



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Maciej Żołnierczyk

Dyscyplina: Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

MODUŁOWE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

PRZEMYSŁOWYCH W UKŁADACH ZINTEGROWANYCH

Z WYKORZYSTANIEM ZAAWANSOWANYCH PROCESÓW

FIZYKOCHEMICZNYCH I BIOLOGICZNYCH

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Barbusiński

Opiekun pomocniczy: mgr inż. Jerzy Gil

Gliwice, 2022

Spis treści

1. Wstęp	4
1.1. Zużycie zasobów wodnych na cele gospodarcze.....	6
1.2. Ścieki przemysłowe – charakterystyka.....	7
1.3. Ścieki przemysłowe na terenie Polski.....	12
2. Wybrane metody oczyszczania ścieków przemysłowych	15
2.1. Reakcja pogłębionego utleniania – reakcja Fentona	16
2.1.1. Chemizm reakcji Fentona	18
2.1.2. Czynniki wpływające na przebieg reakcji Fentona	21
2.1.3. Praktyczne zastosowanie reakcji Fentona.....	23
2.2. Azotany(V) jako zanieczyszczenia wód i ścieków	25
2.2.1. Metody usuwania azotanów(V) ze ścieków	26
2.2.2. Mechanizm chemicznej redukcji azotanów	29
2.2.3. Czynniki wpływające na proces chemicznej redukcji azotanów	31
2.3. Jony siarczanowe(VI) – pochodzenie i metody usuwania ze ścieków oraz wód.....	33
2.3.1. Chemizm procesu chemicznego strącania siarczanów(VI).....	35
2.3.2. Czynniki wpływające na proces strącania etryngitu	36
3. Cel i zakres pracy	38
4. Tezy pracy	40
5. Badania wstępne	42
5.1. Materiał badawczy	42
6. Metodyka badań	43
6.1. Modyfikacja reakcji Fentona	43
6.1.1. Wybrana metoda badawcza.....	43
6.1.2. Metodyka badań analitycznych	44
6.1.3. Metodyka badań technologicznych – wydzielanie nadtlenu wodoru	45
6.1.4. Metodyka badań technologicznych – modyfikacja reakcji Fentona	46
6.2. Chemiczna redukcja azotanów	49
6.2.1. Wybrana metoda badawcza.....	49
6.2.2. Metodyka badań analitycznych	50
6.2.3. Metodyka badań technologicznych – chemiczna redukcja azotanów(V)	51
6.3. Chemiczne strącanie siarczanów	54
6.3.1. Wybrana metoda badawcza.....	54
6.3.2. Metodyka badań analitycznych	54
6.3.3. Metodyka badań technologicznych–chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI).....	55
7. Wyniki i omówienie badań alterantycznych źródeł nadtlenu wodoru	57
7.1. Wydzielanie nadtlenu wodoru	57

7.1.1.	Nadwęglan sodu	57
7.1.2.	Mononadsiarczan potasu	62
7.1.3.	Pertlenon	65
8.	Wyniki i omówienie badań wstępnych.....	68
8.1.	Modyfikacja reakcji Fentona	68
8.1.1.	Wyznaczenie najkorzystniejszej dawki H ₂ O ₂	68
8.1.2.	Wyznaczenie najkorzystniejszego stosunku Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	70
8.1.3.	Wyznaczenie najkorzystniejszej wartości pH reakcji.....	71
8.1.4.	Wyznaczenie najkorzystniejszego czasu trwania procesu	73
8.1.5.	Określenie efektywność procesu z zastosowaniem innych źródeł nadtlenu wodoru.....	74
8.1.6.	Określenie efektywności dla ścieków syntetycznych o zmienionym składzie	76
8.1.7.	Podsumowanie badań i wnioski.....	79
8.2.	Chemiczna redukcja azotanów	82
8.2.1.	Założenia wstępne	82
8.2.2.	Wyznaczenie najkorzystniejszego pH reakcji	83
8.2.3.	Wyznaczenie najkorzystniejszego czasu prowadzenia reakcji.....	84
8.2.4.	Wpływ dawki mocznika na efektywność procesu.....	86
8.2.5.	Określenie efektywności procesu dla różnych stężeń zanieczyszczeń	87
8.2.6.	Podsumowanie badań i wnioski.....	89
8.3.	Chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI)	92
8.3.1.	Założenia wstępne	92
8.3.2.	Wyznaczenie najkorzystniejszej czasu reakcji.....	93
8.3.3.	Wyznaczenie najkorzystniejszej wartości pH w czasie prowadzenia procesu.....	94
8.3.4.	Ustalenie najkorzystniejszej dawki reagentów	96
8.3.5.	Badania weryfikacyjne – różne stężenia zanieczyszczenia.....	97
8.3.6.	Podsumowanie badań i wnioski.....	99
9.	Połączenie procesów w układzie zintegrowanym	101
10.	Badania weryfikacyjne zintegrowanego układu oczyszczania	105
11.	Podsumowanie badań w układzie zintegrowanym i wnioski.....	109
12.	Badania właściwe (z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych)	111
12.1.	Materiał badawczy.....	111
12.2.	Metodyka badań analitycznych oraz technologicznych	113
12.3.	Wyniki i omówienie badań właściwych (na ściekach rzeczywistych).....	115
12.3.1.	Ścieki z kanału poflotacyjnego	115
12.3.2.	Ścieki z kanału zbiorczego.....	118
12.4.	Podsumowanie i wnioski badań z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych	121
13.	Wstępne wytyczne technologiczne dla zintegrowanego układu oczyszczania ścieków przemysłowych.....	123
13.1.	Opis procesu w zintegrowanym układzie oczyszczania.....	123

13.2.	Wytyczne technologiczne dla poszczególnych modułów	125
14.	Podsumowanie całościowe wyników badań.....	131
	Bibliografia	137
	Spis zawartości	143

1. Wstęp

Kształtowanie środowiska przez człowieka jest podstawowym i nieodłącznym elementem związanym z rozwojem cywilizacyjnym. Umiejętne korzystanie z zasobów naturalnych przez ludzi pozwoliło na światową ekspansję, zagospodarowanie nowych terenów, rozwój rolnictwa oraz w późniejszym czasie produkcję dóbr materialnych. Niemniej jednak, w konsekwencji rewolucji przemysłowej zapoczątkowanej w XVIII. wieku, wykorzystanie zasobów naturalnych uległo gwałtownemu zwiększeniu, nieproporcjonalnie do społecznej świadomości ekologicznej. W konsekwencji braku odpowiedniego prawodawstwa oraz norm regulacyjnych emisja szkodliwych substancji była ograniczona jedynie zdolnością produkcyjną zakładów przemysłowych. Do atmosfery, gleby oraz wód powierzchniowych wprowadzano szkodliwe produkty uboczne procesów wytwórczych, niejednokrotnie będące (według obecnej klasyfikacji) niebezpiecznymi substancjami chemicznymi, które powodowały nieodwracalne zmiany w środowisku naturalnym.

Ze względu na fakt, że wody podziemne oraz powierzchniowe stanowią fundamentalne elementy środowiska, o kluczowym znaczeniu zarówno dla warunków bytowych ludzkości, jak i rozwoju gospodarczego, obecnie znaczną uwagę poświęca się właśnie kwestiom gospodarki wodno-ściekowej zarówno na poziomie krajowym, jak i światowym. Problem właściwego zarządzania gospodarką wodną stanowią nie tylko malejące zasoby wody słodkiej, których wykorzystanie jest większe niż zdolności odnowy, lecz również pogarszająca się jakość w stopniu, który uniemożliwia przeprowadzenie naturalnych procesów samooczyszczenia [1].

W przypadku Polski, kwestia harmonijnego oraz prawidłowego gospodarowania zasobami wodnymi jest szczególnie istotna, gdyż posiadane zasoby klasyfikowane są jako ubogie. Przeciętne zasoby wód w Polsce wynoszą ok. 60 mld m³, a w porach suchych ten poziom może spaść nawet poniżej 40 mld m³ [1]. Wielkość tę najlepiej zestawić z analogicznymi danymi z innych państw europejskich. Niemcy, czyli państwo o porównywalnej powierzchni terytorialnej, posiada około 3 razy większe zasoby wodne. Natomiast obecnością największych zasobów wodnych w Unii Europejskiej charakteryzuje się obszar Francji a ich wielkość wynosi aż 206 mld m³.

Zasoby wodne w Polsce cechuje również znaczna zmienność geograficzna oraz czasowa, czego konsekwencją jest występowanie periodycznych okresów nadmiaru i deficytu wód powierzchniowych (rzecznych). Jednocześnie, w niedostatecznym stopniu wdrażane są programy oraz projekty, których nadrzędnym celem jest zwiększenie retencji wód. Zgodnie z danymi statystycznymi [1] łączna pojemność zbiorników retencyjnych w Polsce wynosi zaledwie 6% objętości odpływu wód z terytorium kraju w ujęciu rocznym.

Kwestię wielkości zasobów należy rozpatrywać łącznie z jakością wód. Na zanieczyszczenia, wskutek zwiększającej się produkcji zakładów przemysłowych, rozwoju aglomeracji miejskich oraz intensyfikacji rolnictwa, narażone są przede wszystkim wody powierzchniowe, które stanowią prawie 80% źródeł poboru wody na potrzeby gospodarki narodowej i ludności w Polsce. Bezpośrednie niebezpieczeństwo stanowią zrzuty do wód powierzchniowych, nieoczyszczonych lub oczyszczonych w niedostatecznym stopniu ścieków przemysłowych oraz komunalnych. Należy w tym miejscu zauważyć, że gospodarka naszego kraju opiera się na przemysłach, które potencjalnie (i faktycznie) stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego [2], w tym można wyróżnić między innymi: przemysł wydobywczy oraz energetykę konwencjonalną, przemysł petrochemiczny i papierniczy oraz przemysł chemiczny i farmaceutyczny.

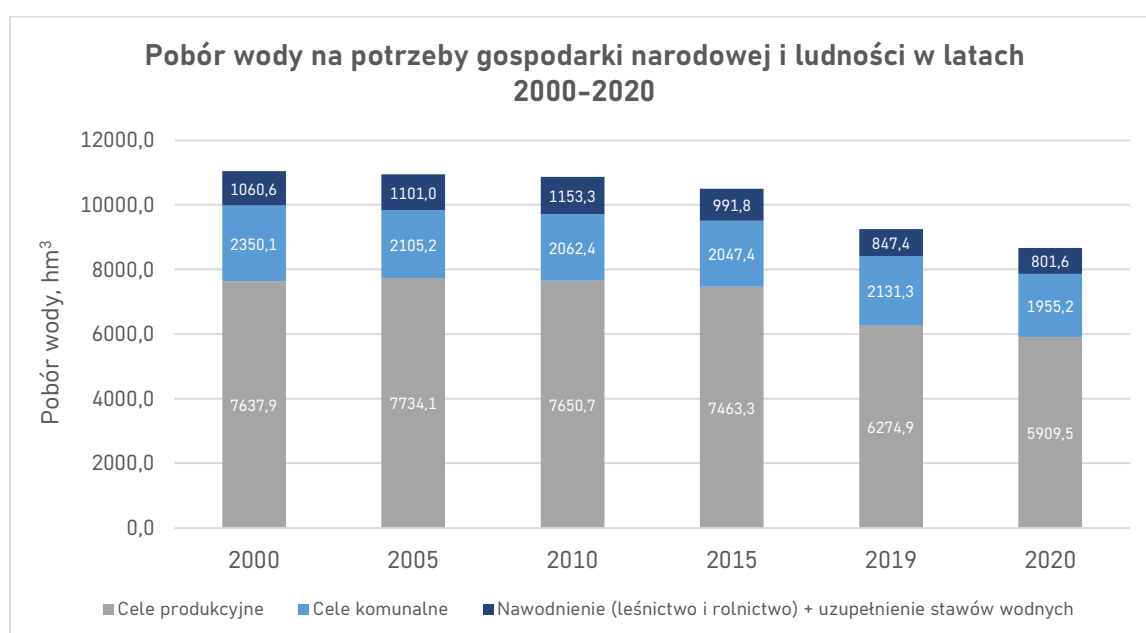
Pomimo znaczącego postępu, jaki można zaobserwować w ostatnich dwóch dekadach, w zakresie ochrony zasobów wodnych, poprzez ograniczenie wprowadzanych ładunków zanieczyszczeń oraz ilości ścieków do środowiska, konieczne jest opracowywanie oraz wdrażanie nowych, efektywnych procesów oczyszczania ścieków. Kwestia ta jest fundamentalna przede wszystkim dla ścieków z procesów przemysłowych, których unieszkodliwienie powszechnie stosowanymi w komunalnych oczyszczalniach ścieków metodami biologicznymi nie jest możliwe, ze względu na duży poziom toksyczności lub znaczne ładunki substancji zanieczyszczających.

1.1. Zużycie zasobów wodnych na cele gospodarcze

Wykorzystanie zasobów wodnych przede wszystkim związane jest z podstawowym przeznaczeniem, czyli uzdatnianiem i dystrybucją wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Jednakże, pomimo niewątpliwie kluczowego znaczenia tej funkcji, należy zwrócić uwagę, że w Polsce zgodnie z danymi statystycznymi rozkład wielkości poboru wody w poszczególnych sektorach gospodarki na przestrzeni ostatnich 20 lat nie uległ istotnym zmianom i proporcje wykorzystania wody kształtowały się następująco [1]:

- 68% poboru wody na potrzeby przemysłowe
- 23% poboru wody na potrzeby gospodarki komunalnej
- 9% poboru na potrzeby napętniania i uzupełniania stawów rybnych

Na wykresie 1 przedstawiony został rozkład wielkości poboru wody na potrzeby gospodarki narodowej i ludności na przestrzeni ostatnich 20 lat. Na jego podstawie można zaobserwować trend zmniejszającego się użycia zasobów wodnych w Polsce – sumaryczny pobór obecnie uległ zmniejszeniu aż o ponad 20% w porównaniu do 2000 roku. Niemniej jednak, wyraźnie zauważalna jest znaczna przewaga ilości pobieranej ze środowiska wody przeznaczonej na cele przemysłowe – w 2020 roku ilość ta wyniosła prawie 6000 hm³.



Wykres 1. Pobór wody na potrzeby gospodarki narodowej i ludności w latach 2000-2020, [1]

Istotną kwestią różnicującą wielkość rozbiorów wody na cele produkcyjne oraz komunalne jest pochodzenie wody. Do eksploatacji sieci wodociągowej wykorzystywane są głównie źródła podziemne (około 78% poboru [1]), w których woda charakteryzuje się lepszą jakością pod względem parametrów fizykochemicznych, mniejszym stopniem zanieczyszczenia (w szczególności materią organiczną) oraz możliwością uzdatnienia za pomocą układów technologicznych o nieskomplikowanej strukturze. Czynniki te wpływają również bezpośrednio na koszty produkcji wody do spożycia przez ludzi i ostateczną cenę sprzedaży, która musi być jednocześnie umiejscowiona w panujących realiach gospodarczych, jak również akceptowalna przez konsumentów. W przypadku przeznaczenia przemysłowego, woda pobierana jest w 96% [1] ze źródeł powierzchniowych, charakteryzujących się znaczną zmiennością jakościową zarówno w zależności od położenia geograficznego (zlewni), jak również pory roku. Z tego względu do obróbki wody, której wymagana efektywność jest ściśle zależna od sektora przemysłowego, zazwyczaj stosowane są układy technologiczne o znacznym stopniu skomplikowania, które oprócz konwencjonalnych procesów (tj. koagulacja, dekarbonizacja, filtracja) zawierają także nowoczesne wysokosprawne metody (tj. wymiana jonowa, filtracja membranowa).

1.2. Ścieki przemysłowe – charakterystyka

Pobrane, zużyte i zanieczyszczone zasoby wodne są emitowane do środowiska w postaci ścieków. Zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne (Dz. U. 2017 poz. 1566 wraz z późniejszymi zmianami) wyróżnić można dwa podstawowe rodzaje ścieków w zależności od ich pochodzenia [3]:

- Ścieki komunalne – ścieki bytowe lub mieszanina ścieków bytowych ze ściekami przemysłowymi albo wodami opadowymi lub roztopowymi, odprowadzane urządzeniami służącymi do realizacji zadań własnych gminy w zakresie kanalizacji i oczyszczania ścieków komunalnych
- Ścieki przemysłowe – ścieki niebędące ściekami bytowymi albo wodami opadowymi lub roztopowymi, powstałe w związku z prowadzoną działalnością handlową, przemysłową, składową, transportową lub

usługową, a także będące mieszaniną ze ściekami innego podmiotu, odprowadzane urządzeniami kanalizacyjnymi tego zakładu

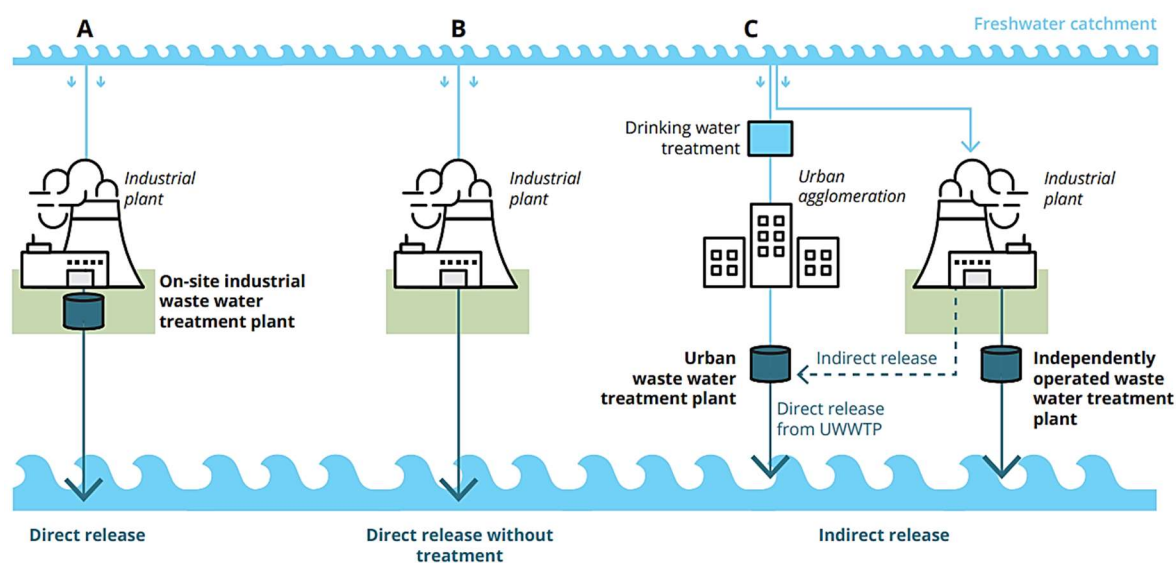
Ścieki komunalne, w tym przede wszystkim bytowe, charakteryzują się przede wszystkim znaczną zawartością zanieczyszczeń organicznych, które można oznaczyć za pomocą wskaźników takich jak ogólny węgiel organiczny (OWO), biochemiczne zapotrzebowanie tlenowe (BZT) czy chemiczne zapotrzebowanie tlenowe (ChZT). Ponadto, ścieki te zawierają związki azotu i fosforu (większość będąca częścią materii organicznej) oraz zdysocjowane sole (przeważnie chlorki) [4]. Wartość stężenia poszczególnych związków zanieczyszczających może różnić się od siebie np. w zależności od wielkości aglomeracji (def. według [3]), jednakże całościowo tę grupę ścieków można uznać za mocno ujednoliconą pod względem charakterystyki fizykochemicznej.

Ścieki przemysłowe nie stanowią jednorodnej grupy, która mogłaby zostać prosto opisana, ponieważ każdy rodzaj działalności produkcyjnej i usługowej wiąże się z emisją różnego typu zanieczyszczeń. W niektórych przypadkach ścieki te mogą być zbliżone pod względem składu do ścieków bytowych, ale przeważnie zarówno wielkość stężenia substancji zanieczyszczających, jak i ich rodzaj są znacząco inne. W uproszczeniu mogą być one sklasyfikowane w czterech grupach [4]:

- substancje nieorganiczne (np. jony chlorkowe, jony cyjankowe, jony fluorkowe)
- chlorowane substancje organiczne (np. dichlorometan, dioksyne i furany, halogenowe związki organiczne)
- inne substancje organiczne pochodzenia antropogenicznego (np. benzen, naftalen, fenole)
- metale ciężkie (arsen, kadm, chrom)

Niektóre strumienie ścieków przemysłowych mogą być kierowane i oczyszczane w komunalnych oczyszczalniach ścieków – odnosi się to do ścieków biodegradowalnych i nie wykazujących toksyczności względem mikroorganizmów osadu czynnego. W takim wypadku wyszczególniamy emisję pośrednią do środowiska. W przypadku gdy zużyte wody przemysłowe zawierają specyficzne substancje lub wielkości stężeń zanieczyszczeń, uniemożliwiających ich

skierowanie do komunalnych oczyszczalni, konieczna jest ich obróbka z zastosowaniem swoistych metod ukierunkowanych na dany czynnik zanieczyszczający w zakładowych oczyszczalniach lub podczyszczalniach ścieków. Zrzut ścieków oczyszczonych w takich instalacjach do odbiornika określa się jako emisję bezpośrednią – rysunek 1. Z takim rodzajem emisji również związane jest bezpośrednie odprowadzenie do zlewni wód/ścieków z zakładów przemysłowych, które spełniają wyznaczone normy prawne.



Rysunek 1. Uproszczone przedstawienie emisji pośredniej i bezpośredniej ścieków z zakładów przemysłowych, [4]

Jeżeli ścieki przemysłowe zawierają potencjalnie szkodliwe substancje, których emisja nie jest odpowiednio regulowana, mogą stanowić bezpośrednie zagrożenie dla środowiska naturalnego i stabilności biologicznej rzek lub linii brzegowych [5].

