

Magdalena KĘSZYCKA, Janusz ŁOMOTOWSKI, Paweł WIERCIK

*Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Katedra Budownictwa i Infrastruktury
Wrocław*

BADANIA NAD WYKORZYSTANIEM REAKCJI FENTONA DO OCZYSZCZANIA POPŁUCZYN Z FILTRÓW DO ODŻELAZIANIA I ODMANGANIANIA WODY

THE RESEARCH ON USABILITY OF FENTON PROCESS IN WASHINGS TREATMENT FROM IRON AND MANGANESE REMOVAL FILTERS

In this paper original grain composition measurement results of washings taken from different water treatment plants in Lower Silesia are presented. The experiment proved that Fenton reaction has a small influence on effectiveness of washings' cleaning from suspension.

1. Wprowadzenie

Jednym ze sposobów oczyszczania wody i ścieków są metody pogłębionego utleniania chemicznego AOP (*Advanced Oxidation Processes*), w których do utleniania związków organicznych i mineralnych wykorzystywane są rodniki hydroksylowe $\text{OH}^\bullet$. Rodniki hydroksylowe są mało selektywne i reagują z większością rozpuszczonych związków organicznych i zredukowanymi związkami nieorganicznymi. Powstają w środowisku wodnym podczas rozkładu ozonu, fotolizy nadtlenu wodoru, reakcji Fentona, a także pod wpływem promieniowania jonizującego [5].

Sprawność utleniania związków organicznych przy użyciu rodników hydroksylowych zależy od obecności jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} w wodzie i ściekach. Jony te wychwytyują rodniki i w ten sposób powstają anionrodniki karboksylowe o niższym potencjale utleniającym od potencjału rodników hydroksylowych.

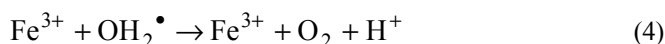
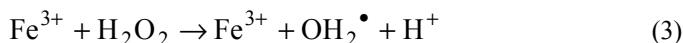
Jedną z metod pogłębionego utleniania chemicznego jest reakcja Fentona. W obecności nadtlenu wodoru i rozpuszczonych jonów żelaza (II) w kwaśnym środowisku dochodzi do katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru do rodnika hydroksylowego i anionu hydroksylowego:



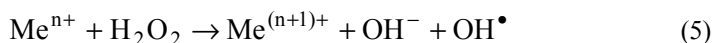
Szybkość reakcji zależy od odczynu, formy katalizatora oraz stosunku stężeń H_2O_2 i Fe^{2+} . Reakcja Fentona najlepiej przebiega, gdy odczyn mieści się w przedziale 2-4 pH, a wagowy stosunek ilości jonów Fe^{2+} do nadtlenu wodoru wynosi 1:5. Przy odczynie mniejszym od 2 pH powstające jony $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ spowalniają proces generowania rodników hydroksylowych, a przy odczynie większym od 4 pH reakcja zachodzi wolniej na skutek tworzenia się kompleksów hydroksyżelazowych [2]. Powstające rodniki hydroksylowe utleniać mogą również jony żelaza (II), zgodnie z reakcją:



Powstające w reakcji Fentona jony Fe^{3+} są powoli regenerowane do jonów Fe^{2+} zgodnie z reakcjami [2]:



Rodniki hydroksylowe mogą też powstawać przy zastosowaniu innych kationów metali Me jako katalizatorów reakcji rozkładu nadtlenu wodoru, a reakcja wygląda bardzo podobnie:



Reakcja Fentona jest wykorzystywana przy oczyszczaniu ścieków poprocesowych, powstających przy syntezie chemikaliów, leków, barwników, ścieków z rafinerii, z produkcji polimerów zawierających fenol lub formaldehyd itp. [5].

Celem podjętych badań było wykazanie, czy można wykorzystać reakcję Fentona do wspomagania procesu oczyszczania popłuczyn powstających na stacjach uzdatniania wód podziemnych.

