je do form prostszych, zwykle bardziej podatnych na biodegradację i o mniejszej toksyczności. W wyniku zwiększenia wartości pH powyżej 5 reakcja Fentona przestaje zachodzić.

Proces Fentona okazał się bardzo skuteczny w oczyszczaniu odcieków z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych. Odcieki takie charakte-

ryzują się dużym stosunkiem wartości ChZT do BZT₅ i są niepodatne na oczyszczanie biologiczne.

W odpadach komunalnych, oprócz substancji organicznych, obecne są również metale ciężkie – zarówno w postaci wolnej, jak i związków chemicznych. W warstwie składowiska ulegają one przemianom chemicznym, prowadzącym do powstania innych połączeń, w tym również związków kompleksowych z kwasami fulwowymi i huminowymi. Powstanie tych związków jest szczególnie prawdopodobne na składowiskach ustabilizowanych, których odcieki zawierają znaczne ilości związków humusowych.

W opublikowanych dotychczas wielu pracach, dotyczących oczyszczania odcieków metodą Fentona, autorzy nie zajmowali się badaniem wpływu tego procesu na zawartość metali ciężkich. Celem prezentowanych niżej badań było uzupełnienie tej luki i określenie możliwości usunięcia wybranych metali w „klasycznym” i zmodyfikowanym procesie Fentona.

Materialy i metody

W pracy badano odcieki pochodzące z 3 składowisk odpadów komunalnych, oznaczonych odpowiednio numerami 1, 2, 3. Składowiska te różnią się wielkością, wiekiem i stosunkiem ChZT do BZT₅, powstających na nich odcieków. Zostały one tak wybrane, aby różniły się czasem eksploatacji i stopniem ustabilizowania odcieków (stosunkiem ChZT do BZT₅).

Badania prowadzono w dwóch wariantach: z zastosowaniem „klasycznego” procesu Fentona i z zastosowaniem

zmodyfikowanego procesu Fentona. W procesie zmodyfikowanym po wstępnym zakwaszeniu odcieków i 4 h sedymentacji wytrąconych związków (wstępna koagulacja) oddzielano osady, a proces Fentona kontynuowano. Badania prowadzono dla pH 2, 3, 4 z dokładnością do 0,1. Dawkę reagentów dobierano na podstawie wartości ChZT odcieków surowych – ilość dodawanego nadtlenu wodoru była zbliżona liczbowo do wartości ChZT, żelazo było dodawane w eksperymentalnie dobranym stosunku 1 : 3 względem H₂O₂. Reakcję Fentona w obydwu procesach prowadzono przez 4 h, następnie zobojętniano odcieki do pH 8,5, zatrzymując reakcję Fentona oraz wywołując wytrącenie wodorotlenku żelaza, powodujące dalsze oczyszczenie odcieków. Osady zawierały znaczne ilości metali ciężkich (Benattia 2009).

Zawartość metali ciężkich oznaczano w odciekach surowych i oczyszczonych po klasycznym i zmodyfikowanym procesie Fentona, a także w osadach po wstępnej i końcowej koagulacji. Próbkę do analizy metali ciężkich mineralizowano mieszaniną kwasów HNO₃ i HClO₄ w stosunku 5 : 1. Zawartość metali ciężkich oznaczono metodą płomieniowej atomowej spektroskopii absorpcyjnej (FAAS).

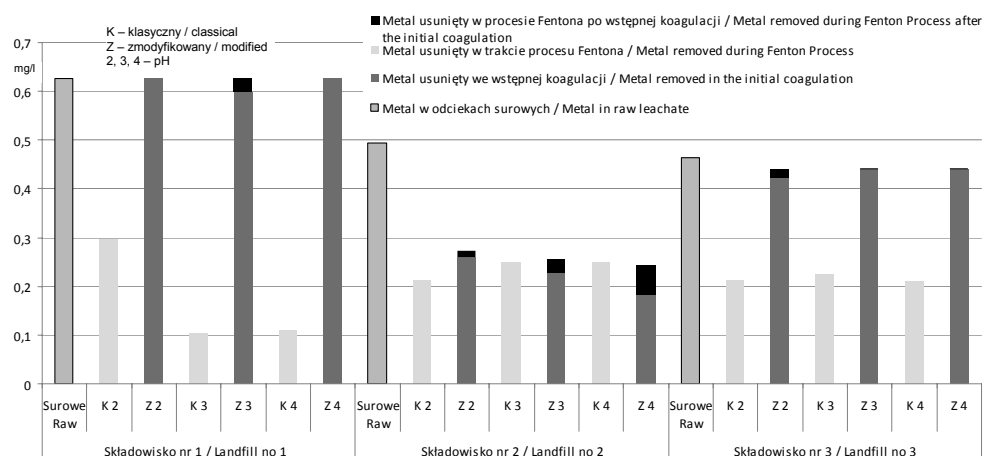
Wyniki

Wyniki analizy ścieków surowych przedstawiono w tabeli 1, natomiast zawartość metali po klasycznym i zmodyfikowanym procesie Fentona na rysunkach 1, 2 i 3.