W celu zminimalizowania zagrożenia nadmiernej emisji zanieczyszczeń do odbiorników wodnych konieczne jest stosowanie odpowiednich metod oczyszczania ścieków przemysłowych dobranych na podstawie rodzaju działalności zakładu odpowiedzialnego za rzut ścieków oraz przede wszystkim analizy składu chemicznego z wyszczególnieniem substancji stanowiących największe zagrożenie. Poniżej wyszczególnione zostały niektóre typy ścieków przemysłowych wraz z ich charakterystyką oraz metodami oczyszczania (na podstawie [4]):

- Ścieki przemysłowe o minimalnym zanieczyszczeniu:
 - Charakterystyka: ścieki niezawierające żadnych zanieczyszczeń, które są uznawane za szkodliwe dla upraw rolnych. Niektóre substancje biogenne (tj. związki azotu, fosforu czy potasu) mogą być obecne w ograniczonych ilościach, korzystnych dla rozwoju roślin. Poziom biocydów lub substancji toksycznych powinien być niewielki
 - Główne zanieczyszczenia: wiązki azotu i fosforu
 - Metody oczyszczania: oczyszczanie mechaniczne oraz biologiczne
 - Przykładowy rodzaj przemysłu: produkcja żywności
- Ścieki przemysłowe o parametrach zbliżonych do ścieków bytowych:
 - Charakterystyka: ścieki zawierające głównie zanieczyszczenia organiczne, o parametrach zbliżonych do ścieków bytowych
 - Główne zanieczyszczenia: biodegradowalne związki organiczne
 - Metody oczyszczania: oczyszczanie mechaniczne oraz biologiczne
 - Przykładowy rodzaj przemysłu: produkcja żywności
- Ścieki przemysłowe o małym natężeniu przepływu zawierające specyficzne zanieczyszczenia:
 - Charakterystyka: ścieki zawierające specyficzne zanieczyszczenie zazwyczaj niewystępujące w ściekach bytowych. Ze względu na niewielkie przepływy po wymieszaniu ze ściekami bytowymi mogą być kierowane jako ścieki komunalne do miejskich oczyszczalni.
 - Główne zanieczyszczenia: specyficzne substancje zanieczyszczające tj. pestycydy, związki hormonalne, nanoplastiki, związki endokrynnie czynne
 - Metody oczyszczania: po rozcieńczeniu ze ściekami bytowymi konieczne jest zastosowanie oczyszczania mechanicznego oraz biologiczne. Zalecane jest zwiększenie częstotliwości monitorowania jakości ścieków oczyszczonych oraz stosowanie zbiorników buforowych.
 - Przykładowy rodzaj przemysłu: przemysł chemiczny, przemysł farmakologiczny
 -

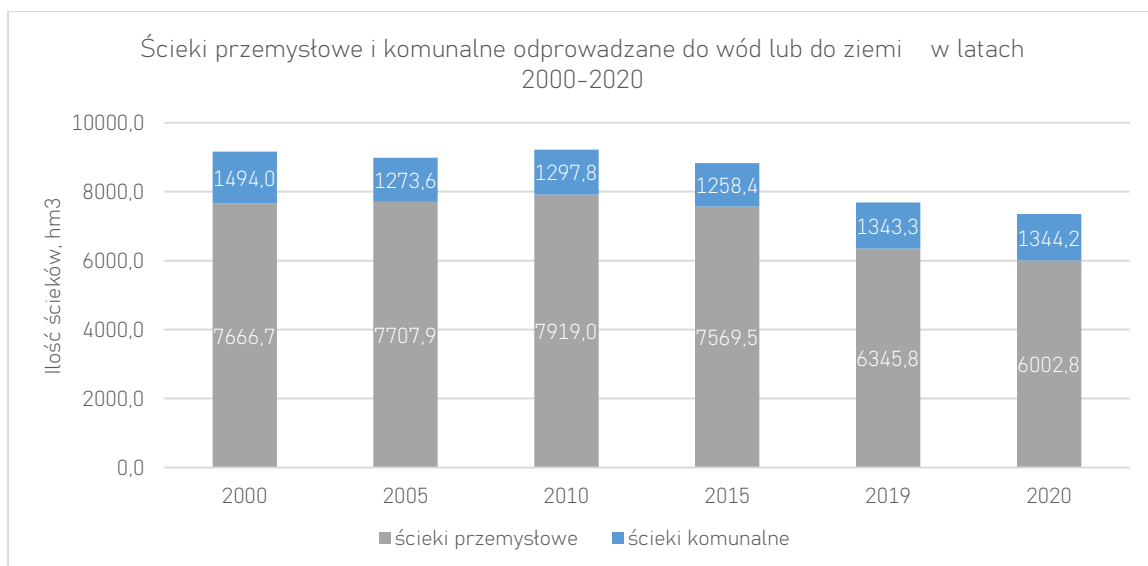
- Ścieki przemysłowe zawierające metale:
 - Charakterystyka: Ścieki pochodzące głównie z procesów obróbki metali, hut żelaza i stali lub dziedzin przemysłu wykorzystujących metale i metaloidy
 - Główne zanieczyszczenia: metale (głównie w formie jonowej)
 - Metody oczyszczanie: koagulacja, elektrokoagulacja, flotacja, chemiczne strącanie, sedymentacja, mikrofiltracja membranowa
 - Przykładowy rodzaj przemysłu: przemysł metalurgiczny oraz wydobywczy
- Ścieki przemysłowe wymagające korekty wartości pH:
 - Charakterystyka: Ścieki wykazujące skrajne wartości pH (kwaśne lub alkaliczne)
 - Główne zanieczyszczenia: roztwory kwasów lub wodorotlenków
 - Metody oczyszczania: wstępna neutralizacja w celu ograniczenia właściwości korozyjnych w stosunku do infrastruktury oraz szkodliwości względem biomasy osadu czynnego (w przypadku oczyszczania biologicznego)
 - Przykładowy rodzaj przemysłu: przemysł chemiczny oraz przemysł surowców mineralnych
- Ścieki zawierające trwałe zanieczyszczenia organiczne (ang. Persistent organic pollutants):
 - Charakterystyka: ścieki przemysłowe zawierające trudno degradowalne zanieczyszczenia organiczne, takie jak trwałe (ksenobiotyczne) węglowodory oraz bioakumulacyjne toksyczne substancje pochodzenia organicznego
 - Główne zanieczyszczenia: trwałe zanieczyszczenia organiczne
 - Metody oczyszczania: konieczność zastosowania specjalistycznych oraz złożonych układów uzdatniania z zastosowaniem procesów utleniania (np. ozonowanie) lub pogłębionego utleniania (ang. Advanced oxidation processes)
 - Przykładowy rodzaj przemysłu: przemysł tekstylny, przemysł chemiczny

- Ścieki zawierające dotychczas nie oznaczane zanieczyszczenia:
 - Charakterystyka: ścieki przemysłowe zawierające nowe zanieczyszczenia lub właściwości, które nie są obecnie w większości monitorowane z powodu dużych kosztów wykonania oznaczeń, skomplikowaną procedurą analityczną lub brakiem zobligowania do wykonywania pomiarów w prawodawstwie krajowym
 - Główne zanieczyszczenia: nowe związki oraz parametry, które pojawiają się w ściekach, np. antybiotyki, związki hormonalne, mikroplastik
 - Metody oczyszczania: zaawansowane i wysokosprawne metody – pogłębione utlenianie (ang. Advanced oxidation processes), metody membranowe
 - Przykładowy rodzaj przemysłu: przemysł farmaceutyczny

Na podstawie wskazanych informacji można stwierdzić, że ścieki przemysłowe mogą znacząco się różnić pod względem występujących zanieczyszczeń, jak również rekomendowanych technik oczyszczania. Niemniej jednak, z uwagi na to, że w coraz liczniejszych przypadkach naturalne ekosystemy nie są w stanie skutecznie neutralizować specyficznych zanieczyszczeń, co grozi ich akumulacją i wystąpieniem nieodwracalnych zmian w przyrodzie, jedynym sposobem powstrzymania tych tendencji jest usunięcie trudno lub niedegradowanych biologicznie zanieczyszczeń przez ich rozkład prowadzący nawet do całkowitej mineralizacji [2], lub też przekształcenie do formy umożliwiającej skuteczne usunięcie np. w postaci osadów lub neutralnych gazów.

1.3. Ścieki przemysłowe na terenie Polski

Dane statystyczne opublikowane przez Główny Urząd Statystyczny [1] wskazują, że w 2020 roku w Polsce całkowita ilość odprowadzonych ścieków wynosiła 7347 hm³, z czego ponad 80% stanowiły ścieki przemysłowe. Analogicznie do zużycia zasobów wodnych, również w przypadku ilości generowanych ścieków można stwierdzić trend spadkowy od 2010 roku, jednakże dotyczy to wyłącznie ścieków przemysłowych (Wykres 2).

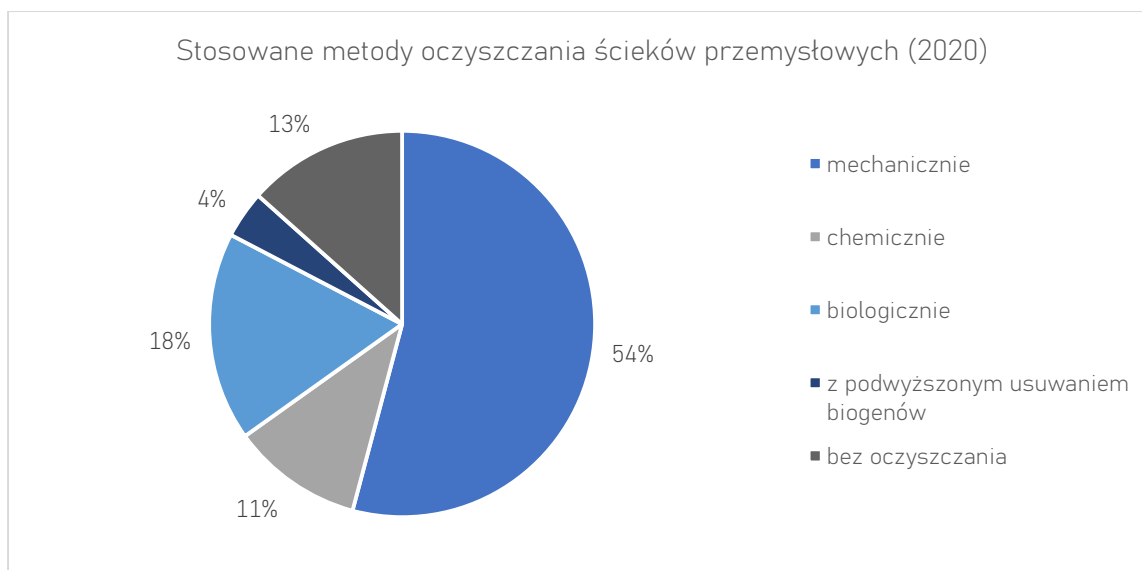


Wykres 2. Ilość ścieków przemysłowych i komunalnych odprowadzanych do wód lub do ziemi w latach 2000-2020, [1]

Sumarycznie w okresie ostatnich 20 lat ilość ścieków przemysłowych i komunalnych wymagających oczyszczenia zmniejszyła się o około 12% (z 2501,5 hm³ do 2195,1 hm³), natomiast ilość ścieków nieoczyszczonych zmniejszyła się o 59% (z 301,3 hm³ do 124 hm³), przy jednoczesnym zmniejszeniu o 37% udziału ścieków oczyszczanych mechanicznie i ponad dwukrotnym zwiększeniu ilości ścieków oczyszczanych z podwyższonym usuwaniem biogenów [1].

Biorąc pod uwagę jedynie ścieki przemysłowe generowane z zakładów znajdujących się na terenie Polski w 2020 roku, należy zwrócić szczególną uwagę, że ponad 85% z nich stanowią wody chłodnicze (około 5150 hm³), a jedynie około 850 hm³ wymaga oczyszczenia.

Na wykresie nr 3 przedstawiona została struktura procentowa udziału poszczególnych typów oczyszczania ścieków przemysłowych. Ponad połowę stanowią strumienie, w których zanieczyszczenia są oddzielane jedynie mechanicznie, czyli z wykorzystaniem piaskowników, osadników oraz sit/filtrów. Oczyszczanie biologiczne oraz biologiczne z podwyższonym usuwaniem biogenów było stosowane dla 22% generowanych ścieków przemysłowych, natomiast specjalistyczne metody w oparciu o procesy chemiczne dla 11%. Jednakże należy zwrócić uwagę na fakt, że aż 13% emitowanych zanieczyszczonych wód wymagających uzdatnienia jest odprowadzane bez jakiegokolwiek obróbki do środowiska.



Wykres 3. Stosowane metody oczyszczania ścieków przemysłowych w roku 2020, [1]

Dane zawarte w tabeli 1 wskazują, że największa ilość ścieków w 2020 roku była związana z procesami wytwarzania i zaopatrywania w energię elektryczną, gaz, parę wodną i gorącą wodę. Niemniej jednak, przeważającą większość stanowią w tym przypadku wody chłodnicze. Największa emisja ścieków wymagających oczyszczania została wskazana dla przetwórstwa przemysłowego (w tym przemysłu chemicznego) oraz górnictwa i wydobywania surowców. Dla wskazanych dziedzin sumaryczna ilość odprowadzanych ścieków wynosiła odpowiednio 421,6 hm³ oraz 287,6 hm³, co stanowi 50% oraz 34% sumarycznej objętości ścieków przemysłowych.

Tabela 1. Ścieki przemysłowe według polskiej klasyfikacji działalności w 2020 roku, [1]

Wyszczególnienie	Ścieki odprowadzone	W tym ścieki wymagające oczyszczania odprowadzane bezpośrednio do wód lub do ziemi		
		razem	oczyszczone	nieoczyszczone
w hektometrach sześciennych				
Ogółem	6098,1	851,0	737,0	114,2
Górnictwo i wydobywanie	290,2	287,6	210,3	77,3
Przetwórstwo przemysłowe	694,9	421,6	395,9	25,7
Wytwarzanie i zaopatrywanie w energię elektryczną, gaz, parę wodną, gorącą wodę	5027,7	72,7	62,5	10,2
Dostawa wody; gospodarowanie ściekami i odpadami, rekultywacja	60,6	60,3	60,3	0,0
Handel; naprawa pojazdów samochodowych	1,2	0,7	0,7	0,0
Opieka zdrowotna i pomoc społeczna	8,8	1,0	1,0	0,0
Pozostałe sekcje	14,7	7,1	6,3	1,0

2. Wybrane metody oczyszczania ścieków przemysłowych

Ścieki przemysłowe stanowią grupę, która charakteryzuje się znacznym zróżnicowaniem substancji zanieczyszczających zarówno jakościowym, jak i ilościowym. W celu skutecznego oczyszczenia i spełnienia wymagań prawnych lub normatywnych, konieczne jest zastosowanie wysokosprawnych procesów technologicznych, bardzo często dedykowanych usunięciu specyficznych związków chemicznych [6].

W przypadku ścieków bytowych możliwe jest wskazanie charakterystycznych, przeciętnych wartości wskaźników zanieczyszczeń, które są podstawą do projektowania komunalnych oczyszczalni. Oczywiście w zależności od wielkości aglomeracji, stopnia rozwoju społeczeństwa, czy położenia geograficznego, mogą występować pewne różnice, jednakże generalnie za główne zanieczyszczenia (wskaźniki zanieczyszczeń) uznaje się [7]:

- Zawiesiny (parametr: zawiesiny ogólne, zawiesiny opadające)
- Substancje pochodzenia organicznego (parametr: BZT₅)
- Substancje pochodzenia organicznego i nieorganicznego ulegające utlenieniu chemicznemu (parametr: ChZT)
- Związki azotu (parametr: azot ogólny)
- Związki fosforu (parametr: fosfor ogólny)

Z tego względu, w celu usunięcia wskazanych zanieczyszczeń, stosuje się najczęściej metody bazujące na procesach biologicznych z wykorzystaniem mikroorganizmów osadu czynnego w warunkach tlenowych lub beztlenowych. Zintegrowane układy wyposażone w komory o różnym stopniu natlenienia oraz wyspecjalizowanych szczepach mikroorganizmów pozwalają na usunięcie zarówno substancji organicznych, jak i biogennych związków azotu oraz fosforu [7].

W ściekach przemysłowych duże ładunki zanieczyszczeń organicznych, obecność substancji ropopochodnych i toksycznych, czy też metali ciężkich wymusza w większości przypadków zastosowanie procesów wstępnego podczyszczania, które umożliwiają bezpieczne skierowanie ścieków do reaktorów biologicznych (bez ryzyka negatywnego wpływu na funkcjonalność osadu czynnego). Metody te często

bazują na procesach chemicznych, których spektrum działania może być zarówno nieselektywne, jak i nakierowane na konkretny rodzaj zanieczyszczeń.

Po wykonanym przeglądzie literaturowym, a także biorąc pod uwagę doświadczenie własne, zdecydowano zwrócić szczególną uwagę na innowacyjne, wysokosprawne procesy mające na celu usunięcie następujących zanieczyszczeń występujących w ściekach przemysłowych:

- Substancje pochodzenia organicznego lub nieorganicznego ulegające procesowi utleniania – metoda pogłębionego utleniania (modyfikacja odczynnika Fentona)
- Jony azotanowe(V) / azotany – chemiczna redukcja azotanów do azotu gazowego
- Jony siarczanowe(VI) / siarczany – chemiczny proces strącania w postaci etryngitu

2.1. Reakcja pogłębionego utleniania – reakcja Fentona

Reakcja chemiczna zachodząca pomiędzy jonami żelaza dwuwartościowego oraz nadtlenu wodoru, cechująca się znacznym potencjałem oksydacyjnym, została pierwszy raz opisana w literaturze naukowej w 1876 roku przez angielskiego chemika Henry'ego John'a Fentona. Doniesienie pt. „On a new reaction of tartaric acid” dotyczyło powstawania fioletowego zabarwienia po dodaniu nadmiaru zasady do roztworu zawierającego kwas winowy $[H_2C(OH)COOH]$, siarczan lub chlorek żelazawy i nadtlenek wodoru [8], [9]. Równocześnie roztwór pozostawał bezbarwny w obecności innych kwasów organicznych (cytrynowy, szczawiowy, octowy), z tego względu oryginalnie badacz zaproponował, aby przebieg reakcji traktować jako test do wykrywania kwasu winowego. Niemniej jednak dopiero w 1894 roku Fenton ustalił i opublikował wzór empiryczny substancji redukującej, która odpowiadała za fioletowe zabarwienie w obecności jonów żelaza(II) [9]. Artykuł ten uznawany jest za pierwszy, kompletny opis reakcji i na cześć angielskiego naukowca nazwaną ją chemizmem Fentona lub alternatywnie reakcją/procesem Fentona, natomiast samą mieszaniną jonów żelaza(II) oraz nadtlenu wodoru – odczynnikiem Fentona.

Pomimo, że reakcja Fentona znana jest nauce od ponad 100 lat, to nie była ona wykorzystywana w technologii wody i ścieków aż do późnych lat sześćdziesiątych [10]. Po tym czasie, głównie ze względu na światowy wzrost gospodarczy oraz rozwój przemysłu generującego ścieki o znacznych ładunkach zanieczyszczeń, wykonano wiele badań, w których naukowcy jednoznacznie wskazali, że proces Fentona może znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu różnorodnych ścieków przemysłowych, które zawierają między innymi: aminy aromatyczne, pestycydy, substancje powierzchniowo czynne, barwniki, substancje podatne na utlenianie (zbiorniczo oznaczane wskaźnikiem ChZT), fenole, nitrobenzen, czy pochodne farmaceutyków.

Głównymi zaletami reakcji Fentona, jako procesu oczyszczania ścieków przemysłowych w skali technicznej są między innymi [11]:

- Łatwość we wdrożeniu w skali technicznej (możliwość pracy zarówno w układach przepływowych, jak i porcjowych)
- Dobra dostępność na rynkach światowych niezbędnych odczynników chemicznych,
- Proces przyjazny środowisku naturalnemu (brak wykorzystywania lub emisji szkodliwych substancji/produktów)
- Nieselektywność w procesie utleniania substancji organicznych
- Wykazana efektywność w stosunku do znacznego spektrum zanieczyszczeń
- Możliwość stosowania jako proces obróbki wstępnej przed procesami biologicznego oczyszczania lub jako ostatni etap doczyszczania ścieków
- Powstające osady nie są toksyczne i mogą być bezpiecznie utylizowane.

Natomiast jako główne wady można wymienić [11]:

- Znaczną ilość powstających osadów
- Trudność w magazynowaniu nadtlenu wodoru (jako substancji niebezpiecznej, której warunki magazynowania oraz transportowania są regulowane przepisami prawa)
- Brak możliwości ustalenia standardowej dawki referencyjnej (podstawowej) i związana z tym konieczność każdorazowego doboru optymalnych dawek reagentów w toku badań laboratoryjnych.

2.1.1. Chemizm reakcji Fentona

Pomimo, że reakcja chemiczna zachodząca pomiędzy jonami żelaza(II) oraz nadtlakiem wodoru została opisana przez Fentona ponad sto lat temu, do dziś badania nie wskazały jednoznacznie mechanizmu tego procesu. Obecnie za najbardziej prawdopodobne uznawane są dwie teorie:

- Teoria reakcji rodnikowej uwzględniająca powstawanie rodników hydroksylowych o znacznym potencjale oksydacyjnym
- Teoria reakcji nierodnikowej, w której funkcję związku o właściwościach utleniających pełnią jony żelaza na wyższym stopniu tlenienia, w szczególności jon ferrylowy.

Pierwsza teoria, uwzględniająca tworzenie rodników hydroksylowych w wyniku reakcji Fentona, została częściowo wyjaśniona badaniami prowadzonymi przez Habera i Willstatterna z 1931 roku, Habera i Weissa z 1932 roku, Bacendale'a, Evansa i Parke'ego z 1946 roku oraz Barb'ego z 1951 roku [10].

Pierwotna koncepcja powstawania rodników hydroksylowych, odpowiedzialnych za proces oksydacji substancji organicznych, zakładała jedynie reakcję pomiędzy rodnikiem wodoronadtlenkowym (OH_2^\bullet) oraz nadtlakiem wodoru bez udziału jonów metali:



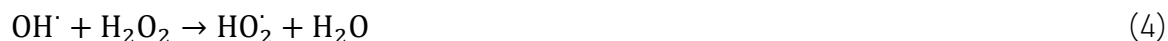
Zazwyczaj równanie to podawane jest w postaci uwzględniającej fakt, że w fizjologicznym zakresie pH rodnik wodoronadtlenkowy jest zdysocjowany i występuje głównie w postaci anionorodnika nadtlakowego [8]:



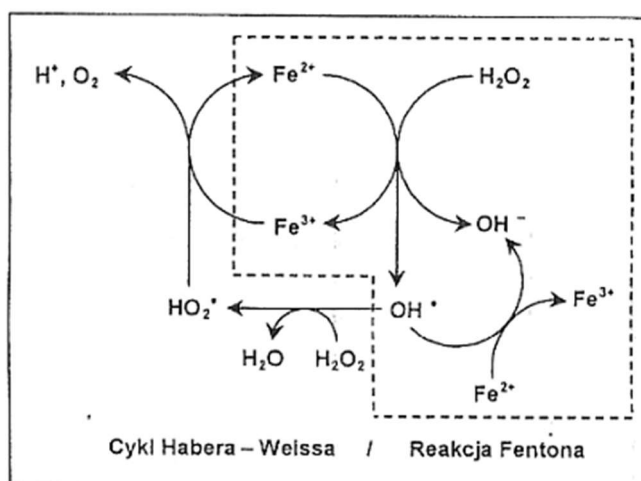
Niemniej jednak, późniejsze badania wykazały, że chociaż reakcja ta jest termomechanicznie możliwa, to jej przebieg bez udziału metalicznego katalizatora charakteryzuje się bardzo niewielką szybkością, stąd nie może mieć praktycznego znaczenia w biologicznych układach.