2. Metodyka badań

Próby popłuczyn pobierano z wybranych stacji uzdatniających wody podziemne na Dolnym Śląsku. Do badań pobrano popłuczyny z SUW w Polkowicach, Godzięcinie, Żórawinie, Oleśnicy, Trzebnicy, Jodłowicach, Kątach Wrocławskich, Obornikach Śląskich i Świątnikach. Probki pobierano w okresie od grudnia 2007 roku do marca 2008 roku podczas płukania filtrów z przewodów odprowadzających popłuczyny oraz z odstojuników popłuczyn.

W próbach oznaczano mętność, żelazo (II), żelazo (III) i mangan. Prowadzono również badania składu granulometrycznego popłuczyn na granulometrze laserowym Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments Ltd. o zakresie pomiarowym identyfikowanych cząstek od 0,02 do 2000 μm [3]. Rozkład wielkości cząstek w tym przyrządzie określany jest na podstawie teorii Mie, opisującej intensywność rozpraszanych promieni monochromatycznego światła lasera pod różnym kątem w stosunku do osi optycznej na cząstkach sferycznych. Intensywność rozpraszanego światła pod różnymi kątami przez zawiesinę polidispersyjną jest mierzona z użyciem wieloelementowych detektorów optycznych. Uzyskane

wyniki intensywności światła rozproszonego pod różnymi kątami są przeliczane na średnice umowne cząstek sferycznych wywołujących ten sam efekt optyczny rozproszenia światła.

W skład polidispersyjnych zawiesin naturalnych wchodzi cząstki o różnych rozmiarach. Układy takie charakteryzuje się średnicami zastępczymi [1]. W oparciu o skład granulometryczny można wyliczyć średnice zastępcze na podstawie: liczby i średnicy (długości) cząstek – $D(1,0)$, liczby cząstek i ich powierzchni – $D(2,0)$, liczby cząstek i ich objętości – $D(3,0)$, objętości i powierzchni cząstek – $D(3,2)$, a także momentów masy lub momentu objętości – $D(4,3)$. Oprogramowanie użytego do badań granulometru laserowego Mastersizer 2000 w sposób automatyczny wylicza wszystkie wymienione średnice zastępcze.

Badania nad wpływem reakcji Fentona na polepszenie efektu oczyszczania popłuczyn, wykonano na próbach pobranych z SUW w Obornikach Śląskich. Badania prowadzono przez okres 7 godzin, po uprzednim obniżeniu odczynu popłuczyn do 3,5 pH. Do popłuczyn dodano nadtlenu wodoru w stosunku 4:1 i 5:1 do zawartości jonów Fe^{2+} oznaczonych w popłuczynach. Po określonym czasie sedimentacji w 100 ml cylindrach Nesslera w zdekan-towanych popłuczynach oznaczano mętność oraz stężenie żelaza (II), żelaza (III) i manganu.

3. Wyniki badań składu popłuczyn

Wyniki badań składu granulometrycznego popłuczyn przedstawione zostały w tabelach 1 i 2. W analizowanych próbach największy udział stanowiły cząstki koloidalne. Średnica zastępcza cząstek $D(1,0)$ dla wszystkich prób była mniejsza od 1 μm .

Tab. 1. Średnie średnice cząstek zawiesin w popłuczynach z różnych stacji uzdatniania wody (SUW)

Tab. 1. Mean diameters of polydispersion suspensions occurring in washings from different water treatment plants

SUW	Data poboru	Średnie średnice cząstek zawiesin w popłuczynach w μm				
		D(1,0)	D(2,0)	D(3,0)	D(3,2)	D(4,3)
Żórawina	16.01.08	0,59	0,79	1,35	3,98	16,46
Oleśnica	19.01.08	0,57	0,73	1,26	3,76	140,89
Polkowice	07.12.07	0,66	0,90	1,61	5,05	26,62
Świątniki	23.01.08	0,57	0,78	1,56	6,22	98,21
Trzebnica	23.01.08	0,86	1,40	2,54	8,34	24,36
Jodłowice	31.01.08	0,96	1,16	1,64	3,26	13,97
Godzięcín	31.01.08	0,54	0,75	1,40	4,78	19,36
Kąty Wr.	22.02.08	0,52	0,72	1,36	4,86	26,84
Oborniki Śl.	28.02.08	0,48	0,63	1,10	3,38	20,05