Po zakończeniu zarówno klasycznego, jak i zmodyfikowanego procesu Fentona stężenie wszystkich metali zmniejszyło się do wartości mniejszej od osiąganey

TABELA 1. Podstawowe parametry chemiczne odcieków surowych
TABLE 1. Chemical parameters of raw leachate

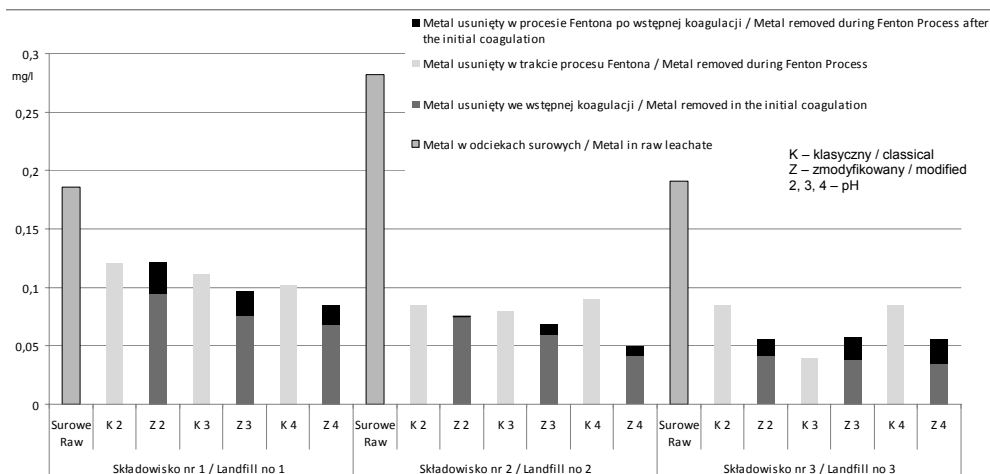
Wskaźnik Indicator	Składowisko nr 1 Landfill no 1	Składowisko nr 2 Landfill no 2	Składowisko nr 3 Landfill no 3
pH [-]	8,50	8,23	8,18
Przewodność [mS·cm ⁻¹] Conductivity	–	32	26,5
ChZT/COD [mgO ₂ ·l ⁻¹]	461	3685	850
BZT ₅ / BOD ₅ [mgO ₂ ·l ⁻¹]	55	780	22,5
ChZT/ BZT ₅ [-] COD/ BOD ₅	8,4	4,7	38
Zn [mg·l ⁻¹]	0,627	0,494	0,464
Pb [mg·l ⁻¹]	0,186	0,282	0,191
Cu [mg·l ⁻¹]	0,125	0,08	0,08



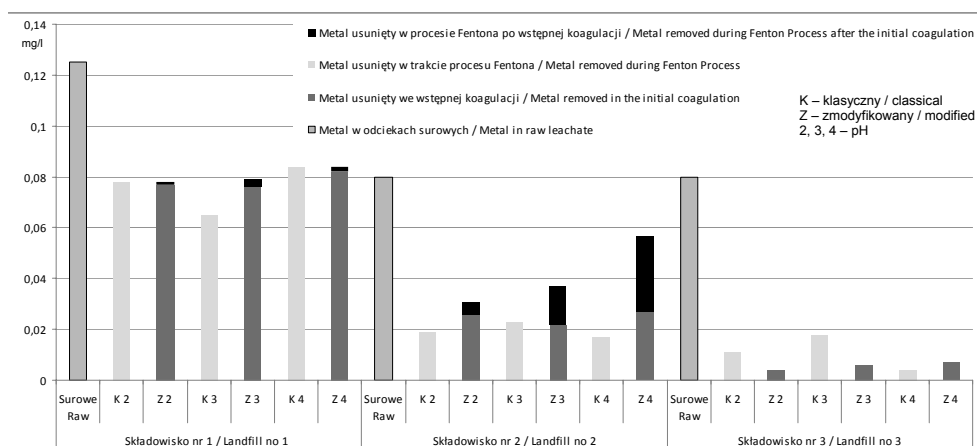
RYSUNEK 1. Ilość usuniętego cynku [mg·l⁻¹] w zmodyfikowanym i klasycznym procesie Fentona
FIGURE 1. The number of removed zinc from the leachate after the modified and classical Fenton's process

na ogół w procesie ich bezpośredniego wytrącania w formie wodorotlenków (Bai 2008). Na 27 badanych próbek w 15 przypadkach lepsza była skuteczność procesu zmodyfikowanego, wyniki obu procesów były identyczne, natomiast w 10 przypadkach lepszy okazał się proces prowadzony w sposób klasyczny. W wielu przypadkach różnica skuteczności leży w granicach błędów pomiarowych.