Wskazana reakcja (1) została uwzględniona w rozbudowanym modelu procesowym w postaci cyklu Habera-Weissa. Teoria ta zakłada, że rodniki hydroksylowe

powstają wskutek redukcji nadtlenku wodoru i jednoczesnego utleniania jonów żelaza(II), które są obecne w układzie reakcyjnym.



Jednocześnie reakcja (3) stanowi etap inicjacyjny reakcji łańcuchowej, w której etapy (6) i (7) są zakończeniem, a cykl (3)-(4)-(5) tworzą łańcuch, w którym wydzielany jest tlen cząsteczkowy [12].



Rysunek 2. Cykl Habera-Weissa i reakcja Fentona, [13]

Sumarycznie równanie reakcji Fentona przyjmuje następującą postać:



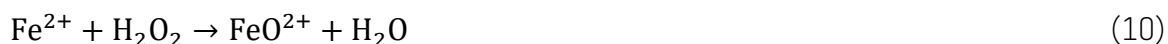
Niemniej jednak, należy zwrócić uwagę, że w reakcji tej wykorzystywane mogą być nie tylko jony żelaza, ale także kationy innych metali (np. miedzi czy manganu).

W takim wypadku proces przebiega zgodnie z ogólnym równaniem:



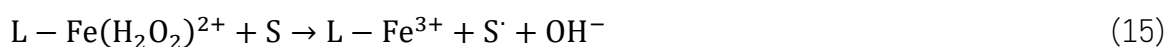
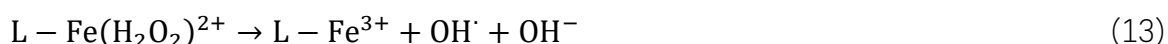
W przeciwieństwie do przedstawionej teorii rodnikowej, wyjaśniającej chemizm reakcji Fentona, druga teoria bazuje na procesie powstawania jonu ferrylowego, jako

substancji posiadającej właściwości utleniające, zgodnie z równaniami reakcji (10,11):



Jon ferrylowy jest rodzajem utleniającego jonu żelaza na czwartym stopniu utlenienia. Badania potwierdziły, że jon ferrylowy w roztworach wodnych w postaci $[\text{Fe}(\text{IV})\text{O}]^{2+}$ jest reaktywnym utleniaczem, wykazującym zarówno właściwości jednoelektronowego poboru jonu wodoru, jak i dwuelektronowego utleniania alkoholi do ketonów [14].

Niemniej jednak, należy zwrócić uwagę, że w rzeczywistych układach biologicznych jony żelaza(II) nie są wolnymi jonami, lecz są najczęściej powiązane z innymi substancjami o właściwościach chelatujących. Z tego względu zakłada się również, że reakcja jonów żelaza(II) (związanych z ligandem) z nadtlenkiem wodoru prowadzi do powstania kompleksu przejściowego, który to w zależności od rodzaju ligandu oraz warunków prowadzenia reakcji może ulec rozpadowi z uwolnieniem rodnika hydroksylogowego, z wytworzeniem jonu ferrylowego lub wytworzeniem wolnego rodnika substratu utleniania, zgodnie z reakcjami (12), (13), (14) i (15) [8].



W przedstawionym powyżej modelu reakcji zachodzących w układach biologicznych połączone zostały obie teorie wyjaśniające chemizm reakcji Fentona – zarówno bazujące na generowaniu rodnika hydroksylogowego, jak również na utleniających właściwościach jonu ferrylowego.

2.1.2. Czynniki wpływające na przebieg reakcji Fentona

Na końcową efektywność reakcji Fentona, wpływają zarówno czynniki wynikające bezpośrednio z teoretycznego chemizmu reakcji, jak również czynniki związane z empirycznym środowiskiem i sposobem prowadzenia procesu. Właściwy proces optymalizacji parametrów musi uwzględniać zminimalizowanie wpływu zjawiska „wyłapywania” rodników hydroksylowych, które może zachodzić w czasie reakcji Fentona.

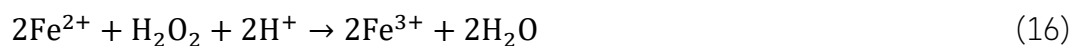
Do głównych czynników posiadających decydujący wpływ na przebieg oraz końcową efektywność procesu należy zaliczyć przede wszystkim [15]–[17]:

- Dawkę nadtlenu wodoru oraz jonów żelaza(II):

Przyjmuje się, że zwiększenie dawki obu substratów przyczynia się do uzyskania lepszej efektywności procesu utleniania. Jednakże, ze względu na zróżnicowanie substancji zanieczyszczających oraz ich podatność na degradację pod wpływem działania odczynnika Fentona, optymalne dawki reagentów są wyznaczane w badaniach w skali laboratoryjnej. Jest to niezwykle istotne, gdyż przekroczenie zarówno optymalnej dawki nadtlenu wodoru, jak i jonów żelaza(II) w układzie procesowych, może przyczynić się do zmniejszenia efektywności ze względu na efekt wyłapywania rodników hydroksylowych.

- Wartość pH:

Ogólne równanie chemiczne reakcji Fentona (8) nie uwzględnia zachodzącego w układach procesowych zjawiska dysocjacji wody. Zmieniona postać równania może zostać wyrażona w następującej formie:



Z równania (16) wynika, że jony wodorowe są niezbędnym czynnikiem wpływającym na rozkład nadtlenu wodoru. Z tego względu wymagany jest kwaśny odczyn reakcji. Przyjmuje się, że optymalny zakres pH wynosi od 3 do 5. W środowisku obojętnym lub zasadowym efektywność drastycznie maleje ze względu na rozkład nadtlenu wodoru na kłaczkach wytrącającego się wodorotlenku żelaza(III). Natomiast dla wartości pH układu mniejszej niż

3 nadmierne stężenie jonów wodorowych powoduje zmiatanie rodników hydroksylowych.

- Czas reakcji:

Zgodnie z literaturą fachową oraz prowadzonymi badaniami czas reakcji wynosić powinien od kilkunastu minut do nawet kilku godzin. Jest to zależne przede wszystkim od rodzaju usuwanych zanieczyszczeń, ale także od innych czynników takich jak: rodzaj i postać dozowanych reagentów, sposób prowadzenia procesu (przeptywowy / porcjowy), sposób i szybkość mieszania w układach porcjowych i czas kontaktu w przypadku reakcji w układzie przeptywowym, itd.

- Temperatura procesu:

Szybkość reakcji Fentona zwiększa się wraz ze zwiększeniem wartości temperatury układu procesowego. Niemniej jednak, przekroczenie wartości granicznej (około 40-50°C) może powodować zmniejszenie efektywności, ze względu na przyspieszenie rozkładu nadtlenu wodoru.

- Rodzaj zanieczyszczeń:

Powstające w wyniku reakcji Fentona rodniki hydroksylowe charakteryzują się znacznym potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym (Eh wynoszące około 2,76 V), dzięki czemu mają zdolność utleniania wielu substancji zarówno pochodzenia organicznego, jak i nieorganicznego. Pomimo tego, wiele badań naukowych potwierdziło, że część związków jest odpornych na działanie reakcji Fentona, np. kwas octowy, aceton, chlorek metylenu, kwas szczawiowy, czy trichloroetan.

Jako główne czynniki powodujące usuwanie rodników hydroksylowych z układu (tzw. „zmiatacze rodników”) można wyszczególnić między innymi [18]:

- Nadmierne zakwaszenie środowiska reakcyjnego:

Jony wodorowe, występujące w nadmiernej ilości, stają się akceptorem rodników hydroksylowych zgodnie z reakcją (17):



- Nadmierne stężenie jonów żelaza(II):
Nadmiarowe jony żelaza(II) są odpowiedzialne za wiązanie rodników hydroksylowych – zgodnie z reakcją (18):
$$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^{\cdot} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^{-} \quad (18)$$
- Nadmierne stężenie nadtlenu wodoru:
Znaczne stężenie nadtlenu wodoru, podobnie jak w przypadku jonów wodorowych oraz jonów żelaza(II), powoduje zmniejszenie efektywności procesu poprzez generowanie rodników hydronadtlenkowych (reakcja 4) o mniejszym potencjale oksydacyjno-redukcyjnym.
- Obecność jonów węglanowych oraz wodorowęglanowych:
Rodniki hydroksylowe powstające w wyniku reakcji Fentona mogą również wchodzić w reakcję z jonami węglanowymi i wodorowęglanowymi zgodnie z reakcją 19 i 20. Powstające jony-rodniki węglanowe charakteryzują się mniejszym potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym.
$$\text{OH}^{\cdot} + \text{HCO}_3^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{\cdot-} \quad (19)$$

$$\text{OH}^{\cdot} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^{-} + \text{CO}_3^{\cdot-} \quad (20)$$
- Obecność specyficznych związków inhibitujących działanie rodników hydroksylowych takich jak: związki humusowe, związki kompleksujące, formaldehyd, alkohol tert-butyłowy, jony fosforanowe, jony bromkowe, kwas cytrynowy, kwas szczawiowy, kwas mrówkowy, kwas octowy.

2.1.3. Praktyczne zastosowanie reakcji Fentona

Począwszy od lat 60. XX. wieku reakcja Fentona znalazła zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń biologicznych i obecnie uważana jest za jeden z najbardziej skutecznych sposobów utleniania zanieczyszczeń, gdyż wysoce reaktywne rodniki hydroksylowe reagują szybko i nieselektywnie z prawie wszystkimi zanieczyszczeniami organicznymi prowadząc do ich oksydacji [8]. Wiele przeprowadzonych badań naukowych wykazało znaczną skuteczność działania odczynnika Fentona w szerokim zakresie specyficznych zanieczyszczeń np. pestycydy chloroorganiczne, fenitrotion, brawniki tekstylne, nitrobenzen, kreozyt, a nawet do usuwania wirusów [19]. Z tego względu proces ten znalazł zastosowanie przede wszystkim w dziedzinie oczyszczania ścieków przemysłowych, których

większość charakteryzuje się występowaniem specyficznych zanieczyszczeń, toksycznością lub słabą biodegradowalnością, które to uniemożliwiają stosowanie biologicznych metod oczyszczania (np. ścieki garbarskie, ścieki odlewnicze i hutnicze, ścieki z branży tekstylnej i papierniczej).

Stosowanie odczynnika Fentona przyczynia się do osiągnięcia następujących efektów [18]:

- degradację zanieczyszczeń organicznych w ściekach
- zwiększenie podatności ścieków na biodegradację
- zmniejszenie wartości wskaźników BZT₅ i ChZT w ściekach
- zmniejszenie lub wyeliminowanie toksyczności ścieków
- usunięcie barwy i odorów

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że oczyszczanie ścieków z zastosowaniem odczynnika Fentona związane jest nie tylko z generowaniem rodników hydroksylowych i oksydacją zanieczyszczeń. Produktem ubocznym reakcji Fentona są jony żelaza(III), które mogą tworzyć hydroksykompleksy z jonami wodortlenowymi, wykazujące tendencję do polimeryzacji w zakresie pH pomiędzy 3,5 a 7 [18]. Dlatego też, równocześnie z procesem utleniania następuje proces koagulacji i strącania, skutkujący zwiększeniem efektywności usuwania zanieczyszczeń.

2.2. Azotany(V) jako zanieczyszczenia wód i ścieków

Zwyczajowe pojęcie „azotany” lub „azotany(V)” obejmuje wszystkie związki chemiczne pochodzenia organicznego lub nieorganicznego będące pochodnymi kwasu azotowego(V). W roztworach wodnych azotany występują w postaci zdysocjowanej (jony NO_3^-), ze względu na tworzenie bardzo dobrze rozpuszczalnych soli praktycznie ze wszystkimi metalami [20]. Sprzyja to ich szybkiej migracji w środowisku, w szczególności w akwenach wodnych.

W środowisku naturalnym nadmierne stężenie jonów azotanowych(V) jest zjawiskiem niepożądanym, ponieważ jest czynnikiem powodującym występowanie zjawiska eutrofizacji. W szczególności dotyczy to zamkniętych zbiorników wodnych (stawy, jeziora). Konsekwencją tego procesu jest deficyt tlenowy, który może doprowadzić do zmniejszenia lub całkowitego zaniku aktywności biologicznej organizmów.

Należy zwrócić uwagę, że pomimo braku toksycznego oddziaływania azotanów w małych dawkach na funkcjonowanie organizmu człowieka, to bezpośrednie zagrożenie powodują produkty ich rozkładu takie jak jony azotanowe(III), które wpływają na pracę układu pokarmowego. Dodatkowo jony azotanowe(V) indukują procesy generowania kancerogennych substancji w organizmie (np. nitozoamin lub nitrozoamid). Dla stężeń jonów azotanowych(V) powyżej 50 mg/dm^3 badania naukowe wskazały także zwiększenie ryzyka wystąpienia zahamowania utleniania hemoglobiny oraz schorzeń neurologicznych i kardiologicznych, w tym również zespołu nagłego zgonu niemowląt (tzw. śmierci łóżeczkowej) [21].

W ściekach bytowych stężenie azotu azotanowego (azot związany w formie jonów NO_3^-) przeważnie nie jest duże, gdyż główną formą występowania jest azot organiczny oraz azot amonowy. W ściekach przemysłowych obecność jonów azotanowych(V) jest wykrywana o wiele częściej, ze względu na fakt wykorzystywania ich jako substratów w wielu dziedzinach gospodarki. Strumienie zanieczyszczone znacznymi ładunkami metali ciężkich, fosforanów i azotanów są emitowane głównie z zakładów metalurgicznych, militarnych oraz wydobywczych [22], [23]. Dodatkowo niektóre związki (pochodne azotanów(V)) są stosowane do produkcji materiałów wybuchowych oraz ich składników (nitroceluloza,

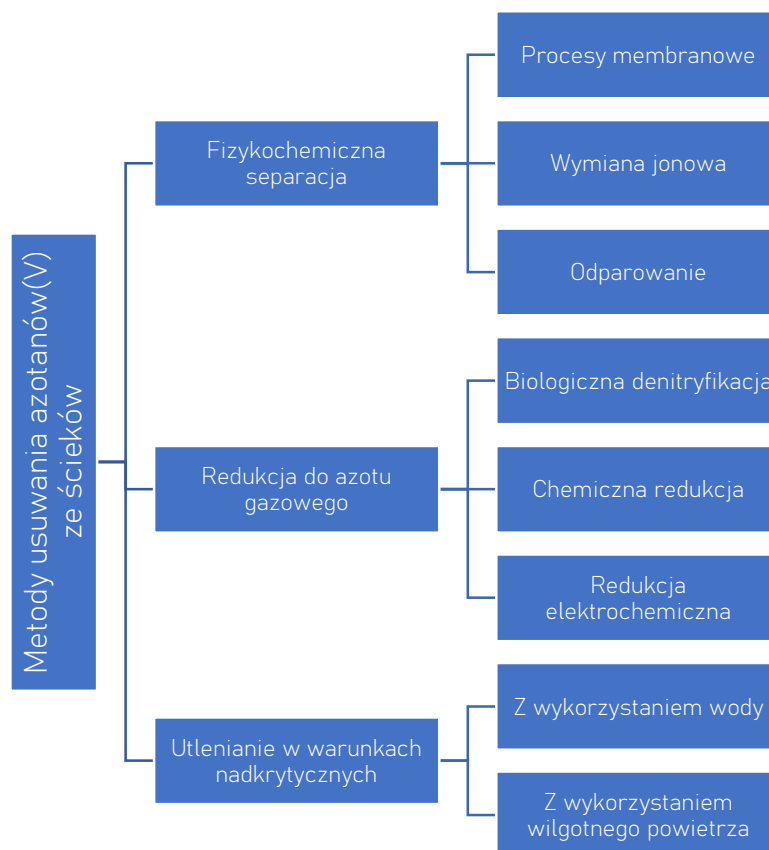
nitrogliceryna), a także w przetwórstwie spożywczym, jako substancje konserwujące. W rolnictwie natomiast są powszechnie używane do produkcji nawozów sztucznych oraz rodentycydów (preparatów do zabijania gryzoni).

Świadomość zagrożeń związanych z nadmiernym stężeniem związków azotu w środowisku naturalnym spowodowała wdrożenie restrykcyjnych regulacji prawnych dotyczących maksymalnych poziomów poszczególnych form azotu w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do gleby oraz cieków wodnych. Niemniej jednak, ze względu na zmiany klimatyczne oddziałujące w sposób bezpośredni na poziomy wód powierzchniowych (np. okresowe susze w miesiącach letnich) oraz w celu zachowania stabilności biologicznej ekosystemów wodnych, rozpatrywane są propozycje wprowadzenia bardziej restrykcyjnych ograniczeń dopuszczalnych stężeń substancji biogennych w odprowadzanych ściekach oczyszczonych. Zmniejszenie antropogenicznych ładunków azotanów wprowadzanych do środowiska wydaje się być korzystne, w szczególności pod względem zahamowania zjawiska eutrofizacji wód. Niemniej jednak należy zauważyć, że jony azotanowe wykazują znaczną stabilność chemiczną i według niektórych badań naukowych już poniżej poziomu 2 mol/dm^3 biologiczna denitryfikacja jest trudna do przeprowadzenia. Z tego względu konieczne jest wykorzystanie innych, wysokosprawnych procesów usuwania azotanów ze ścieków.

2.2.1. Metody usuwania azotanów(V) ze ścieków

Usuwanie jonów azotanowych(V) ze ścieków jest przedmiotem badań od kilkudziesięciu lat. Większość konwencjonalnych, powszechnie stosowanych metod oczyszczania ścieków przemysłowych takich jak koagulacja, czy chemiczne strącanie nie są skuteczne, ze względu na właściwości fizykochemiczne azotanów. Najbardziej rozpowszechniona technologia wykorzystuje proces biologicznej denitryfikacji z zastosowaniem mikroorganizmów osadu czynnego (bakterii denitryfikacyjnych). W warunkach niedoboru tlenowego bakterie wykorzystują azotany(V) lub azotany(III), jako ostatni akceptor elektronów w łańcuchu oddechowym [7]. Dzięki temu możliwa jest ich redukcja do azotu gazowego, który przenika do atmosfery, zmniejszając ogólną zawartość azotu w ściekach. Pomimo znacznej skuteczności największą wadą tej metody jest wrażliwość organizmów

biologicznych na często obecne w ściekach metale ciężkie czy substancje toksyczne. Dlatego do usuwania azotanów(V) w ściekach przemysłowych stosowane są również inne procesy, które zbiorczo zostały zobrazowane na rysunku 3.



Rysunek 3. Metody usuwania azotanów(V), opracowanie własne na podstawie [7], [22]–[27]

W przypadku podgrupy metod separacyjnych, ich działanie bazuje na zastosowaniu bariery fizycznej (metody membranowe), chemicznego wiązania (złoża jonowymienne) lub przemiany fazowej (parowanie). Wspólną cechą wszystkich tych procesów jest znaczna efektywność, jednakże bez zniszczenia lub przekształcenia formy jonów azotanowych(V). Zanieczyszczenia są zatrzymywane oraz transferowane do innego medium (tzw. koncentratu w przypadku zastosowania metod membranowych oraz ścieków z regeneracji złożeń w przypadku wymiany jonowej), które należy poddać dalszej utylizacji. Dodatkowo wskazane procesy praktycznie nie wykazują (lub w bardzo ograniczonym stopniu) selektywności w stosunku do usuwanych zanieczyszczeń w postaci jonowej. Również przed zastosowaniem procesów chemicznej lub fizycznej separacji konieczne jest

zastosowanie specjalistycznych procesów obróbki wstępnej. Jest to w większości przypadków niezbędne ze względu na wrażliwość materiału stosowanego do produkcji membran osmotycznych oraz żywic jonowymiennych.

Nadkrytyczne utlenianie wody i mokre utlenianie powietrzem należą do grupy eksperymentalnych, niedawno odkrytych procesów. Ze względu na konieczność wytworzenia wody nadkrytycznej, czyli osiągnięcia temperatury 374°C oraz ciśnienia 218 atmosfer, proces ten nie znalazł obecnie zastosowania w skali technicznej.

Procesy chemicznej oraz elektrochemicznej redukcji jonów azotanowych(V) wykorzystują reakcję dezoksydacji, czyli usuwania z cząsteczki NO_3^- atomów tlenu wraz z addycją elektronów, czego efektem jest zmiana stopnia utleniania azotu. W celu efektywnego usunięcia azotu ze ścieków dąży się do osiągnięcia stopnia utleniania równego 0, czyli obojętnej chemicznie cząsteczki azotu. W procesach elektrochemicznych dodatkowo wykorzystywane jest zjawisko elektrolizy, czyli przemiany składników elektrolitu (czasami także materiału elektrod), przebiegającej na elektrodach pod wpływem przepływu prądu elektrycznego [28]. Zgodnie z opublikowanymi wynikami badań naukowych największą efektywność procesu redukcji azotanów można zaobserwować dla elektrod monometalicznych wykonanych z miedzi i żelaza oraz dla elektrod bimetalicznych wykonanych z połączenia palladu i miedzi, a także tlenków metali (np. rutenu, irydu) z tytanem i platyną [28], [29].

2.2.2. Mechanizm chemicznej redukcji azotanów

Proces chemicznej redukcji azotanów(V) został odkryty już w 1964 roku, jednakże dopiero w ostatnich dwóch dekadach nastąpił intensywny rozwój badań tego zagadnienia wraz z określeniem możliwości wdrożenia procesu w skali technicznej [30]. Do reakcji chemicznej redukcji jonów azotanowych(V) niezbędny jest dawca elektronów, którego rolę może pełnić zarówno substancja organiczna, jak i nieorganiczna, jednakże charakteryzująca się standardowym potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym mniejszym lub równym potencjałowi reakcji utleniania azotanów(V) do azotu cząsteczkowego (0,75 V) [31]. W tabelach 2 oraz 3 wskazano niektóre substancje spełniające ten warunek.