Tab. 2. Wyniki badań składów granulometrycznych ustalonych na podstawie funkcji zmian objętości cząstek zawiesziny w popłuczynach pobranych z różnych stacji uzdatniania wody

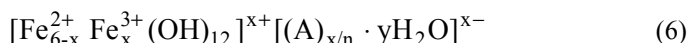
Tab. 2. Grain composition measurement results obtained on the base of granulometric distribution in volume of each fraction for washings taken from different water treatment plants

SUW	Data poboru	Średnica cząstek w μm				
		Minimum	Percentyl 10%	Mediana	Percentyl 90%	Maksimum
Żórawina	16.01.08	0,32	1,72	9,48	37,60	251,79
Oleśnica	19.01.08	0,28	1,51	128,48	339,87	632,46
Polkowice	07.12.07	0,32	2,16	12,09	66,31	316,98
Świątniki	23.01.08	0,28	2,50	23,72	450,63	709,63
Trzebnica	23.01.08	0,40	4,70	13,46	48,16	632,46
Jodłowice	31.01.08	0,45	1,26	6,43	34,05	178,25
Godziewicz	31.01.08	0,28	2,21	12,28	45,14	158,87
Kąty Wr.	22.02.08	0,28	2,26	13,50	59,47	563,68
Oborniki Śl.	28.02.08	0,28	1,34	9,01	49,14	355,56

Dla 6 próbek popłuczyn cząstki o średnicach zastępczych mniejszych od 70 μm , stanowiły 90% objętości wszystkich cząstek zawiesziny w popłuczynach. Jedynie dla SUW Oleśnica i Świątniki stwierdzono zwiększoną liczbę cząstek o średnicach zastępczych większych od 100 μm .

Przy oczyszczaniu popłuczyn pochodzących z płukania filtrów do odżelaziania i odmanganiania wody należy uwzględnić dużą zawartość układów koloidalnych - uwodnionych cząstek zawierających żelazo (II), żelazo (III) i mangan (tabela 3). Stwierdzana wysoka zawartość jonów Fe^{2+} w badanych popłuczynach dowodzi, że w procesie odżelaziania wody istotny wpływ na usuwanie związków żelaza ma proces sorpcji jonów Fe^{2+} na wytrącających się w złożu filtracyjnym układach koloidalnych i zawieszin powstających z jonów Fe^{3+} oraz wytrącających się związków manganu.

Obecne w popłuczynach zawiesziny to głównie kompleksy hydroksyżelazowe o ogólnym wzorze [4]:



gdzie: x przyjmuje wartości od 0,9 do 4,2, A jest anionem o wartościowości n, (najczęściej są to aniony Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , choć znane są również związki z anionami Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_3^{2-} , SeO_4^{2-}) a y oznacza różną ilość cząstek wody przyłączanych do przestrzeni międzywarstwowej.

Wysoka zawartość jonów Fe^{2+} w popłuczynach umożliwia przeprowadzenie reakcji Fentona pod warunkiem zniszczenia kompleksów hydroksyżelazowych utrudniających przebieg reakcji (1). Z tego względu badania nad procesem Fentona prowadzono na popłuczynach z korektą odczynu do 3,5 pH kwasem solnym.