W szczególności przewaga procesu zmodyfikowanego nad klasycznym widoczna jest w przypadku cynku. W procesie klasycznym dla odcieków ze składowiska 1, o początkowym stężeniu Zn wynoszącym 0,63 mg·l⁻¹, uzyskano końcowe stężenie tego metalu na poziomie 0,3 mg·l⁻¹ przy pH 2, a 0,5 mg·l⁻¹ dla wartości pH 3 i 4. W przypadku procesu zmodyfikowanego stężenia te zmniejszyły się



RYSUNEK 2. Ilość usuniętego ołowiu [mg·l⁻¹] w zmodyfikowanym i klasycznym procesie Fentona
 FIGURE 2. The number of removed lead from the leachate after the modified and classical Fenton's process



RYSUNEK 3. Ilość usuniętej miedzi [mg·l⁻¹] w zmodyfikowanym i klasycznym procesie Fentona
 FIGURE 3. The number of removed copper from the leachate after the modified and classical Fenton's process

do wartości 0,001–0,002 mg·l⁻¹ już po zakwaszeniu odcieków niezależnie od wartości pH. Stężenia te nie ulegały już zmniejszeniu po końcowej neutralizacji. Podobnie było w przypadku odcieków ze składowiska 3 (początkowe stężenie 0,47 mg·l⁻¹). W przypadku procesu zmodyfi-

kowanego końcowe stężenia tego metalu wyniosły około 0,02 mg·l⁻¹ i praktycznie tę wartość osiągnięto podczas koagulacji po zmniejszeniu wartości pH. W przypadku procesu klasycznego stężenia te wyniosły około 0,25 mg·l⁻¹. W przypadku odcieków ze składowiska 2 (stężenie

początkowe $0,49 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) przewaga procesu zmodyfikowanego nad procesem klasycznym była mało widoczna. Końcowe stężenia Zn były zbliżone – w granicach $0,24\text{--}0,38 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Efektywność procesu zmodyfikowanego malała wraz ze wzrostem wartości pH. W przypadku tych odcieków proces klasyczny był nieco bardziej skuteczny niż w przypadku odcieków ze składowiska 1.

W przypadku miedzi przewaga procesu zmodyfikowanego nad procesem klasycznym jest szczególnie widoczna w przypadku odcieków ze składowiska 2. Podczas procesu zmodyfikowanego przy pH 4 stężenie Cu z wartości $0,08 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ zmniejszyło się do około $0,053 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ po zakwaszeniu odcieków, a po końcowym zobojętnieniu do wartości $0,024 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Przy pozostałych wartościach pH końcowe stężenia były nieco większe ($0,42$ i $0,45 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), a udział koagulacji wstępnej był znacznie większy. W przypadku procesu klasycznego końcowe stężenia Cu wyniosły około $0,06 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Podczas badania odcieków ze składowiska 1 (początkowe stężenie Cu $0,125 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) wyniki uzyskane za pomocą obydwu procesów są porównywalne, a wpływ pH jest niewielki. Końcowe stężenie Cu wyniosło około $0,04 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Najgorsze wyniki w usuwaniu Cu uzyskano w przypadku odcieków ze składowiska 3 (początkowe stężenie $0,08 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Końcowe stężenie Cu zmalało do około $0,062\text{--}0,075 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, a proces zmodyfikowany okazał się mniej efektywny.

W przypadku ołowiu proces jego usuwania okazał się nieco mniej skuteczny. Bardziej skuteczny był na ogół proces klasyczny. Najgorszy efekt uzyskano dla odcieków ze składowiska 2 (początkowe stężenie $0,28 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Końcowe stężenie

Pb wyniosło $0,19\text{--}0,23 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Najlepszy efekt wystąpił w przypadku odcieków ze składowiska 1. Stężenie Pb z $0,18 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ spadło do $0,06\text{--}0,10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. W przypadku odcieków ze składowiska 3 efekt usuwania Pb był pośredni.

Wszystkie pomiary, dotyczące zawartości metali ciężkich w odciekach, wykonywane były podwójnie, różnica między poszczególnymi wynikami nie przekraczała 2%, natomiast niepewność pomiaru wyrażana jako odchylenie standardowe była mniejsza niż 1,5%. Dokładność pomiaru zapewniała kontrola poprawności w porównaniu z wzorcami AAS CertiPUR® firmy Merck, stworzonymi w odniesieniu do SRM z NIST.

Podsumowanie i dyskusja

W wyniku zastosowania zarówno klasycznego procesu Fentona, jak i jego modyfikacji uzyskano zmniejszenie zawartości cynku, miedzi i ołowiu w odciekach. Skuteczność obu badanych procesów była różna w zależności od składowiska i badanego metalu.