Tabela 2 Substancje nieorganiczne zdolne do redukcji azotanów(V) – część I, [31]

Half reaction	Standard potential (V)
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} = \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{I}_2 + 2\text{e}^{-} = 2\text{I}^{-}$	0.54
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}$	0.34
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{e}^{-} = \text{Cu}_{(\text{aq})}^{+}$	0.13
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2$	0.0
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Pb}$	-0.13
$2\text{SO}_4^{2-} + 19\text{H}^{+} + 16\text{e}^{-} =$ $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^{-} + 8\text{H}_2\text{O}$	-0.22
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} = \text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.33
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Fe}^0$	-0.44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}$	-0.76
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Al}$	-1.66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Ca}$	-2.87
$\text{K}^{+} + \text{e}^{-} = \text{K}$	-2.93

Tabela 3. Substancje nieorganiczne zdolne do redukcji azotanów(V) – część II, [26]

Reduktor	E°, V	Odczyn	Produkty przemiany azotu	Inne produkty uboczne	Środowisko
NH ₄ ⁺	+0,27	Kwaśny	N ₂ O, N ₂	-	Wysokie ciśnienie i temperatura, jony Cl ⁻
NH ₃	-0,74	Zasadowy	N ₂ , NO ₂ ⁻	OH ⁻	Wysokie ciśnienie i temperatura
BH ₄ ⁻	-1,24	Zasadowy	NO ₂ ⁻ , NH ₃	B(OH) ₄ ⁻ , H ₂	Cu ²⁺
HCO ₂ H	-0,199	Kwaśny	N ₂ O, N ₂ , NH ₃	CO ₂	Rh/C
		Kwaśny	N ₂	CO ₂ , H ₂	Wysokie ciśnienie i temperatura
CH ₃ OH	+0,017	Kwaśny	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Wysokie ciśnienie i temperatura
NH ₃ OH ⁺	-0,05	Kwaśny	N ₂ O	-	-
NH ₂ OH	-1,05	Zasadowy	N ₂ O	OH ⁻	Cu ²⁺

Do chemicznej redukcji może zostać wykorzystany gazowy wodór, który reaguje zgodnie z reakcją 21:

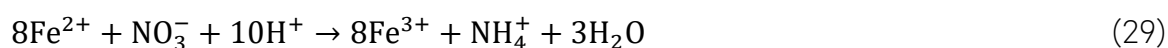
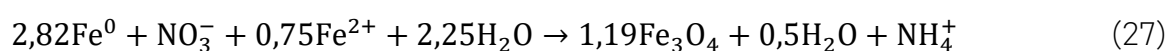
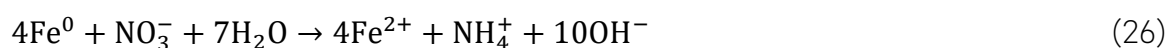
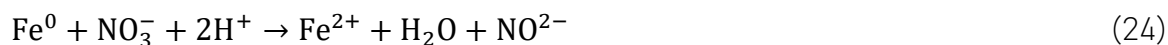
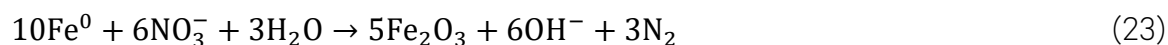


Proces ten jest korzystny pod względem termodynamicznym, jednakże istnieje możliwość przyspieszenia reakcji poprzez wykorzystanie metalicznych katalizatorów – palladu i miedzi (podobnie jak w przypadku redukcji elektrochemicznej) [32].

Niemniej jednak, ze względu na znaczne koszty generowania i magazynowania wodoru, w badaniach naukowych zastosowanie znalazły głównie metale aktywne, w szczególności żelazo w postaci nanocząsteczek i mikrocząsteczek, czy też żelaza zero-walentnego i żelaza metalicznego w postaci kształtek, wiórków, itp. W tym wypadku mechanizm chemicznej redukcji jest powiązany ze zjawiskiem korozji. W warunkach beztlenowych żelazo reaguje z wodą, a produktem tej reakcji jest wodór o właściwościach redukujących. Bardziej skomplikowany przebieg obserwowany jest w warunkach aerobowych, w których tlen pełni rolę akceptora elektronów w preferencyjnej reakcji katodowej:



W tym samym czasie żelazo metaliczne (zerowy stopień utleniania) wchodzi w reakcję katodową z substancjami o silnych właściwościach oksydacyjnych, np. azotanami(V) i w zależności od warunków procesowych reaguje w następujący sposób (23-29) [30]:



Należy zwrócić uwagę, że produktem końcowym przemiany jonów azotanowych(V) może być zarówno azot cząsteczkowy, jak również jony azotanowe(III) oraz amoniak. W przypadku produktów końcowych procesu korozji żelaza należy wyszczególnić jony żelaza(II), jony żelaza(III), tlenki żelaza(III) oraz żelaza(V) oraz hydroksytlenek żelaza (lepidokrokit).

2.2.3. Czynniki wpływające na proces chemicznej redukcji azotanów

W procesie chemicznej redukcji jonów azotanowych(V) za preferencyjną uznaje się reakcję prowadzącą do powstania azotu w postaci cząsteczkowej, który jest obojętnym gazem przedostającym się ze ścieków do atmosfery. Niemniej jednak, zgodnie z przedstawionymi założeniami teoretycznymi procesu, w zależności od środowiska reakcji, możliwe jest generowanie niekorzystnych, wtórnych zanieczyszczeń, takich jak jony azotanowe(III) oraz amoniak. Dlatego też, bardzo istotne dla niniejszej metody są wszelkie czynniki mające wpływ na efektywność oraz przebieg reakcji, wśród których należy wymienić:

- **Dawkę metalicznego żelaza:**

Ilość metalu aktywnego (żelaza) musi być większa lub równa dawce wynikającej z równania stechiometrycznego reakcji. Badania wskazują, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do ilości żelaza w badanym roztworze

[30], jednakże tylko w ściśle określonym zakresie. Dlatego też optymalna dawka powinna zostać każdorazowo ustalona w sposób eksperymentalny.

- **Postać metalicznego żelaza:**

Wielkość cząstek żelaza stosowanego w chemicznej redukcji azotanów(V) jest istotna, ponieważ im mniejsza cząsteczka tym większy stosunek powierzchni do objętości oraz większa powierzchnia czynna, na której zachodzi zderzanie jonów. Z tego względu bardzo dobre właściwości redukcyjne wykazuje żelazo w postaci nano- lub mikrocząsteczek.

- **Czas reakcji:**

Zgodnie z danymi literaturowymi czas reakcji chemicznej redukcji powinien wynosić od 30 do 120 minut niezależnie od początkowego stężenia zanieczyszczeń w ściekach [24], [30]. Po około 30 minutach stwierdzono efektywność wynoszącą do 50%, a po 120 minutach stopień usunięcia jonów azotanowych(V) był równy około 95%.

- **Odczyn środowiska reakcji:**

Wartość pH w procesie chemicznej redukcji pełni jedną z kluczowych funkcji, ponieważ jony wodorowe biorą bezpośredni udział w reakcji, a także oddziałują na adsorpcję azotanów(V) na miejscach aktywnych znajdujących się na powierzchni żelaza. Dane literaturowe wskazują, że największy stopień usunięcia zanieczyszczeń w postaci jonów azotanowych(V) stwierdzono dla wartości pH w przedziale od 1 do 3 [24], [30].

2.3. Jony siarczanowe(VI) – pochodzenie i metody usuwania ze ścieków oraz wód

Siarczany, czyli reszty kwasowe kwasu siarkowego(VI) o wzorze SO_4^{2-} obecne są w większości wód naturalnych. Ich pochodzenie wiąże się głównie z procesami wymywania skał osadowych, które zawierają sole kwasu siarkowego(VI) np. gips, baryt, anhydryt, kainit [33]. Pomimo że badania przeprowadzone przez Światową Organizację Zdrowia nie potwierdziły jednoznacznie negatywnego wpływu na funkcjonowanie organizmu człowieka [34], parametr ten uznaje się za jeden z głównych normowanych wskaźników jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Jony siarczanowe(VI) wraz z jonami chlorkowymi w największym stopniu wpływają również na poziom zasolenia ogólnego, dlatego też ich stężenia są istotne dla określenia jakości wody do celów przemysłowych oraz jakości odprowadzanych ścieków oczyszczonych do odbiorników wodnych.

Komunalne oczyszczalnie ścieków nie są w większości przystosowane do usuwania siarczanów, ponieważ ścieki bytowe charakteryzują się bardzo małą zawartością tego typu zanieczyszczenia. W przypadku technologii biologicznych obecność jonów siarczanowych(VI) jest niepożądana, gdyż powoduje akcelerację wzrostu bakterii nitkowatych w osadzie czynnym pogarszając jego zdolności sedymentacyjne [35]. W przypadku ścieków przemysłowych siarczany(VI) są emitowane w znacznych stężeniach z zakładów obróbki metali, zakładów przemysłu zbrojeniowego, produkcji zapalek i materiałów wybuchowych, a także z zakładów wydobywczych. Większość tego typu zakładów musi zostać wyposażona we własną instalację podczyszczania lub oczyszczania w celu zmniejszenia stężenia siarczanów do poziomów dopuszczalnych przez akty prawne do odprowadzenia do środowiska lub sieci kanalizacji miejskiej.

Podobnie jak w przypadku azotanów(V), tak również siarczany(VI) występują w ściekach w postaci zdysocjowanej. Niemniej jednak, dzięki tworzeniu nierozpuszczalnych w środowisku wodnym związków, mogą zostać one usuwane za pomocą procesu strącania chemicznego np. w postaci siarczanu(VI) wapnia, czy siarczanu(VI) baru. Pierwsza metoda jest często stosowana w zakładach metalurgicznych, ze względu na stosunkowo tanie reagenty procesowe –

wodorotlenek wapnia, w postaci mleka wapiennego. Jednakże proces strącania za pomocą mleka wapiennego, głównie na nietrwałość i częściową rozpuszczalność siarczanu(VI) wapnia, posiada ograniczenia technologiczne i zgodnie z danymi literaturowymi można osiągnąć stężenie siarczanów w ściekach oczyszczonych na poziomie 800-2000 mg/dm³ [36].

Innymi metodami zmniejszenia zawartości siarczanów w wodzie i ściekach są procesy separacyjne bazujące na technologiach membranowych (separacja fizyczna) oraz technologiach jonitowych (separacja chemiczna). Biorąc pod uwagę budowę oraz ładunek cząsteczki SO₄²⁻ wykazuje ona podatność na usuwanie w procesach nanofiltracji (NF), odwróconej osmozy (RO), elektrodjonizacji (CEDI) oraz elektrodializy odwracalnej (EDR) [37], [38]. W ostatnich latach znacznym zainteresowaniem cechuje się właśnie proces elektrodializy odwracalnej (EDR), przede wszystkim ze względu na znaczny stopień usunięcia jonów dwuwartościowych oraz mniejsze koszty eksploatacyjne i inwestycyjne w porównaniu do innych metod membranowych. Separacja chemiczna polega na zastosowaniu złóż jonowymiennych mających zdolność wiązania jonów siarczanowych(VI) i zastępowanie ich w roztworze innymi jonami (np. obojętną cząsteczką OH⁻). Jednakże należy zaznaczyć, że metody separacyjne nie powodują unieszkodliwienia zanieczyszczenia, a jedynie jego zatężenie i przeniesienie do innego medium, które należy poddać dalszym procesom utylizacji. Dodatkowo w przypadku obu procesów istnieje ryzyko wytrącania się nierozpuszczalnych soli siarczanowych powodujących zjawisko scalingu membran oraz cementowania złóż jonitowych [39].

Ostatnim procesem stosowanym w technologii ścieków do zmniejszenia zawartości siarczanów(VI) jest biologiczna redukcja z wykorzystaniem bakterii desufurykacyjnych [36]. Mikroorganizmy te są bezwzględnie beztlenowcami i posiadają zdolność przekazywania wodoru do siarczanów(VI), jako ostatniego akceptora, powodując redukcję do siarczków. Pierwotnymi donorami wodoru dla samych bakterii mogą być sole kwasów karboksylowych, alkohole, wyższe kwasy tłuszczowe oraz związki aromatyczne.

2.3.1. Chemizm procesu chemicznego strącania siarczanów(VI)

Do metod usuwania jonów siarczanowych(VI) ze ścieków opartych o proces chemicznego strącania można zaliczyć: strącanie wapnem, strącanie chlorkiem baru lub strącanie w postaci etryngitu [39]. Są one stosowane do oczyszczania wysokozasolonych ścieków przemysłowych, w których stężenie SO_4^{2-} wynosi powyżej 2000 mg/dm^3 [40], [41].

W pierwszym procesie jony siarczanowe(VI) wchodzi w reakcję z wapnem w wyniku której wydzielany jest siarczan(VI) wapnia, czyli gips. Jest to reakcja szeroko stosowana w przemyśle, jednakże jej głównym ograniczeniem jest relatywnie duża rozpuszczalność powstałego związku w wodzie [38] wynosząca około 1600 mg/l [39] ($\text{pK}_{\text{sp}} = 3,70$ [42]). Druga z wymienionych metod – strącanie siarczanów w postaci soli baru – charakteryzuje się większą efektywnością procesową, jednakże zastosowanie w reakcji chlorku baru skutkuje zwiększeniem w ściekach zarówno stężenia jonów chlorkowych o działaniu korozyjnym, jak i stężenia jonów baru o właściwościach toksycznych [38]. Dodatkowo cena reagentów (w szczególności chlorku baru) jest znaczna, dlatego metoda ta nie jest konkurencyjna pod względem ekonomicznym.

Biorąc pod uwagę wskazane aspekty, trzeci proces – strącanie w postaci etryngitu jest uważany za korzystniejszy ze względu na możliwość osiągnięcia dużego stopnia usunięcia zanieczyszczeń oraz zastosowanie ogólnodostępnych reagentów występujących w postaci różnych preparatów handlowych. Podstawą niniejszej metody jest powstawanie etryngitu, czyli minerału (hydratu siarczanu glinowo-wapniowego), który w warunkach naturalnych występuje w środowisku alkalicznym jako minerał wtórny w wapniowych skałach iglastych, a także w glebach o odczynie zasadowym [43]. Reakcja chemiczna tworzenia etryngitu przedstawiana jest za pomocą równania (30):



W reakcji uwzględniony został siarczanoglinian triwapnia, jednakże powstawać może również monosiarczanoglinian triwapnia $[3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. Związek ten charakteryzuje się mniejszą zawartością siarczanu wapnia oraz wody w swojej strukturze i w normalnej temperaturze jest formą metastabilną [41], która

pod wpływem nadmiaru jonów siarczanowych(VI) przechodzi w formę siarczanoglinianu triwapnia. W przeciwieństwie do gipsu, etryngit cechuje się znacznie mniejszą rozpuszczalnością w wodzie, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie lepszej efektywności usuwania jonów siarczanowych(VI) – $pK_{sp} = 111,6$ [38].

Strącanie jonów siarczanowych(VI) w oparciu o powstawanie etryngitu zostało szeroko rozpowszechnione w zastosowaniach przemysłowych w oczyszczaniu zasolonych wód kopalnianych. Można w tym wypadku wyróżnić takie metody jak: ang. Walhalla proces, SAVMIN oraz CESR [39], [41]. Pierwsza z nich opisywana jest w literaturze jako „standardowa metoda” usuwania siarczanów w ściekach dla małych wartości przepływów, w której zastosowanie ma wapno Walhalla oraz wodorotlenek glinu. W procesie SAVMIN jako źródło jonów Al^{3+} wykorzystywany jest tlenek glinu, który możliwy jest do odzyskania po zakończonej reakcji strącania. Natomiast w metodzie CESR zastosowanie mają związki pochodzące z produkcji cementu zawierające wapń oraz glin [41].

2.3.2. Czynniki wpływające na proces strącania etryngitu

W układzie technologicznym przebieg reakcji pomiędzy jonami siarczanowymi(VI) a dodawanymi reagentami w procesie strącania – jonami wapnia oraz jonami glinu, może być różny w zależności od warunków prowadzenia reakcji. Ze względu na najmniejszą rozpuszczalność w wodzie, a tym samym możliwość usunięcia największej ilości zanieczyszczenia, preferencyjnym produktem reakcji jest etryngit. W układzie mogą jednak występować również inne związki w postaci stałej, takie jak: monosiarozanoglinian triwapnia, gips, hydrogarnet, portlandyt, gibbsyt [44].

Jako najważniejsze czynniki wpływające na efektywność reakcji strącania siarczanów(VI) w postaci etryngitu można wyszczególnić:

- **Wartość pH:**

Etryngit cechuje się stabilnością w zakresie pH wynoszącym od 10,5 do 13. Niemniej jednak, możliwe jest również uzyskanie mniej stabilnej formy minerału dla pH równego 9,5 przy częściowym jego rozpuszczeniu do postaci gipsu i wodorotlenku glinu. Opublikowane badania naukowe wskazują, że

najkorzystniejsza przedział wartości pH dla reakcji strącania wynosi od 11 do 12,5 [40], [41], [43], [44].

- **Dawkę i postać reagentów:**

Do wytworzenia etryngitu konieczne jest dostarczenie do układu procesowego jonów glinu oraz wapnia w ilości co najmniej stechiometrycznej w stosunku do zawartości siarczanów(VI) w ściekach. Większość źródeł wskazuje, że dokładnie stechiometryczne dawki nie są wystarczające i mogą spowodować zmniejszenie efektywności procesu. Niemniej jednak wyniki różnych badań nie są zgodne w zakresie najbardziej optymalnych dawek i wskazują różne preferowane stosunki masowe przede wszystkim $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$ takie jak: 1:0,2 [6], 1:0,3 [41], 1:1 [38], 2:3 [40], 1:4,5 [6].

- **Czas reakcji:**

Czas trwania procesu zależy od dawek oraz postaci zastosowanych reagentów i zgodnie z danymi literaturowymi wynosi od 30 do nawet 300 minut [41].

3. Cel i zakres pracy

Po dokonaniu przeglądu literaturowego oraz na podstawie wcześniej prowadzonych badań własnych i doświadczenia zawodowego w dziedzinie technologii wody i ścieków przyjęto następujące cele naukowe niniejszej pracy:

- określenie możliwości zastosowania zaawansowanych metod fizykochemicznych oraz ich efektywności w oczyszczaniu ścieków przemysłowych na podstawie wybranych wskaźników zanieczyszczeń
- określenie efektywności wytypowanych zaawansowanych procesów fizykochemicznych w układach jednostkowych (traktowanych jako wyodrębnione procesy) oraz w połączonym ciągu technologicznym (układy zintegrowane)
- optymalizację parametrów procesowych układu zintegrowanego w odniesieniu do stężenia wybranych zanieczyszczeń w ściekach
- określenie możliwości optymalizacji zużycia reagentów poprzez odpowiednią konfigurację następujących po sobie procesów w układach zintegrowanych,
- określenie możliwości zastosowania doczyszczania, bazującego na procesach biologicznych, ścieków oczyszczonych wcześniej wybranymi metodami fizykochemicznymi.

Na podstawie przeglądu literaturowego, a także wyników wcześniej prowadzonych badań przyjęto, następujące zaawansowane procesy fizykochemiczne, jako bazowe w niniejszych badaniach:

- procesy pogłębionego utleniania (AOPs) – pozwalające na zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń organicznych (wartości wskaźnika ChZT) niepodatnych na biodegradację bądź obniżenie bardzo dużych ładunków zanieczyszczeń w nich zawartych. Dodatkowo zastosowanie procesów AOPs może zwiększyć biodegradowalność substancji toksycznych lub niedegradowalnych biologicznie
- proces chemicznej redukcji azotanów z wykorzystaniem żelaza metalicznego oraz mocznika – pozwalający na zmniejszenie stężenia azotanów(V)

- proces chemicznego strącania siarczanów(VI) z wykorzystaniem cementów glinowo-wapniowych – pozwalające na zmniejszenie stężenia siarczanów(VI)

W celu realizacji założonych celów naukowych niniejszej pracy został określony zakres badań, w który obejmował następujące zagadnienia:

- Przegląd dostępnych materiałów naukowych odnoszących się do wytypowanych metod fizykochemicznych oczyszczania ścieków
- Badania wstępne:
 - Ocena efektywności i optymalizacja warunków prowadzenia wybranych procesów w układach jednostkowych z wykorzystaniem syntetycznych ścieków o znanym stężeniu zanieczyszczeń
 - Opracowanie najkorzystniejszej konfiguracji następujących po sobie procesów w zintegrowanym układzie oczyszczania
 - Ocena efektywności i optymalizacja połączonych procesów w zintegrowanym układzie oczyszczania z wykorzystaniem syntetycznych ścieków o znanym stężeniu zanieczyszczeń
- Badania właściwe:
 - Określenie efektywności wybranych procesów w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń (w układach jednostkowych) w rzeczywistych ściekach przemysłowych dla wyznaczonych najkorzystniejszych warunków prowadzenia reakcji
 - Określenie efektywności usuwania wybranych zanieczyszczeń dla wytypowanego zintegrowanego ciągu technologicznego w procesie oczyszczenia rzeczywistych ścieków przemysłowych
 - Ewentualna optymalizacja warunków prowadzenia procesu w połączonym, zintegrowanym ciągu technologicznym oczyszczania rzeczywistych ścieków przemysłowych
- Ocena możliwości wykorzystania dodatkowego etapu oczyszczania ścieków z wykorzystaniem metod biologicznych
- Określenie wstępnych wytycznych technologicznych modułowej (zintegrowanej) instalacji oczyszczania ścieków dla procesów będących w zakresie niniejszych badań.