Tab. 3. Skład chemiczny próbek popłuczyn pobranych z różnych stacji uzdatniania wody

Tab. 3. Chemical constitution of washings collected from different water treatment plants

SUW	Data poboru próby	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Mętność
		mg Fe/dm ³	mg Fe/dm ³	mg Mn/dm ³	NTU
Żórawina	16.01.08	200	230	14	795
Oleśnica	19.01.08	15	29	1,5	82,5
Polkowice	07.12.07	20	18	2	50
Świątniki	23.01.08	55	30	4,4	149
Trzebnica	23.01.08	850	650	26	750
Jodłowice	31.01.08	120	130	4,2	545
Godzięcín	31.01.08	95	90	4,2	345
Kąty Wr.	22.02.08	120	100	7,4	455
Oborniki Śl.	28.02.08	90	85	2,6	535

4. Badania nad reakcją Fentona

Wyniki reakcji Fentona przeprowadzonej na popłuczynach pochodzących z SUW w Obornikach Śląskich umieszczono w tabeli 4.

Tab. 4 Skuteczność reakcji Fentona w oczyszczaniu popłuczyn na przykładzie próby z SUW Oborniki Śląskie

Tab. 4 The efficiency of Fenton process in washings' treating for Oborniki Śląskie water treatment plant

Czas trwania reakcji [h]	Oznaczenie	Jednostka	Popłuczyny surowe	Popłuczyny z H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 1:4	Popłuczyny z H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 1:5
1	Fe ²⁺	mg/l	70	35	30
	Fe ³⁺	mg/l	90	40	35
	Mętność	NTU	260	163	155
3	Fe ²⁺	mg/l	40	20	15
	Fe ³⁺	mg/l	40	5	20
	Mętność	NTU	156	86	86,5
7	Fe ²⁺	mg/l	15	15	15
	Fe ³⁺	mg/l	15	5	10
	Mętność	NTU	82	37	35

Korekta odczynu i dodatek wody utlenionej do popłuczyn wpłynął na zmniejszenie mętności popłuczyn po 7. godzinnej sedymencie w porównaniu do wyników sedymencie popłuczyn surowych, lecz nie uzyskano znaczącego przyspieszenia wytrącania się z popłuczyn związków żelaza. Uwzględniając koszty reagentów chemicznych przy zastosowaniu reakcji Fentona i uzyskane efekty technologiczne można stwierdzić, że stosowanie tej technologii w praktyce oczyszczania popłuczyn jest nieuzasadnione.

Traktując popłuczyny jako płynny odpad zawierający jony Fe^{2+} celowe jest jednak prowadzenie dalszych badań nad wykorzystaniem popłuczyn i reakcji Fentona do oczyszczania specyficznych ścieków przemysłowych.

5. Podsumowanie

Skład granulometryczny i chemiczny popłuczyn jest bardzo zróżnicowany i zależy od wielu czynników m. in. technologii uzdatniania wody, częstości płukania filtrów i jakości uzdatnianej wody. W popłuczynach przeważająca ilość cząstek zawiesiny polidispersyjnej to cząstki koloidalne, głównie kompleksy hydroksyżelazowe. Popłuczyny przed wprowadzeniem do odbiornika powinny zostać oczyszczane z zawiesin oraz nadmiernych ilości związków żelaza i manganu. Przeprowadzone wstępne badania nad zastosowaniem reakcji Fentona do zwiększenia sprawności oczyszczania popłuczyn w odstojnikach wykazały niską efektywność technologiczną tego procesu.

Bibliografia

- [1] Allen, T. Particle size measurement. Vol.1 - Powder sampling and particle size measurement. 5th ed. Chapman and Hall Ltd., London 1997
- [2] Flores, Y., Flores, R., Gallegos, A.A. Heterogenous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/ H_2O_2 . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 281, pp. 184-191.
- [3] <http://www.malvern.co.uk/>
- [4] Łomotowski J.: Przyczyny zmian jakości wody w systemach wodociągowych. Badania Systemowe, tom 55. Instytut Badań Systemowych PAN, Warszawa 2007.
- [5] Zaleska, A., Janczarek, M. Nowoczesne procesy utleniania. Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych. Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny Katedra Technologii Chemicznej, Gdańsk 2002.