Odcieki pobierane były w okresach zwiększonych opadów, powodujących ich rozcieńczenie, co widoczne było w stosunkowo małych wartościach ChZT i BZT₅. Również małe były stężenia metali ciężkich. W przypadku miedzi i ołowiu były mniejsze od stężeń uzyskiwanych na ogół w procesie ich wytrącania w formie wodorotlenków (Bai 2008). Z tego powodu należy stwierdzić, iż w procesie Fentona następuje zmniejszenie stężeń metali do poziomu nieosiąganego za pomocą strącania mlekiem wapiennym lub NaOH. W zmodyfikow-

wanym procesie Fentona metale strącają się przede wszystkim w formie kompleksów ze związkami humusowymi po wstępnym zakwaszeniu. Obniżenie pH powoduje prawdopodobnie cofnięcie się dysocjacji wolnych grup karboksylowych w kompleksach metal – kwas huminowy i ich wytrącanie się. W procesie klasycznym, w wyniku reakcji utleniania (reakcji Fentona), może następować rozkład tych kompleksów i uwalnianie się wolnych jonów metali. Wytrącenie się tych metali w formie wodorotlenków, w trakcie końcowej neutralizacji – koagulacji, zachodzi z mniejszą wydajnością. Wodorotlenek cynku jest lepiej rozpuszczalny w wodzie od wodorotlenków pozostałych dwóch metali. Z tego powodu przewaga procesu zmodyfikowanego najbardziej była widoczna w przypadku tego metalu. Z tego samego powodu w procesie klasycznym dla cynku uzyskano większe końcowe stężenia niż w przypadku pozostałych metali. Prawie 100-procentowa skuteczność w usuwaniu cynku w procesie zmodyfikowanym świadczy o prawie pełnym związaniu cynku ze związkami humusowymi.

W przypadku klasycznego procesu Fentona występuje tylko jeden etap, na którym usuwane są metale ciężkie – koagulacja z wytrąceniem wodorotlenku żelaza, wywołana podwyższeniem pH roztworu do 8,5. Na kłaczkach osadu mogą być sorbowane zanieczyszczenia organiczne, mające w swojej cząsteczce metale ciężkie, możliwe jest także współstrącanie wodorotlenków metali.

Można podejrzewać, że w przypadku odcieków bardziej stężonych efekt oczyszczania byłby bardziej wyraźny.

Wnioski

Proces Fentona prowadzony zarówno w sposób klasyczny, jak i zmodyfikowany nadaje się do usuwania metali ciężkich z odcieków ze składowisk odpadów. Skuteczność usuwania takich metali z odcieków zależy od składu odcieków, rodzaju metalu i typu składowiska.

Prawdopodobną przyczyną zazwyczaj większej skuteczności zmodyfikowanego procesu Fentona jest usuwanie w procesie wstępnej sedymentacji kompleksów kwasy humusowe – metale, co uniemożliwia odtworzenie się rozpuszczalnych kompleksów po alkalizacji odcieków. Jony metali niezwiązane w kompleksach mogą dodatkowo sorbować się na wytrącających się osadach i współstrącać się razem z nimi.

Wpływ pH na skuteczność usuwania metali w obu badanych przypadkach jest niewielki. O zastosowanym pH powinny decydować inne czynniki – skuteczność usunięcia ChZT, zwiększenie podatności odcieków na biodegradację lub koszty procesu.

Literatura

- BAI Y. 2008: Treatment techniques for industrial wastewater contaminated with heavy metals. Praca doktorska. Politechnika Warszawska, Warszawa.
- BENATTIA T.S. 2009: Characterization of solids originating from the Fenton's process. *J. Hazard. Mat.* 163: 1246–1253.
- KUCHARSKA M. 2008: Badania nad rozkładem wybranych chlorofenoli za pomocą wysokoefektywnych procesów utleniania, Praca doktorska. Politechnika Warszawska, Warszawa.

Summary

Study on removal of heavy metals from landfill leachate by Fenton's process and modified Fenton's process. Classical and modified Fenton process were investigated to remove zinc, copper and lead from landfill leachate from three different municipal waste landfills. In the modified process, after the initial acidification of the leachate and 4h of sedimentation resulting sludge was separated, and the Fenton's process continued. The study was conducted at pH 2, 3, 4. Modified Fenton's process usually allows to remove more metal than the classical one.

Authors' address:

Agata Krzysztozek, Jan Bogacki,
Jeremi Naumczyk
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Środowiska
Zakład Informatyki i Badań Jakości Środowiska
ul. Nowowiejska 20, 02-776 Warszawa
Poland
e-mail: agata.krzysztozek@is.pw.edu.pl
jan.bogacki@is.pw.edu.pl
jeremi.naumczyk@is.pw.edu.pl