4. Tezy pracy

Z uwagi na bardzo dużą różnorodność gałęzi przemysłu generujących szerokie spektrum zanieczyszczeń, oczyszczanie ścieków przemysłowych stanowi w każdym przypadku duże wyzwanie technologiczne i techniczne. Spowodowane jest to znacznym zróżnicowaniem rodzajów zanieczyszczeń, szerokim zakresem stężeń tych zanieczyszczeń oraz często zawartością specyficznych związków pochodzenia zarówno organicznego, jak i nieorganicznego. Z tego względu powszechnie stosowane konwencjonalne metody oczyszczania, takie jak biodegradacja z wykorzystaniem osadu czynnego, koagulacja, biologiczna denitryfikacja czy strącanie wapnem, często nie zapewniają oczekiwanej efektywności procesowej lub nie mogą być zastosowane, ze względu na inhibitujący lub toksyczny wpływ niektórych zanieczyszczeń na mikroorganizmy stosowane w procesach biologicznych. Podobną sytuację można również zaobserwować dla innych procesów, uznawanych za nowoczesne, takich jak separacja membranowa lub wymiana jonowa. Obie technologie, pomimo znacznej efektywności separacji większości zanieczyszczeń, wykazują wrażliwość na niektóre substancje, które muszą być uprzednio usunięte w procesach obróbki wstępnej oraz są częściowo ograniczone w zakresie dopuszczalnego stężenia zanieczyszczeń w strumieniach ścieków poddawanych oczyszczaniu. Przekroczenie określonych stężeń zanieczyszczeń w doprowadzanych ściekach powoduje zmniejszenie efektywności procesowej oraz występowanie takich zjawisk jak scaling, fouling, cementowanie lub zarastanie złóż, negatywnie oddziałujących na membrany/złoże jonitowe. Często występuje również konieczność zwiększenia zużycia środków chemicznych do wstępnego kondycjonowania strumieni zasilających oraz zwiększenia częstotliwości prowadzenia procesów mycia chemicznego membran i regeneracji mas jonitowych.

Powyższe przesłanki wskazują na konieczność prowadzenia badań oraz wdrażania nowoczesnych procesów oczyszczania ścieków przemysłowych, które będą charakteryzować się zwiększoną efektywnością oraz znaczną selektywnością w stosunku do konkretnych substancji zanieczyszczających. Dlatego też na potrzeby niniejszej pracy, biorąc pod uwagę założone cele naukowe, sformułowano następujące tezy:

1. Możliwe jest zastosowanie zaawansowanych chemicznych metod pogłębionego utleniania zanieczyszczeń, chemicznej redukcji azotanów oraz strącania siarczanów w postaci etryngitu do efektywnego oczyszczania ścieków przemysłowych w zintegrowanym układzie technologicznym, w którym produkty lub warunki środowiska reakcji danego procesu jednostkowego mogą być wykorzystane jako substraty lub warunki środowiska reakcji kolejnego procesu.
2. Przy zastosowaniu wymienionych w tezie nr 1 metod chemicznego oczyszczania najkorzystniejsze będzie ich połączenie w ciągu technologicznym w następującej kolejności: modyfikacja reakcji Fentona z wykorzystaniem nadwęglanu sodu, chemiczna redukcja azotanów oraz strącanie siarczanów w postaci etryngitu.

5. Badania wstępne

5.1. Materiał badawczy

W etapie badań wstępnych, mających na celu określenie efektywności procesowej wybranych metod oczyszczania ścieków w układach jednostkowych oraz zdeterminowanie najkorzystniejszej konfiguracji następujących po sobie procesów, wykorzystywane były ścieki syntetyczne (modelowe) o znanym stężeniu substancji zanieczyszczających.

Ścieki syntetyczne były preparowane z wykorzystaniem wody destylowanej oraz wybranych substancji chemicznych, w celu uzyskania ustalonej wartości danego wskaźnika zanieczyszczeń – ChZT, jonów azotanowych(V), jonów siarczanowych(VI):

- dla uzyskania w ściekach zanieczyszczeń podatnych na proces pogłębionego utleniania wykorzystane zostały:
 - Tryptone soya broth – bulion sojowy zawierający trzustkowe trawienie kazeiny, enzymatyczne trawienie soi, chlorek sodu, wodorofosforan dipotasowy, glukozę
 - Bulion odżywczy do hodowli mikroorganizmów zawierający proszek „Labo-Lemco”, ekstrakt drożdżowy, pepton, chlorek sodu
 - Glukoza spożywcza
 - Skrobia ziemniaczana
 - Białko serwatkowe spożywcze
- dla uzyskania w ściekach zanieczyszczeń podatnych na proces chemicznej redukcji azotanów wykorzystany został azotan(V) potasu cz.d.a. o zawartości minimum 99% substancji czynnej
- dla uzyskania w ściekach zanieczyszczeń podatnych na proces chemicznego strącania siarczanów wykorzystany został bezwodny siarczan(VI) potasu cz.d.a. o zawartości minimum 99% substancji czynnej.

Ścieki syntetyczne były przygotowywane w reaktorach szklanych z wykorzystaniem mieszadeł magnetycznych lub mieszadła mechanicznego, w celu odpowiedniego wymieszania i homogenizacji roztworu wodnego.

6. Metodyka badań

6.1. Modyfikacja reakcji Fentona

6.1.1. Wybrana metoda badawcza

Na podstawie wykonanego przeglądu literaturowego oraz wcześniejszych badań własnych [45] zdecydowano o zastosowaniu zmodyfikowanej reakcji Fentona, jako procesu pogłębionego utleniania.

W stosunku do opisanych w rozdziale 2 bazowych założeń procesowych reakcji Fentona, w niniejszych badaniach wykorzystane zostały alternatywne źródła nadtlenu wodoru, który jest niezbędnym składnikiem odczynnika Fentona. Działanie to miało na celu zwiększenie potencjału wdrożeniowego projektu, gdyż uwzględnione zostały techniczne aspekty związane zarówno z dostępnością, jak i prawnymi wymaganiami dotyczącymi przechowywania oraz magazynowania roztworów nadtlenu wodoru stosowanego w instalacjach przemysłowych. Substancja ta klasyfikowana jest jako niebezpieczna oraz stanowiąca zagrożenie wybuchem, dlatego zastosowanie mają specjalne środki ochrony osobistej i wymagania dotyczące warunków bezpiecznego magazynowania, w tym przede wszystkim zapewnienie odpowiedniej temperatury pomieszczenia oraz wentylacji mechanicznej..

Na podstawie przeprowadzonej analizy rynkowej oraz przeglądu literaturowego do fazy badań laboratoryjnych wybrano następujące substancje będące alternatywnymi źródłami nadtlenu wodoru w roztworach wodnych:

- Węglan sodu peroksyhydrat (nazwa zwyczajowa nadwęglan sodu):
 - Wzór chemiczny: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
 - Postać: bezbarwne lub białe kryształy o dobrej rozpuszczalności w wodzie
- Mononadsiarczan potasu (sól potasowa kwasu peroksymonosioarskowego) w postaci preparatu handlowego firmy Bayrol do dezynfekcji wody basenowej:
 - Wzór chemiczny: $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$

- o Postać: białe granulki, bezzapachowe, o dobrej rozpuszczalności w wodzie
- Addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem w postaci preparatu handlowego Pertlenon firmy Envolab
 - o Wzór chemiczny: $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_3$
 - o Postać: biały proszek krystaliczny, bezzapachowy, o dobrej rozpuszczalności w wodzie

Dla przedstawionych powyżej substancji chemicznych wykonane zostały badania ilości wydzielanego nadtlenu wodoru w roztworach wodnych w zależności od wartości pH, które stanowiły podstawę do określenia odpowiedniej dawki w badaniach efektywności reakcji Fentona.

6.1.2. Metodyka badań analitycznych

Analiza fizykochemiczna próbek była wykonywana dla ścieków syntetycznych surowych oraz oczyszczonych (po procesie pogłębionego utleniania). Analiza ścieków obejmowała pomiar wartości pH oraz oznaczenie wskaźnika ChZT (chemicznego zapotrzebowania tlenu). Dodatkowo przeprowadzono badania ilości wydzielonego nadtlenu wodoru z wybranych substancji chemicznych (alternatywnych źródeł H_2O_2).

Pomiar wartości pH

Pomiar wartości pH był dokonywany za pomocą uniwersalnego pH-metru HI2002-02 wraz z elektrodą szklaną HI11310 firmy HANNA instruments. Urządzenie dokonywało pomiaru z dokładnością $\pm 0,01$ (dla temperatury 25°C).

Oznaczenie wskaźnika ChZT

Wartość wskaźnika ChZT była oznaczana za pomocą testów probówkowych ChZT HR 1500 firmy NANOCOLOR. Testy spełniają wymagania normy DIN ISO 38409-H41, DIN ISO 15705-H45 i są równoważne z metodami EPA 410.4, APHA 5220D i DIN 38409-H41-1. Do mineralizacji próbek stosowany był termostat VARIO Mini firmy NANOCOLOR. Pomiar wartości wskaźnika ChZT był przeprowadzany z wykorzystaniem dedykowanego fotometru filtrowego NANOCOLOR PF-12 Plus.

Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru

Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w roztworach wodnych wybranych substancji chemicznych było oznaczane metodą miareczkową – jodometryczną z zastosowaniem kwasu siarkowego, jodku potasu oraz tiosiarczanu sodowego.

Kontrola ilości pozostałego nadtlenu wodoru

Stężenie nieprzereagowanego nadtlenu wodoru w mieszaninie po procesie pogłębionego utleniania poddawane było kontroli wizualnej za pomocą pasków wskaźnikowych QUANTOFIX.

6.1.3. Metodyka badań technologicznych – wydzielanie nadtlenu wodoru

Stanowisko badawcze i reagenty

Badania nad stężeniem wydzielanego nadtlenu wodoru z wytypowanych substancji chemicznych w zależności od wartości pH mieszaniny prowadzone były w skali laboratoryjnej w układzie porcjowym. Stanowisko badawcze składało się z:

- reaktora szklanego o objętości 1000 cm³
- indywidualnych mieszadeł magnetycznych
- pH-metru ze statywem firmy HANNA instruments

Do badań zastosowano następujące reagenty:

- węglan sodu peroksyhydrat
- mononadsiarczan potasu
- addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem w postaci preparatu handlowego Pertlenon
- wodorotlenek sodu NaOH – roztwór wodny 10%
- kwas siarkowy(VI) – roztwór wodny 10%

Procedura badawcza

W badaniach laboratoryjnych określających stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru z wybranych substancji chemicznych przyjęto następującą procedurę badawczą:

- wprowadzenie 500 cm³ wody destylowanej do reaktora szklanego

- wprowadzenie do reaktora określonej ilości wytypowanej substancji będącej alternatywnym źródłem nadtlenu wodoru
- mieszanie mieszaniny procesowej (prędkość 500 obr./min) do czasu całkowitego rozpuszczenia substancji w formie stałej
- korekta wartości pH mieszaniny procesowej w reaktorze szklanym do określonej wartości (mieszanie kontynuowane)
- pobór 100 cm³ próbki do badań z każdego reaktora
- oznaczenie ilości wydzielonego nadtlenu wodoru metodą jodometryczną (miareczkową)

Na podstawie otrzymanych wartości sporządzano wykresy zależności stężenia wydzielonego nadtlenu wodoru od dawki określonej substancji chemicznej i wartości pH mieszaniny.

6.1.4. [Metodyka badań technologicznych – modyfikacja reakcji Fentona](#)

Stanowisko badawcze i reagenty

Proces pogłębionego utleniania prowadzony był w skali laboratoryjnej w układzie porcjowym. Stanowisko badawcze składało się z:

- czterech reaktorów szklanych o objętości 250 cm³
- indywidualnych mieszadeł magnetycznych dla każdego reaktora
- pH-metru ze statywem firmy HANNA instruments

Do oddzielenia zawiesiny z pobranych próbek po przeprowadzonym procesie pogłębionego utleniania stosowano proces filtracji na sączkach ilościowych średnich (typ: 389, gramtura 84 g/m²) lub odwirowania w wirówce elektrycznej Centurifuge MPW-360 firmy Mechanika Precyzyjna (czas wirowania 10 minut, prędkość 2000 obr./min.).

Do badań zastosowano następujące reagenty:

- nadtlenek wodoru 30% r-r cz.d.a.
- węglan sodu peroksyhydrat
- mononadsiarczan potasu
- addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem w postaci preparatu handlowego Pertlenon

- wodorotlenek sodu NaOH cz. – w postaci granulowanej
- kwas siarkowy(VI) H₂SO₄ 98% r-r cz.d.a.
- wodorotlenek sodu NaOH – roztwór wodny 10%
- kwas siarkowy(VI) – roztwór wodny 10%

Procedura badawcza

W badaniach laboratoryjnych efektywności zmodyfikowanej reakcji Fentona przyjęto następującą procedurę badawczą:

- preparowanie ścieków syntetycznych na bazie wody destylowanej oraz określonej ilości substancji zanieczyszczających – faza badań wstępnych
- wprowadzenie 250 cm³ ścieków syntetycznych (faza badań wstępnych) lub ścieków rzeczywistych (faza badań końcowych) do reaktorów szklanych
- wprowadzenie do każdego reaktora określonej ilości roztworu nadtlenu wodoru lub wytypowanych substancji będących alternatywnymi źródłami nadtlenu wodoru
- mieszanie mieszaniny procesowej (prędkość 400 obr./min) do czasu całkowitego rozpuszczenia / wymieszania wprowadzonej substancji
- korekta wartość pH mieszaniny procesowej w każdym reaktorze szklanym do określonej wartości (mieszanie kontynuowane)
- wprowadzenie do każdego reaktora określonej ilości siarczanu(VI) żelaza(II) (mieszanie kontynuowane)
- zmniejszenie prędkości mieszania w reaktorach szklanych do około 250 obr./min i prowadzenie procesu przez określony czas
- po określonym czasie trwania procesu alkalizacja mieszanin procesowych we wszystkich reaktorach do wartości pH > 8
- pobór próbek do badań z każdego reaktora i usunięcie zawiesiny (filtracja / odwirowanie)
- sporządzenie z cieczy nadosadowej roztworów o odpowiednim rozcieńczeniu (jeżeli było to konieczne ze względu na zakres stosowanych testów do oznaczenia wartości wskaźnika ChZT)
- oznaczenie wartości ChZT w ściekach surowych oraz ściekach oczyszczonych

Celem wstępnych badań laboratoryjnych modyfikacji reakcji Fentona było określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń (oznaczanych jako ChZT) oraz wyznaczenie najkorzystniejszych parametrów prowadzenia procesu:

- dawki nadtlenu wodoru
- stosunku ilości jonów żelaza(II) do ilości nadtlenu wodoru
- wartości pH reakcji
- czasu trwania reakcji

Sumaryczna efektywność procesu pogłębionego utleniania (wyrażana procentowo, jako stopień usunięcia zanieczyszczeń) była obliczana zgodnie ze wzorem:

$$\text{stopień usunięcia } (\Delta\text{ChZT})[\%] = \frac{\text{ChZT}_0 - \text{ChZT}_k}{\text{ChZT}_0} \cdot 100\% \quad (30)$$

ChZT_0 – wartość wskaźnika ChZT w ściekach surowych, $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$

ChZT_k – wartość wskaźnika ChZT w ściekach oczyszczonych, $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$

6.2. Chemiczna redukcja azotanów

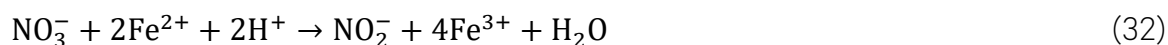
6.2.1. Wybrana metoda badawcza

Na podstawie wykonanego przeglądu literaturowego oraz wcześniejszych badań własnych [46], [47] zdecydowano o wykorzystaniu procesu chemicznej redukcji jonów azotanowych(V) w ściekach z zastosowaniem podwójnego czynnika redukcyjnego: żelaza w postaci metalicznej oraz mocznika. Wskazana metoda, ze względu na zastosowanie dwóch substancji o właściwościach redukcyjnych, charakteryzuje się znaczną efektywnością oraz mniejszą wrażliwością na zmienność warunków procesowych.

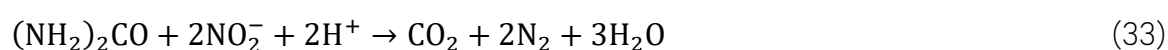
Proces redukcji azotanów w wybranej metodzie następuje dwustopniowo. Zgodnie z założeniami teoretycznymi w pierwszym etapie żelazo w postaci metalicznej odpowiada za reakcję redukcji jonów azotanowych(V) do jonów azotanowych(III):



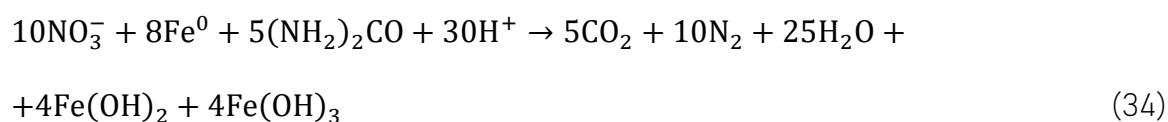
Powstałe w wyniku utleniania jony żelaza(II) również wchodzi w reakcję z jonami azotanowymi(V):



W kolejnym etapie mocznik, pełniący rolę substancji redukującej, wchodzi w reakcję z powstałymi jonami azotanowymi(III)



Sumaryczny zapis procesu redukcji można przedstawić następująco:



Zgodnie z przedstawionymi równaniami reakcji (31-34) czynnikiem niezbędnym do przebiegu procesu jest środowisko reakcji o odczynie kwaśnym (jony wodorowe). Dodatkowo do zainicjowania reakcji konieczne jest dostarczenie do układu reakcyjnego energii w postaci ciepła.

Produktami reakcji są obojętne gazy – dwutlenek węgla i azot oraz żelazo w postaci wodorotlenków (wodorotlenek żelaza(II) oraz wodorotlenek żelaza(III)).

W porównaniu do innych metod chemicznej redukcji (przedstawionych w rozdziale 2) wskazany proces można uznać za korzystniejszy technologicznie oraz ekonomicznie ze względu na:

- mniejszy wpływ rodzaju (postaci) stosowanego żelaza metalicznej, ponieważ w układzie stosowany jest drugi reduktor – mocznik. Dzięki temu możliwe jest wykorzystanie żelaza w postaci stałych wiórków lub kształtek
- mniejszą, niezbędną dawkę żelaza i w konsekwencji mniejszą ilość jonów żelaza(II) oraz żelaza(III) usuwanych w postaci wodorotlenków ze ścieków oczyszczonych (mniejsza ilość osadów)
- ogólną dostępność oraz konkurencyjną cenę stosowanych reagentów procesowych

6.2.2. Metodyka badań analitycznych

Analiza fizykochemiczna próbek była wykonywana dla ścieków syntetycznych surowych oraz oczyszczonych (po procesie chemicznej redukcji). Analiza ścieków obejmowała:

- pomiar wartości pH
- oznaczenie stężenia jonów azotanowych(V) (azotu azotanowego)
- oznaczenie stężenia jonów żelaza (ogólnego oraz żelaza(II)) – dla wybranych próbek
- kontrolę stężenia jonów azotanowych(III) (azotu azotynowego)

Pomiar wartości pH

Pomiar wartości pH był dokonywany za pomocą uniwersalnego pH-metru HI2002-02 wraz z elektrodą szklaną HI11310 firmy HANNA instruments. Urządzenie dokonywało pomiaru z dokładnością $\pm 0,01$ (dla temperatury 25°C).

Oznaczenie stężenia jonów azotanowych(V)

Do oznaczenia stężenia jonów azotanowych(V) stosowano zestaw standardowy do analizy fotometrycznej azotany firmy NANOCOLOR, wykorzystujący reakcję barwną z 2,6-dimetylofenolem w środowisku mieszaniny kwasu siarkowego i kwasu fosforowego. Metoda jest analogiczna do ISO 7890-1, DIN 38405-D9. Pomiar absorbancji wykonywano za pomocą spektrofotometru firmy Shimadzu UV-1800.

Oznaczenie stężenia jonów żelaza

Do oznaczenia stężenia jonów żelaza (ogólnego rozpuszczonego) oraz żelaza(II) stosowano zestaw standardowy do analizy fotometrycznej żelazo firmy NANOCOLOR, wykorzystujący reakcję barwną z 1,10-fenantroliną. Metoda jest analogiczna do APHA 3500-Fe D, DIN 38406-E1-1, ISO 6332. Pomiar absorbancji wykonywano za pomocą spektrofotometru firmy Shimadzu UV-1800.

Kontrola stężenia jonów azotanowych(III) oraz amonowych

Stężenie jonów azotanowych(III) (azotynów) oraz jonów amonowych w ściekach oczyszczonych było poddawane kontroli wizualnej za pomocą pasków wskaźnikowych QUANTOFIX.

6.2.3. Metodyka badań technologicznych – chemiczna redukcja azotanów(V)

Stanowisko badawcze i reagenty

Proces chemicznej redukcji azotanów prowadzony był w skali laboratoryjnej w układzie przepływowym. Decyzja o zastosowaniu układu przepływowego została podjęta na podstawie wcześniejszych badań własnych oraz danych literaturowych [46], [48].

Stanowisko badawcze składało się z:

- reaktora szklanego o pojemności 1 dm³
- mieszadła magnetycznego typu MS-PA firmy ChemLand
- pH-metru ze statywem firmy HANNA instruments
- grzejnika elektrycznego dwustanowiskowego
- kolumny szklanej prostej o średnicy 50 mm i wysokości 600 mm
- pompy cyrkulacyjnej typu membranowego – Grundfos DDC 15-4 o wydajności maksymalnej 15 dm³/h

Do badań zastosowano następujące reagenty:

- żelazo metaliczne w postaci stalowych kształtek – pierścieni Raschiga (jedna kształtka o wadze 20 g ± 1 g)
- mocznik (NH₂)₂CO cz.

- azotan(V) potasu cz.d.a.
- kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 98% r-r cz.d.a.
- wodorotlenek sodu NaOH – roztwór wodny 10%
- kwas siarkowy(VI) – roztwór wodny 10%

Procedura badawcza

W badaniach laboratoryjnych efektywności chemicznej redukcji azotanów(V) przyjęto następującą procedurę badawczą:

- preparowanie ścieków syntetycznych na bazie wody destylowanej oraz określonej ilości azotanu(V) potasu (faza badań wstępnych)
- wprowadzenie 1000 cm^3 ścieków syntetycznych lub ścieków rzeczywistych do reaktora szklanego
- ogrzanie ścieków syntetycznych do temperatury $35^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$
- wprowadzenie do reaktora określonej dawki mocznika
- mieszanie ścieków syntetycznych (prędkość 400 obr./min) do czasu całkowitego rozpuszczenia mocznika
- korekta wartość pH mieszaniny procesowej w reaktorze szklanym do określonej wartości
- wprowadzenie ścieków syntetycznych do kolumny procesowej wypełnionej kształtkami stalowymi
- uruchomienie pompy i recyrkulacja mieszaniny w kolumnie przez określony czas
- opróżnienie kolumny do reaktora szklanego i pobór próbki do badań analitycznych
- sporządzenie roztworów o odpowiednim rozcieńczeniu (jeżeli było to konieczne ze względu na zakres stosowanych testów do oznaczenia stężenia azotanów(V) lub żelaza)
- oznaczenie wybranych parametrów w ściekach surowych oraz ściekach oczyszczonych

Celem badań laboratoryjnych reakcji chemicznej redukcji było określenie efektywności usuwania jonów azotanowych(V) ze ścieków oraz wyznaczenie najkorzystniejszych parametrów prowadzenia procesu:

- dawki reagentów procesowych
- wartości pH reakcji
- temperatury prowadzenia procesu
- czasu trwania reakcji

Sumaryczna efektywność procesu chemicznej redukcji (wyrażana procentowo, jako stopień usunięcia zanieczyszczeń) była obliczana zgodnie ze wzorem (35):

$$\text{stopień usunięcia } (\Delta N - \text{NO}_3)[\%] = \frac{(N-\text{NO}_3)_0 - (N-\text{NO}_3)_k}{(N-\text{NO}_3)_0} \cdot 100\% \quad (35)$$

$(N-\text{NO}_3)_0$ – wartość stężenia azotu azotanowego w ściekach surowych, mg/dm^3

$(N-\text{NO}_3)_k$ – wartość stężenia azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych, mg/dm^3

6.3. Chemiczne strącanie siarczanów

6.3.1. Wybrana metoda badawcza

Na podstawie wykonanego przeglądu literaturowego zdecydowano o wykorzystaniu procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) w ściekach do postaci etryngitu z zastosowaniem cementu glinowo-wapniowego (źródło jonów glinu i wapnia niezbędnych do reakcji strącania).

Zastosowanie cementu zamiast odczynników chemicznych w niniejszej metodzie związane było z aspektem opłacalności ekonomicznej oraz dostępności produktu na rynku.

6.3.2. Metodyka badań analitycznych

Analiza fizykochemiczna próbek była wykonywana dla ścieków syntetycznych surowych oraz oczyszczonych (po procesie chemicznego strącania). Analiza ścieków obejmowała:

- pomiar wartości pH
- oznaczenie stężenia jonów siarczanowych(V) (siarczanów)

Pomiar wartości pH

Pomiar wartości pH był dokonywany za pomocą uniwersalnego pH-metru HI2002-02 wraz z elektrodą szklaną HI11310 firmy HANNA instruments. Urządzenie dokonywało pomiaru z dokładnością $\pm 0,01$ (dla temperatury 25°C).

Oznaczenie stężenia jonów siarczanowych(VI)

Do oznaczenia stężenia jonów siarczanowych(VI) stosowano testy probówkowe do analizy fotometrycznej siarczany firmy NANOCOLOR bazujące na pomiarze zmętnienia spowodowanego wytrącaniem siarczanu baru. Metoda jest analogiczna do APHA 4500-SO₄-E. Pomiar wartości stężenia siarczanów był przeprowadzany z wykorzystaniem dedykowanego fotometru filtrowego NANOCOLOR PF-12 Plus.

6.3.3. Metodyka badań technologicznych – chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI)

Stanowisko badawcze i reagenty

Proces chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) prowadzony był w skali laboratoryjnej w układzie porcjowym.

Stanowisko badawcze składało się z:

- 4 szt. reaktorów szklanych o pojemności 500 cm³
- flokulatora sześciostanowiskowego firmy Velp (Envag)
- pH-metru ze statywem firmy HANNA instruments

Do badań zastosowano następujące reagenty:

- siarczan(VI) potasu cz.d.a.
- wodorotlenek wapnia – roztwór 5%
- tlenek wapnia (czystość 90%)
- cement glinowo-wapniowy Górkal 40
 - zawartość Al₂O₃ > 41%
 - zawartość CaO > 35,5%
 - zawartość SiO₂ < 4%
 - zawartość Fe₂O₃ ≤ 16%
- wodorotlenek sodu NaOH – roztwór wodny 10%
- kwas siarkowy(VI) – roztwór wodny 10%

Do oddzielenia osadów po przeprowadzonym procesie chemicznej redukcji stosowano proces sedymentacji (okres 30 minut) lub dodatkowej filtracji na sączkach ilościowych średnich (typ: 389, gramtura 84 g/m²).

Procedura badawcza

W badaniach laboratoryjnych efektywności chemicznej redukcji azotanów(V) przyjęto następującą procedurę badawczą:

- preparowanie ścieków syntetycznych na bazie wody destylowanej oraz określonej ilości siarczanu(VI) potasu (faza badań wstępnych)

- wprowadzenie 500 cm³ ścieków syntetycznych lub ścieków rzeczywistych do każdego reaktora szklanego
- wprowadzenie do reaktora określonej dawki cementu
- mieszanie ścieków (prędkość 250 obr./min) w celu homogenizacji mieszaniny
- korekta wartość pH mieszaniny procesowej w reaktorze szklanym do określonej wartości
- zmniejszenie prędkości mieszania do 75 obr./min i kontynuacja procesu mieszania wraz z okresową kontrolą i korektą wartości pH w czasie trwania procesu
- po określonym czasie wyłączenie mieszania i separacja powstałego osadu
- sporządzenie roztworów o odpowiednim rozcieńczeniu (jeżeli było to konieczne ze względu na zakres stosowanych testów do oznaczenia stężenia siarczanów)
- oznaczenie wybranych parametrów w ściekach surowych oraz ściekach oczyszczonych

Celem badań laboratoryjnych reakcji chemicznej redukcji było określenie efektywności usuwania jonów siarczanowych(VI) ze ścieków oraz wyznaczenie najkorzystniejszych parametrów prowadzenia procesu:

- dawki reagentów procesowych – cementu glinowo-wapniowego
- wartości pH reakcji
- czasu trwania reakcji

Sumaryczna efektywność procesu chemicznego strącania (wyrażana procentowo, jako stopień usunięcia zanieczyszczeń) była obliczana zgodnie ze wzorem:

$$\text{stopień usunięcia (SO}_4\text{)}[\%] = \frac{(S-\text{SO}_4)_0 - (S-\text{SO}_4)_k}{(S-\text{SO}_4)_0} \cdot 100\% \quad (36)$$

$(S-\text{SO}_4)_0$ – wartość stężenia jonów siarczanowych(VI) w ściekach surowych, mg/dm³

$(S-\text{SO}_4)_k$ – wartość stężenia jonów siarczanowych(VI) w ściekach oczyszczonych, mg/dm³

7. Wyniki i omówienie badań alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru

7.1. Wydzielanie nadtlenu wodoru

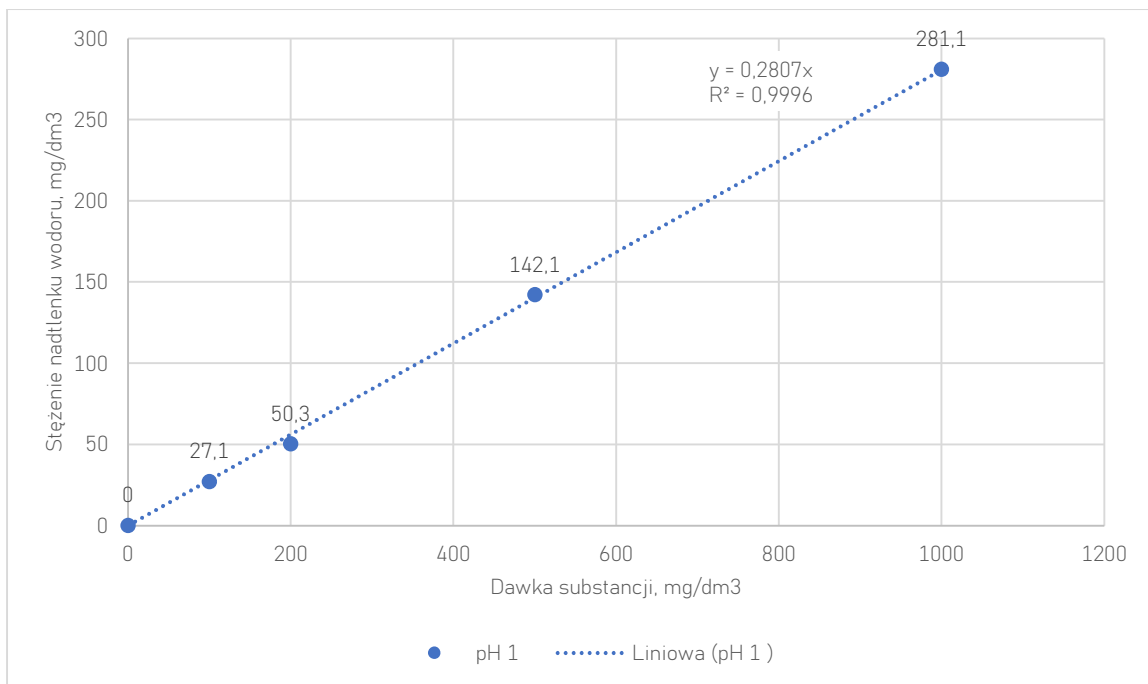
W wybranej do badań laboratoryjnych modyfikacji reakcji Fentona zastosowane zostały substancje, które w roztworach wodnych podlegają rozpadowi z wydzielaniem nadtlenu wodoru. Ze względu na bezpośredni udział nadtlenu wodoru w reakcji pogłębionego utleniania, ilość wydzielanej substancji aktywnej była kluczowym parametrem do wyznaczenia niezbędnej dawki alternatywnego źródła nadtlenu wodoru.

Założenia procesowe:

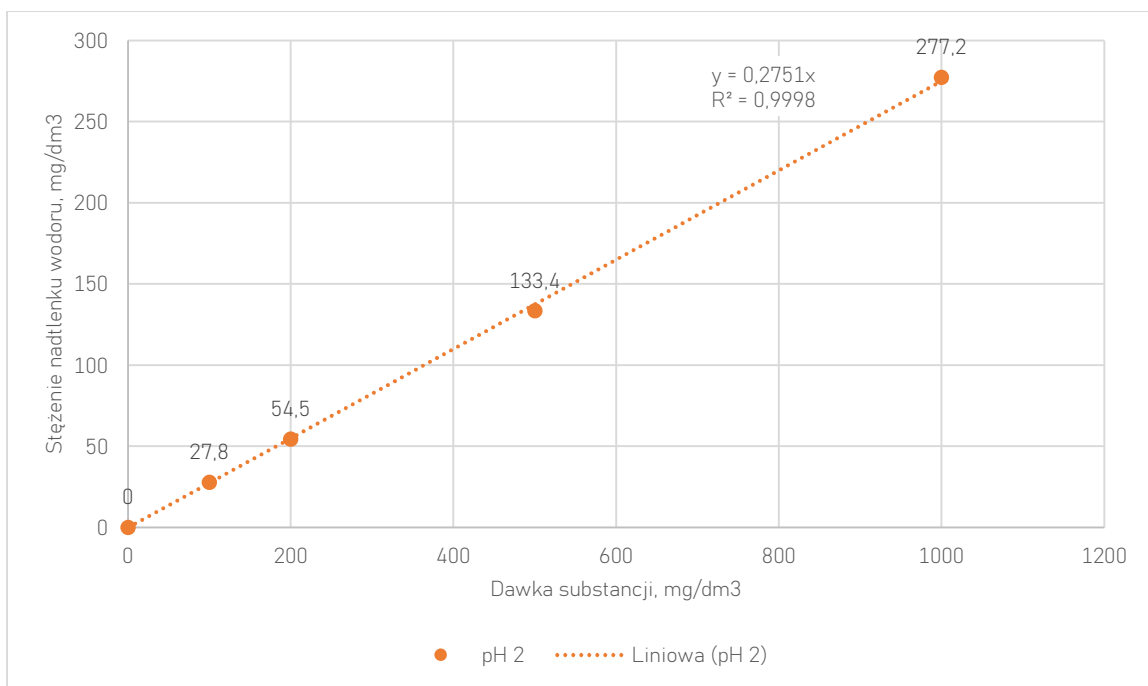
- zastosowane dawki wybranych substancji: 100, 200, 500, 1000 mg/dm³
- zakres wartości pH: 1-5
- czas reakcji: 1 minuta

7.1.1. Nadwęglan sodu

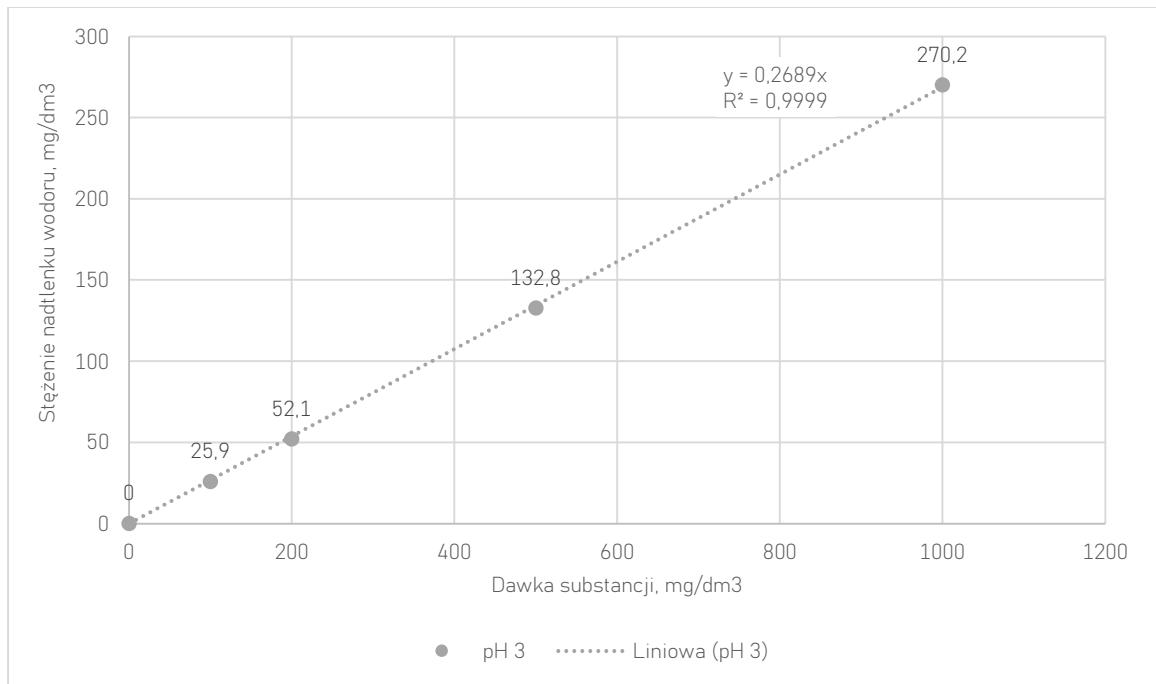
W pierwszej kolejności zbadany został wpływ wartości pH roztworu wodnego na stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru z nadwęglanu sodu. Wyniki analiz dla poszczególnych wartości pH zostały zobrazowane na wykresach od 4 do 8, a uzyskane zależności matematyczne w tabeli 4.



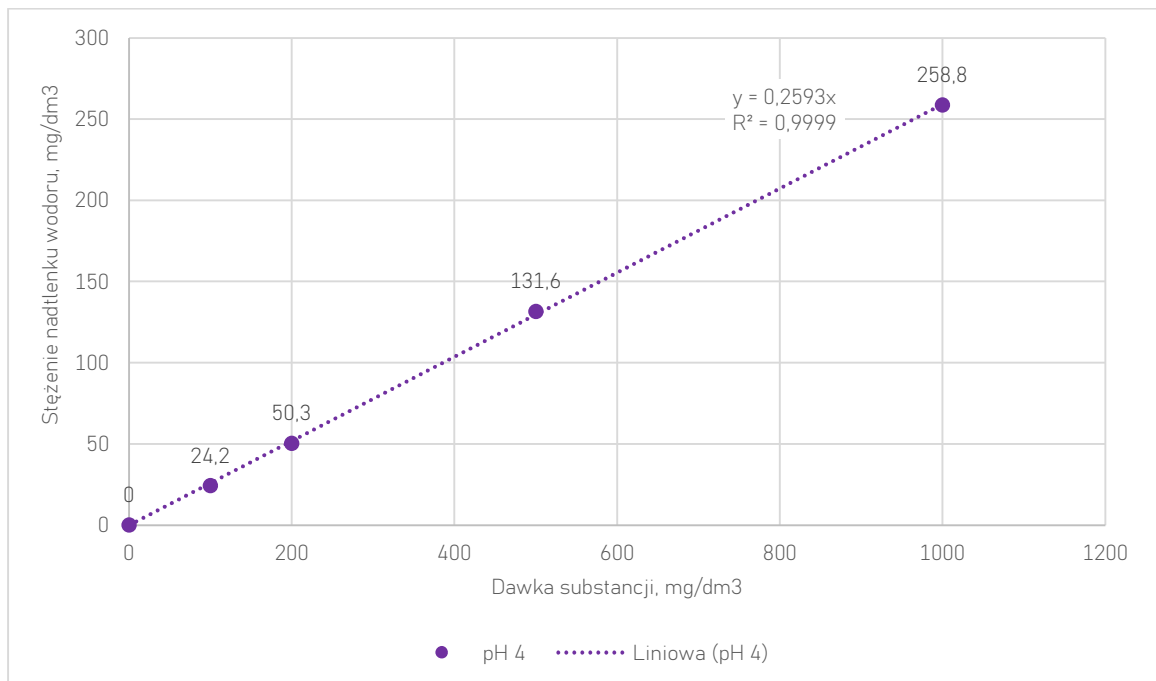
Wykres 4. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 1



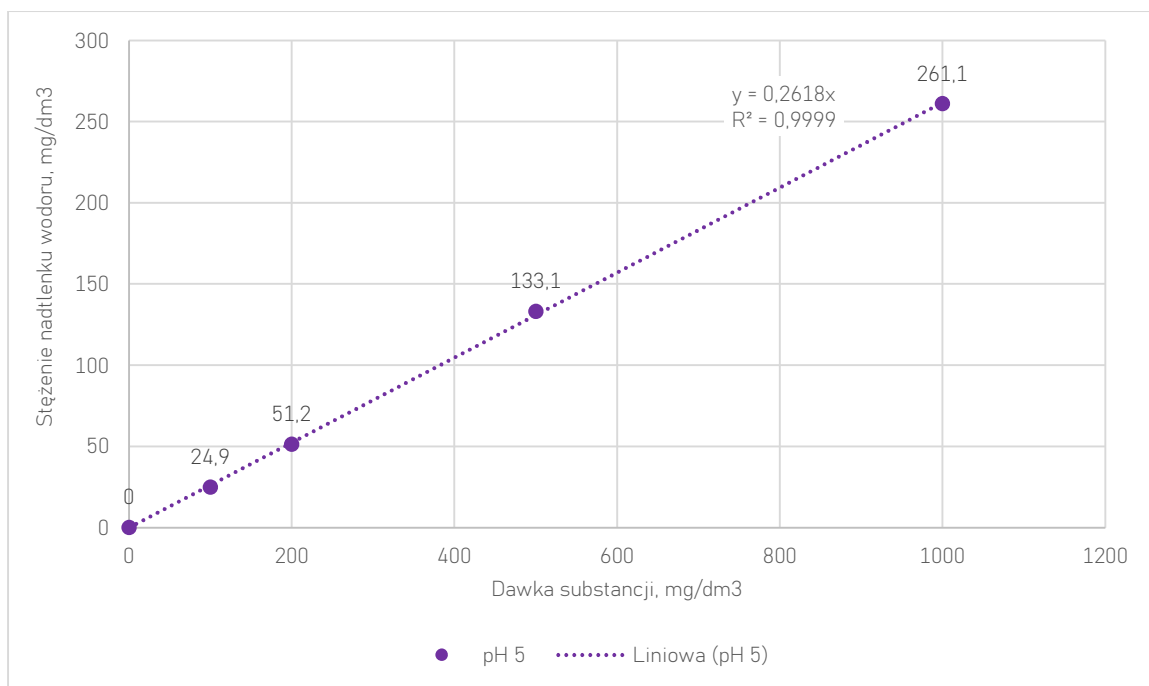
Wykres 5. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 2



Wykres 6. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 3



Wykres 7. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 4



Wykres 8. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 5

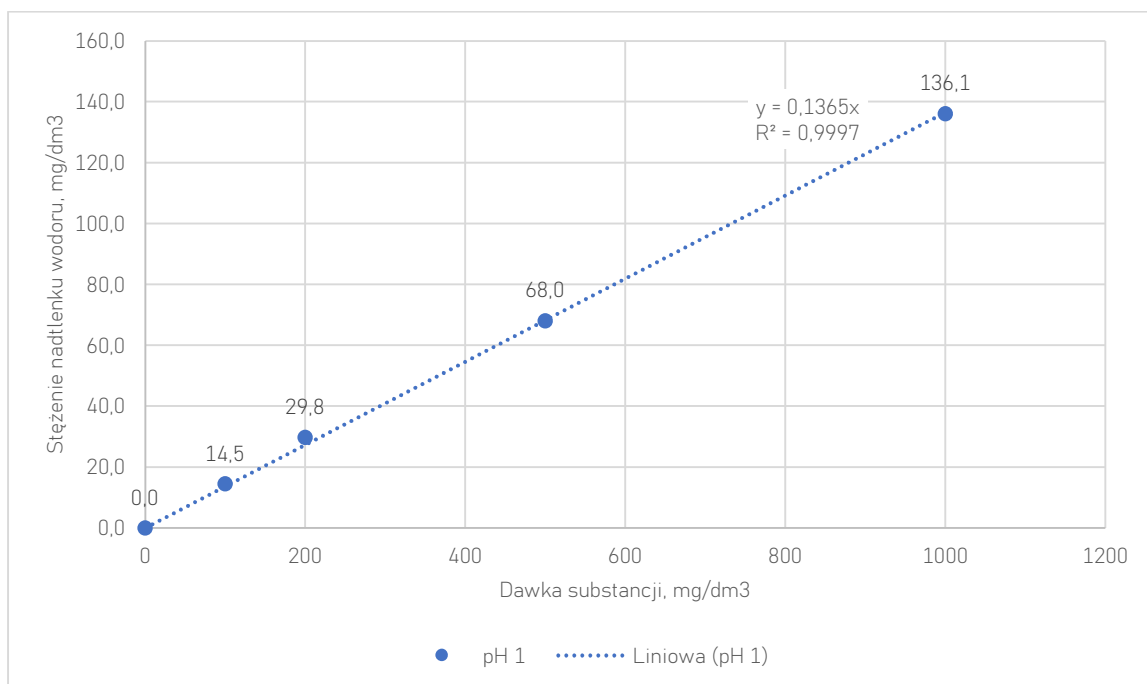
Tabela 4. Zależności matematyczne pomiędzy wartością pH a ilością uwalnianego nadtlenu wodoru z nadwęglanu sodu

pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
$y=0,281x$	$y=0,275x$	$y=0,269x$	$y=0,259x$	$y=0,262x$
$R^2=0,9996$	$R^2=0,9998$	$R^2=0,9999$	$R^2=0,9999$	$R^2=0,9999$

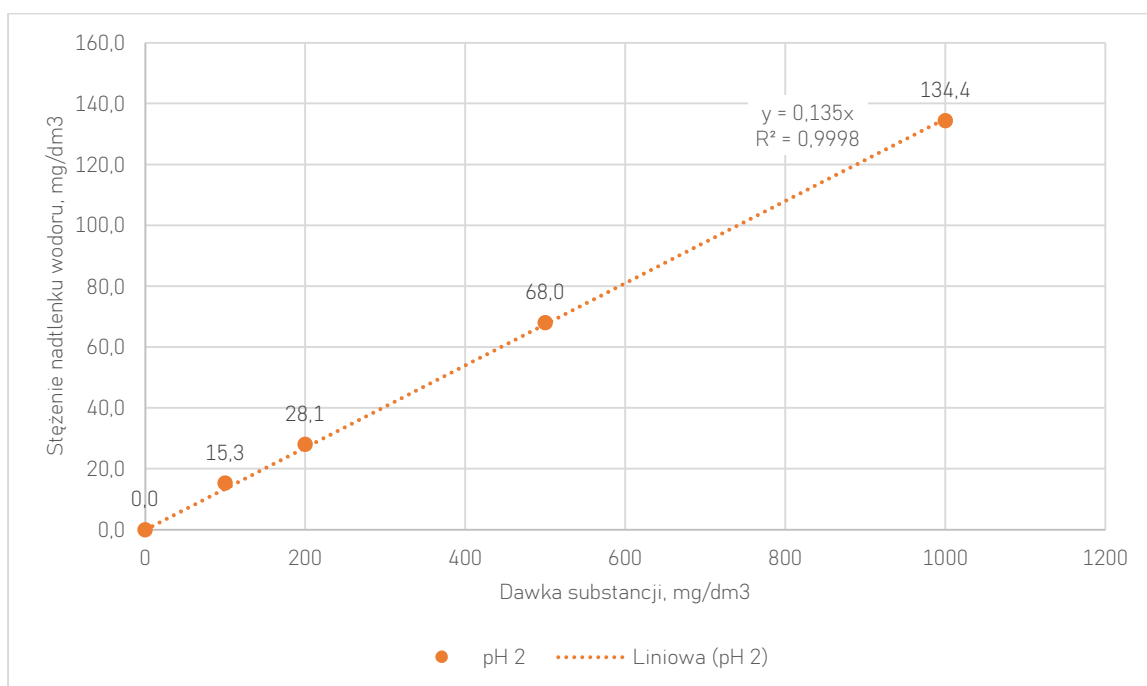
Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić ścisłą korelację liniową pomiędzy ilością wydzielanego nadtlenu wodoru a dawką nadwęglanu sodu w założonym zakresie wartości pH roztworów wodnych. Największe stężenie H_2O_2 oznaczone zostało dla wartości pH mieszaniny wynoszącej 1. Następnie, wraz ze zwiększeniem wartości pH, ilość wydzielanego nadtlenu wodoru ulegała zmniejszeniu. Taka tendencja została zaobserwowana dla wartości pH 2, 3 i 4. Dla wartości pH 5 stężenie H_2O_2 zwiększyło się (w stosunku do wartości pH 4). Niemniej jednak należy zauważyć, że dla całego badanego zakresu różnice ilości wydzielanego nadtlenu wodoru były nieznaczne.

7.1.2. Mononadsiarczan potasu

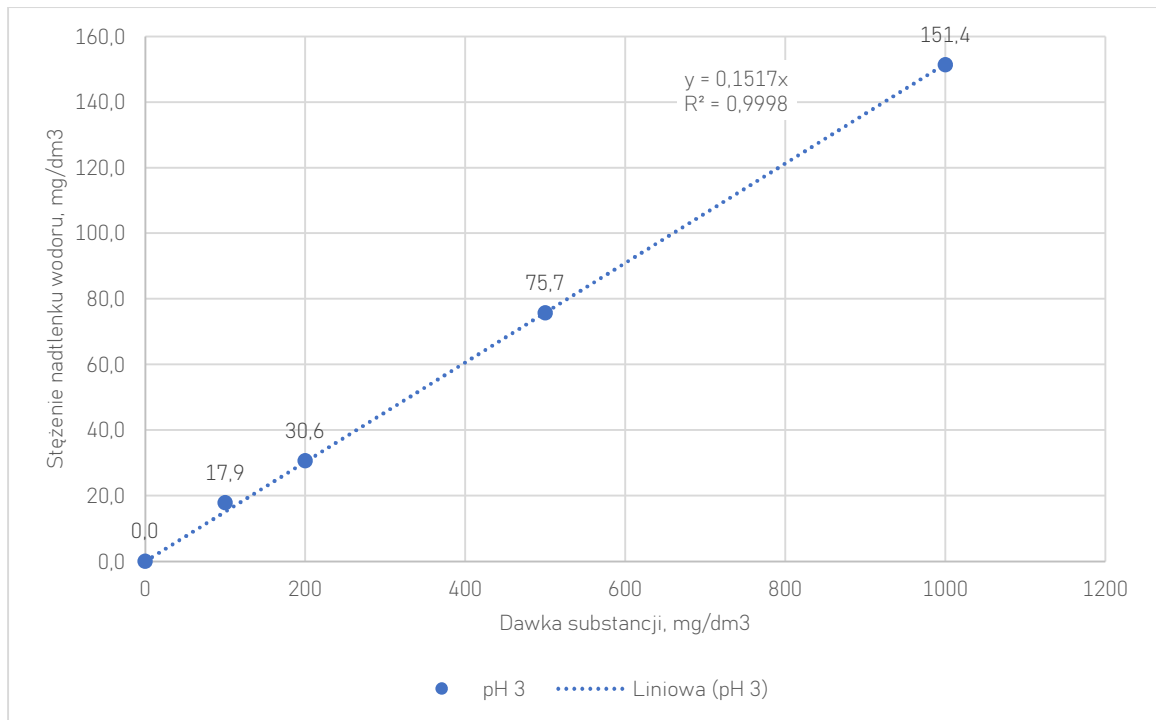
Następną substancją, która została poddana badaniom laboratoryjnym, był mononadsiarczan potasu. Wyniki analiz dla poszczególnych wartości pH zostały zobrazowane na wykresach od 9 do 13, a uzyskane zależności matematyczne w tabeli 5.



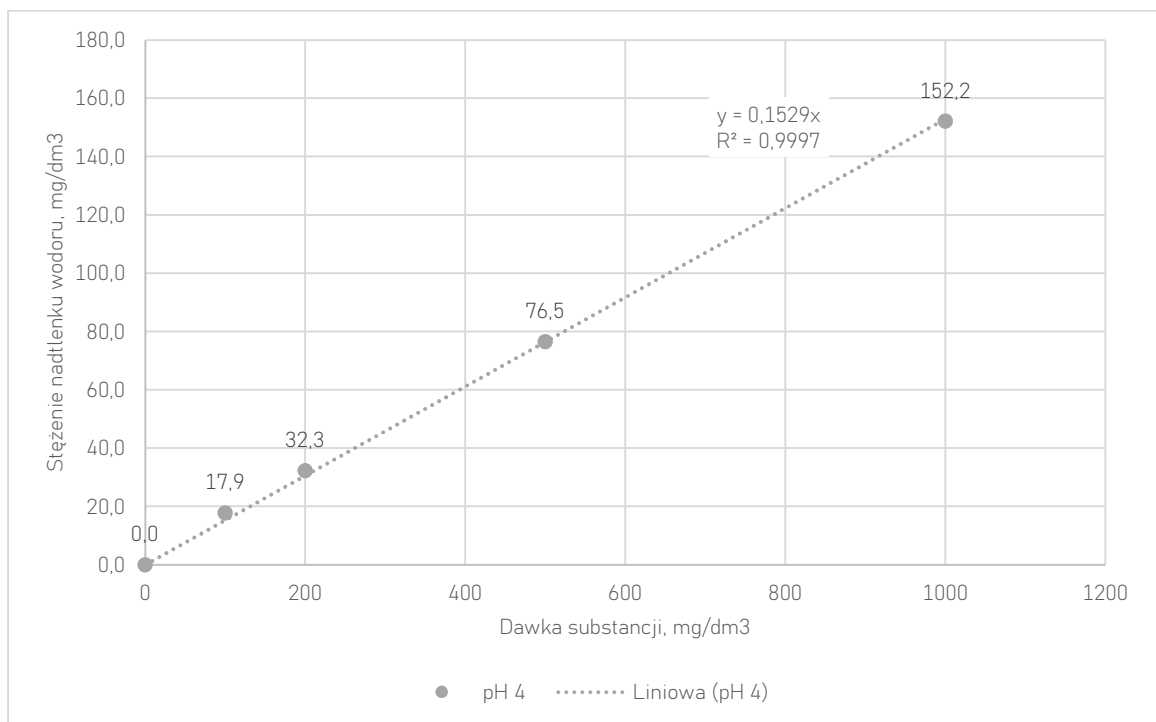
Wykres 9. Stężenie wydzielanego nadtlenku wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 1



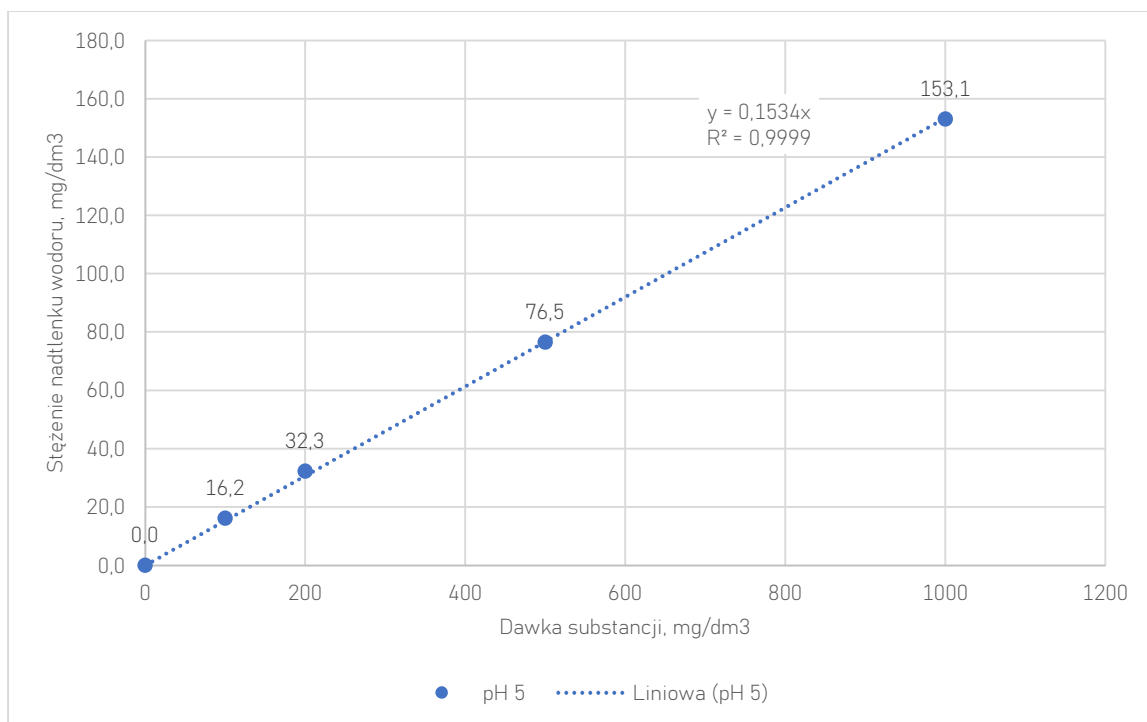
Wykres 10. Stężenie wydzielanego nadtlenku wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 2



Wykres 11. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 3



Wykres 12. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 4



Wykres 13. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 5

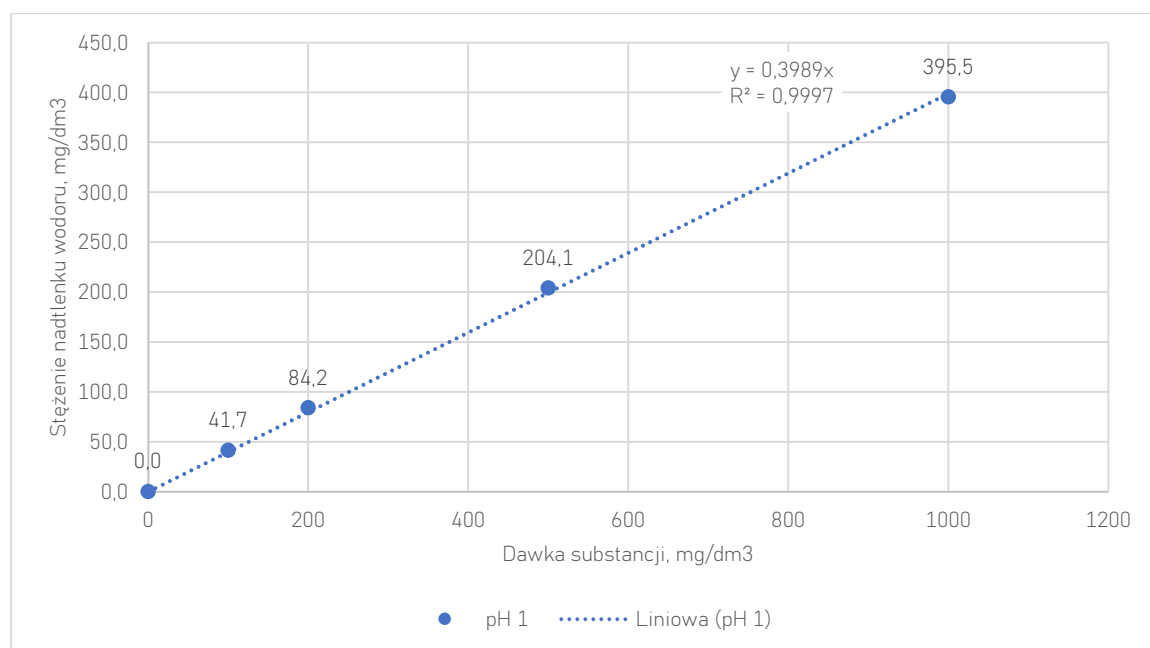
Tabela 5. Zależności matematyczne pomiędzy wartością pH a ilością uwalnianego nadtlenu wodoru z mononadsiarczanu sodu

pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
$y=0,137x$	$y=0,135x$	$y=0,152x$	$y=0,153x$	$y=0,153x$
$R^2=0,9997$	$R^2=0,9998$	$R^2=0,9998$	$R^2=0,9997$	$R^2=0,9999$

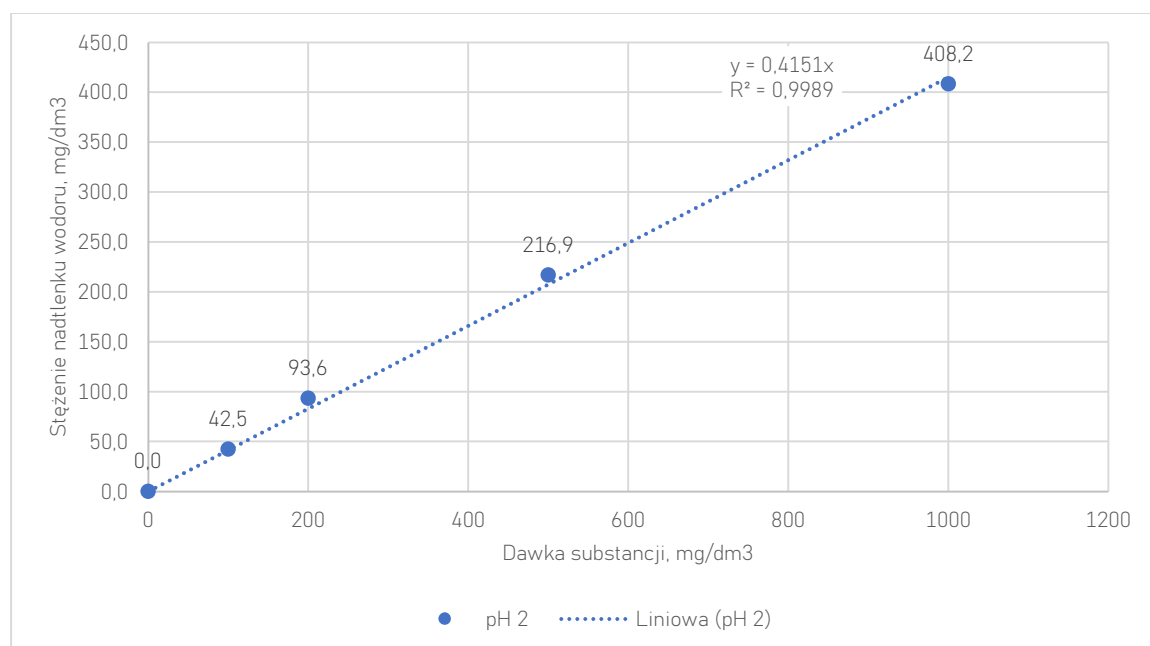
Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że dla zakresu pH od 1 do 5 występowała liniowa zależność stężenia wydzielanego nadtlenu od dawki mononadsiarczanu potasu. Oznaczone wartości stężeń nadtlenu wodoru dla dolnych, granicznych wartości (pH 1 oraz pH 2) były bardzo do siebie zbliżone. W przeciwieństwie do nadwęglanu sodu, największe stężenie H₂O₂ oznaczone zostało dla wartości pH roztworu w przedziale od 3 do 5. Jednakże w tym wypadku także różnica pomiędzy otrzymanymi wynikami prób była pomijalnie mała.

7.1.3. Pertlenon

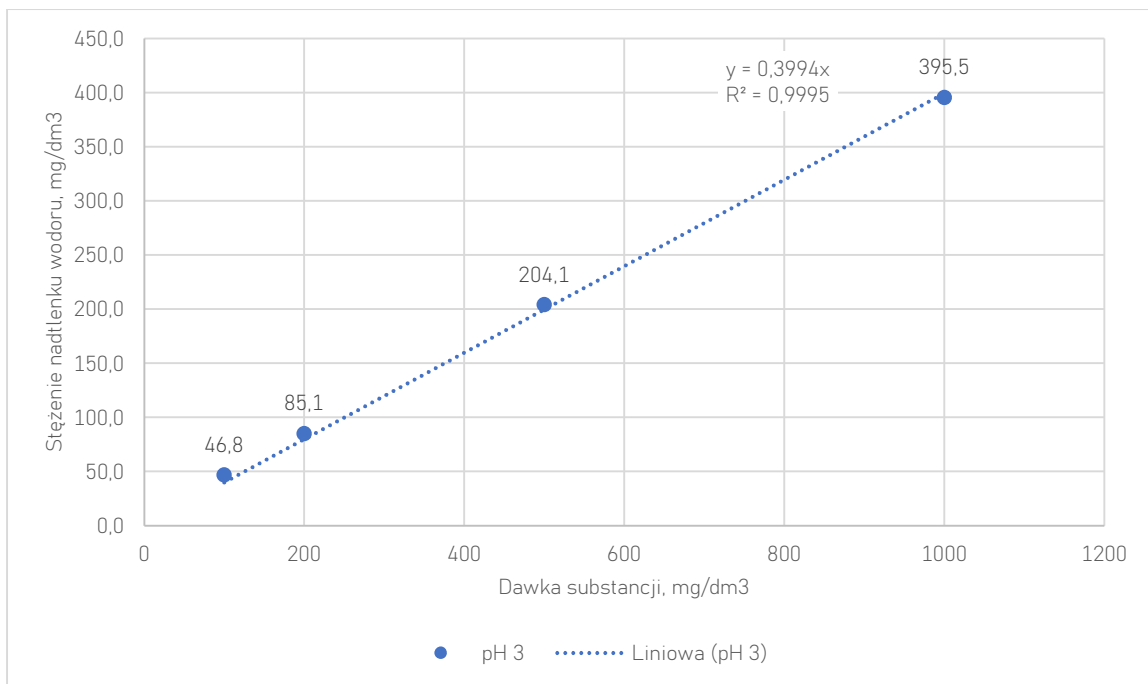
Jako ostatnie alternatywne źródło nadtlenu wodoru w reakcji Fentona, które zostało poddane analizie, wybrano produkt handlowy Pertlenon, czyli addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem. Wyniki analiz dla poszczególnych wartości pH zostały zobrazowane na wykresach od 14 do 18, a uzyskane zależności matematyczne w tabeli 6.



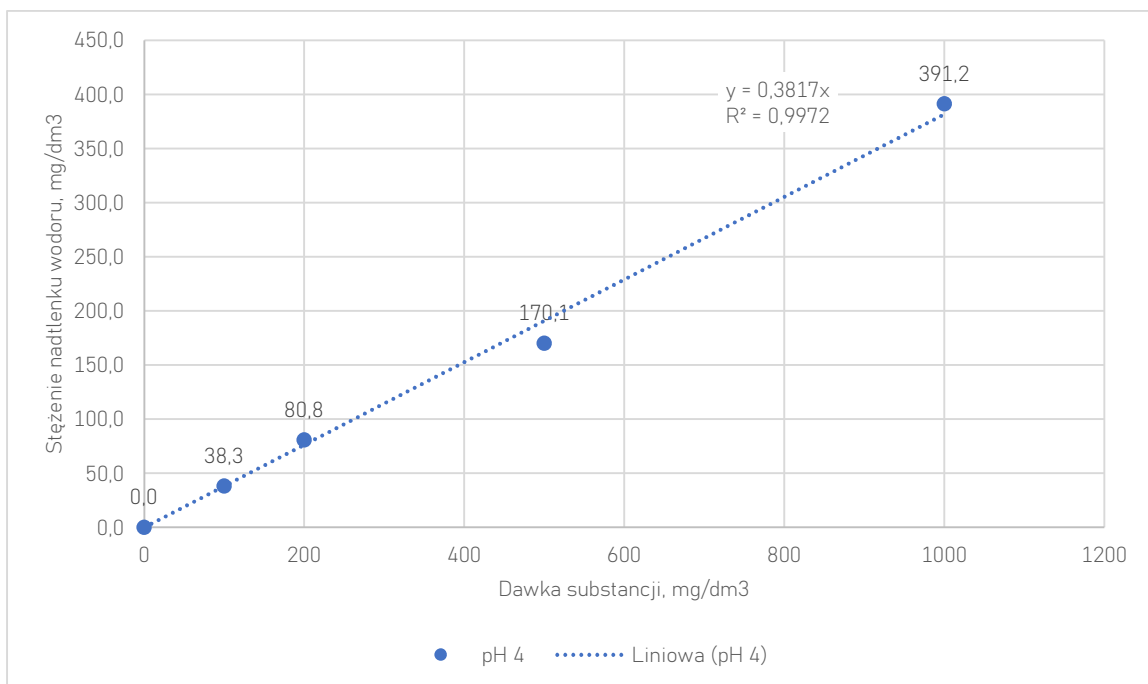
Wykres 14. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 1



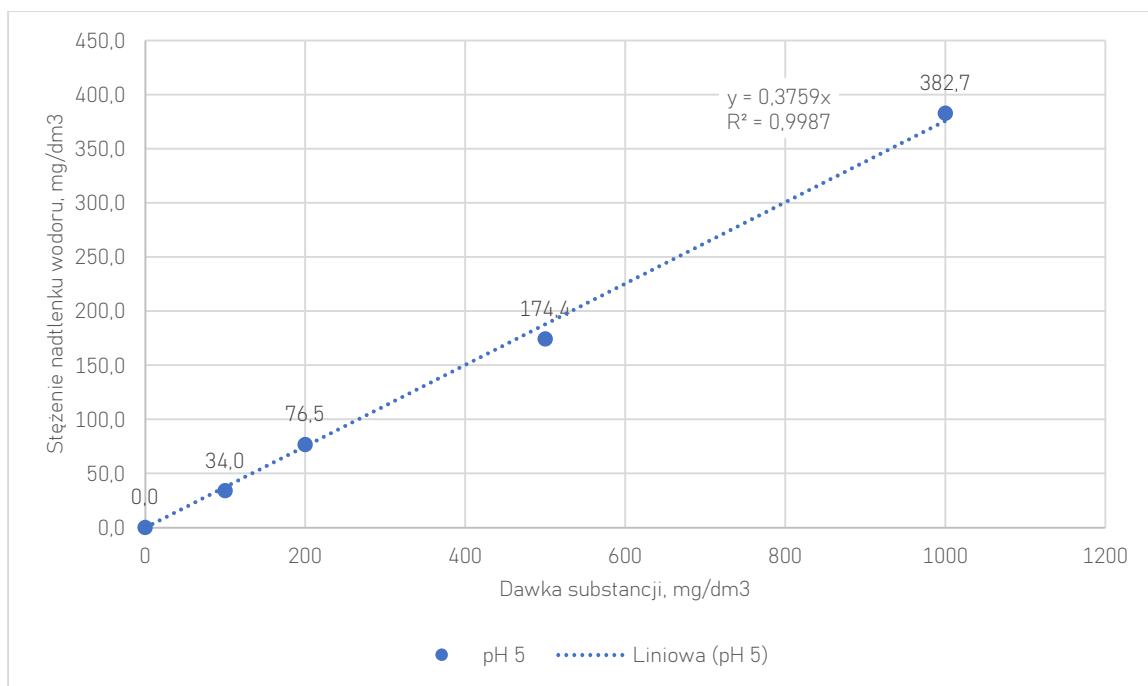
Wykres 15. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 2



Wykres 16. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 3



Wykres 17. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 4



Wykres 18. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 5

Tabela 6. Zależności matematyczne pomiędzy wartością pH a ilością uwalnianego nadtlenu wodoru z preparatu Pertlenon

pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
$y=0,399x$	$y=0,415x$	$y=0,399x$	$y=0,382x$	$y=0,376x$
$R^2=0,9997$	$R^2=0,9989$	$R^2=0,9995$	$R^2=0,9972$	$R^2=0,9987$

Uzyskane wyniki oznaczeń wskazały, że ilość wydzielanego nadtlenu wodoru z preparatu Pertlenon była największa w porównaniu do dwóch pozostałych substancji i wynosiła około 40% dozowanej dawki. W tym wypadku również stwierdzono liniową zależność pomiędzy dawką utleniacza, a stężeniem uwalnianego nadtlenu wodoru w badanym zakresie wartości pH. Największa ilość H₂O₂ została oznaczona dla wartości pH roztworu wynoszącej 2. Zmiana odczynu na mniej kwaśny powodowała zmniejszenie wydzielania nadtlenu wodoru.

8. Wyniki i omówienie badań wstępnych

8.1. Modyfikacja reakcji Fentona

8.1.1. Wyznaczenie najkorzystniejszej dawki H₂O₂

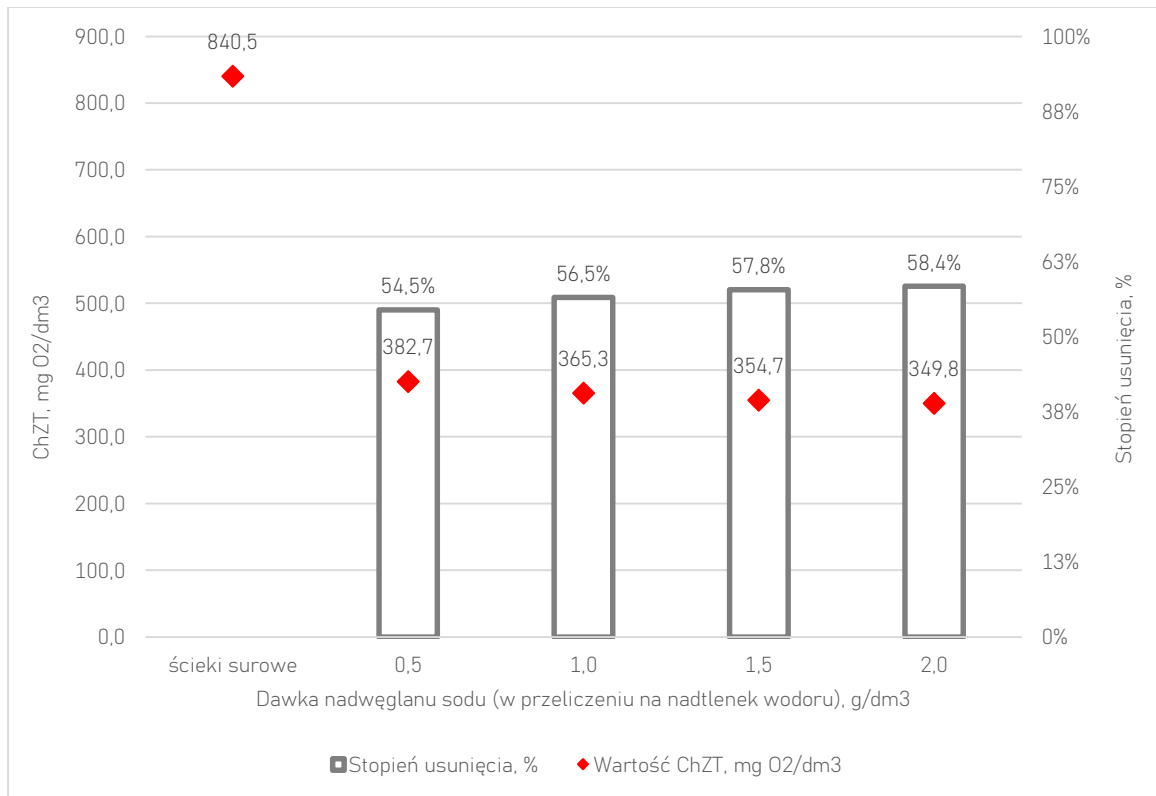
Badania nad modyfikacją reakcji Fentona z zastosowaniem alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru rozpoczęto od wyznaczenia najkorzystniejszej dawki H₂O₂. Do testów przyjmując następujące założenia procesowe:

- źródło nadtlenu wodoru: nadwęglan sodu (granulat)
- stosunek ilości jonów żelaza(II) do ilości nadtlenu wodoru: 0,5
- początkowa wartość pH reakcji: 3
- czas reakcji: 60 minut
- zakres testowanych dawek w przeliczeniu na H₂O₂: od 0,5 do 5,0 g/dm³
- wartość ChZT w ściekach syntetycznych: od 840,5 – 904,8 mg O₂/dm³
- ścieki syntetyczne preparowane na bazie wody destylowanej oraz bulionu odżywczego i tryptonu

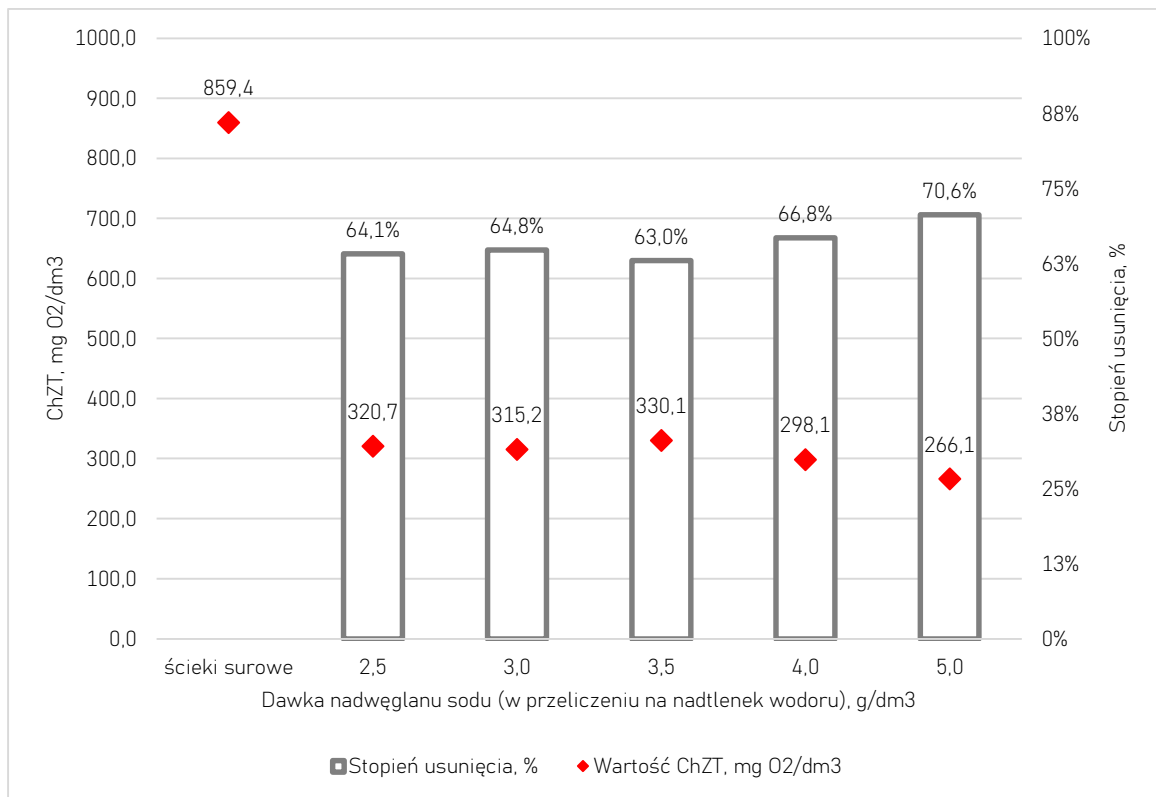
Wybór nadwęglanu sodu, jako początkowe źródło nadtlenu wodoru w reakcji Fentona, został dokonany na podstawie źródeł literaturowych, które potwierdziły skuteczność niniejszego związku w omawianym procesie [49]–[51]. Dodatkowo substancja ta nie wykazuje właściwości toksycznych i jest ogólnodostępna na rynku, ze względu na zastosowanie w produkcji detergentów piorących. Dawka nadwęglanu sodu była obliczana na podstawie wyznaczonej zależności matematycznej wydzielania nadtlenu wodoru dla wartości pH 3.

Badania nad wyznaczeniem najkorzystniejszej dawki prowadzono z podziałem na dwa zakresy – pierwszy od 0,5 do 2,0 g/dm³ oraz drugi od 2,5 do 5,0 g/dm³.

Otrzymane wyniki badań dla poszczególnych zakresów dawek zostały zobrazowane na wykresie 19 oraz wykresie 20.



Wykres 19. Efektywność reakcji Fentona w zależności od dawki nadwęglanu sodu (w przeliczeniu na H₂O₂) – dawki od 0,5 do 2,0 g/dm³



Wykres 20. Efektywność reakcji Fentona w zależności od dawki nadwęglanu sodu (w przeliczeniu na H₂O₂) – dawki od 0,25 do 5,0 g/dm³

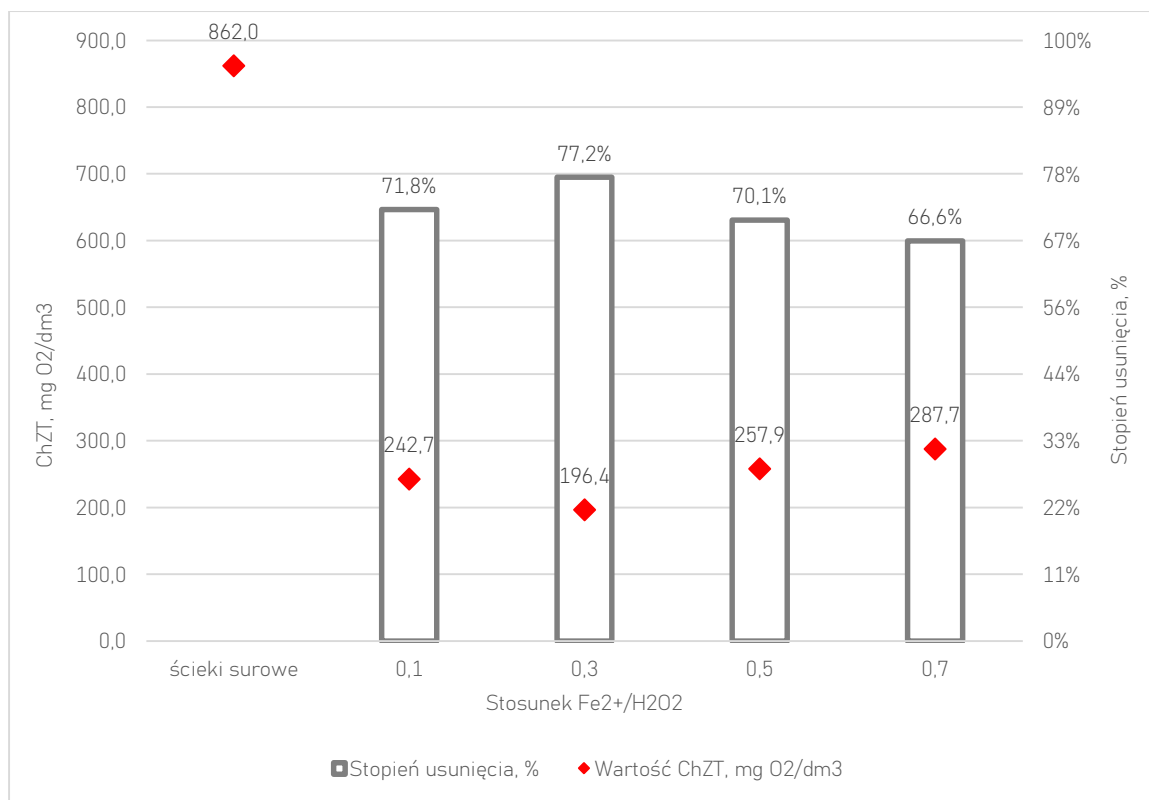
Wykonane badania laboratoryjne potwierdziły skuteczność reakcji Fentona w całym spektrum przyjętych dawek substancji aktywnej. Stopień usunięcia zanieczyszczeń wynosił od 54,5% aż do 70,6%. Najmniejszą efektywność zaobserwowano dla przedziału dawek od 0,5 do 2,0 g/dm³ i wynosiła ona od 54% do 58,4%. Różnice wartości ChZT w ściekach oczyszczonych były pomijalnie małe. Począwszy od dawki 2,5 g/dm³ stopień usunięcia zanieczyszczeń zwiększył się i wynosił ponad 60%. Najlepsza efektywność została uzyskana dla największej dawki – 5 g/dm³ H₂O₂, dla której stopień usunięcia przekroczył 70%. Pomimo znacznej efektywności, otrzymana wartość ChZT w ściekach oczyszczonych – 266,1 mg O₂/dm³ przekraczała dopuszczalną wartość graniczną w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej [52]. Niemniej jednak, ze względu na największy stopień usunięcia zanieczyszczeń ze ścieków, za najkorzystniejszą przyjęto dawkę 5 g/dm³, którą to użyto do dalszych badań.

8.1.2. Wyznaczenie najkorzystniejszego stosunku Fe²⁺/H₂O₂

Po wyznaczeniu najkorzystniejszej dawki H₂O₂ przeprowadzono badania efektywności reakcji Fentona dla różnych wartości stosunku ilościowego jonów żelaza(II) oraz nadtlenu wodoru. Do testów przyjęto następujące założenia procesowe:

- najkorzystniejsza dawka w przeliczeniu na H₂O₂: 5,0 g/dm³
- początkowa wartość pH reakcji: 3
- czas reakcji: 60 minut
- zakres wartości stosunku Fe²⁺/H₂O₂: od 0,1 do 0,7
- ścieki syntetyczne preparowane na bazie wody destylowanej oraz bulionu odżywczego i tryptonu

Otrzymane wyniki badań dla poszczególnych zakresów dawek zostały zobrazowane na wykresie 21.



Wykres 21. Efektywność reakcji Fentona w zależności od stosunku Fe²⁺/H₂O₂

Otrzymane wyniki wartości wskaźnika ChZT w ściekach oczyszczonych potwierdziły wpływ stosunku ilości jonów żelaza(II) do ilości nadtlenu wodoru w układzie na efektywność procesu. Największy stopień usunięcia zanieczyszczeń został uzyskany dla stosunku wynoszącego 0,3. Dalsze zwiększenie stężenia Fe²⁺ w mieszaninie powodowało inhibitowanie reakcji i zmniejszenie efektywności (najprawdopodobniej związanej ze zjawiskiem „zmiatania” rodników hydroksylowych). Również zbyt mała ilość jonów żelaza(II) oddziaływała niekorzystnie. Uzyskana najmniejsza wartość wskaźnika ChZT wynosząca 196,4 mg O₂/dm³ dla stosunku 0,3, pomimo że nie spełnia wymagań Rozporządzenia [52] została uznana za najkorzystniejszą i zastosowano ją w dalszych badaniach.

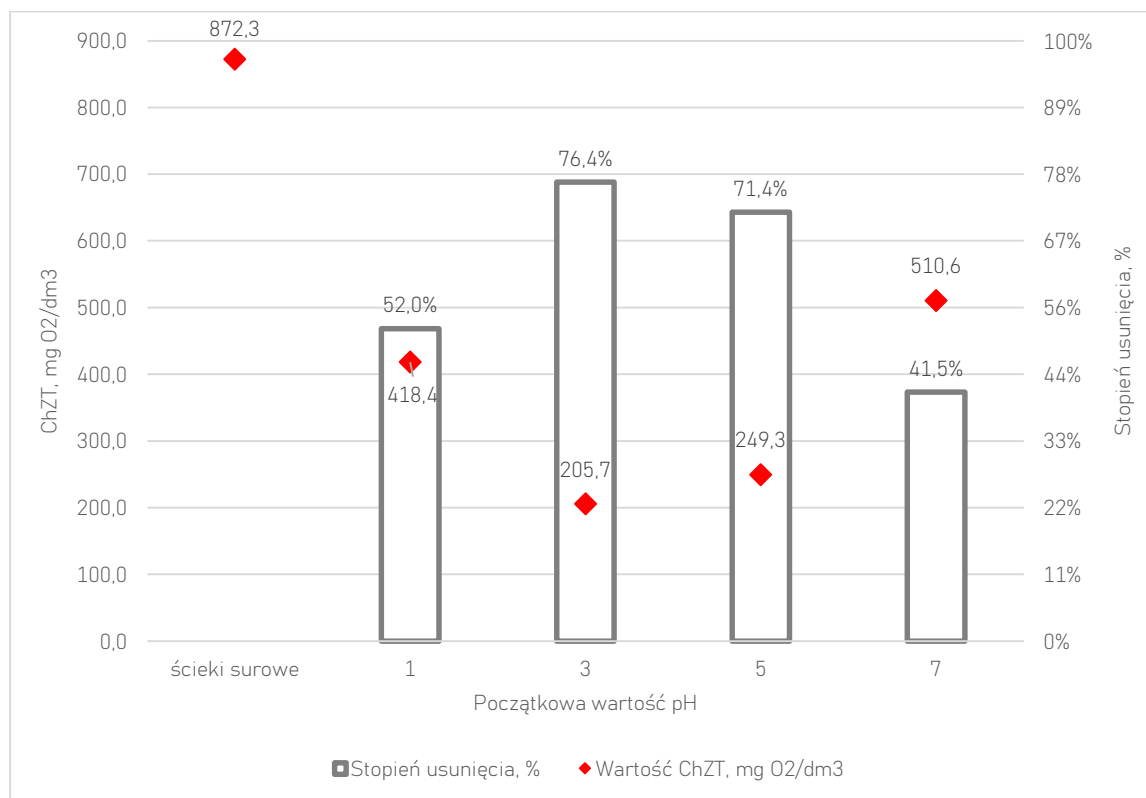
8.1.3. Wyznaczenie najkorzystniejszej wartości pH reakcji

Kolejnym czynnikiem, którego wpływ na efektywności reakcji Fentona, został poddany analizie była początkowa wartości pH reakcji. Do testów przyjęto następujące założenia procesowe:

- najkorzystniejsza dawka w przeliczeniu na H₂O₂: 5,0 g/dm³
- najkorzystniejszy stosunek Fe²⁺/H₂O₂: 0,3

- czas reakcji: 60 minut
- zakres początkowej wartości pH reakcji: 1-7
- ścieki syntetyczne preparowane na bazie wody destylowanej oraz bulionu odżywczego i tryptonu

Otrzymane wyniki badań zostały zobrazowane na wykresie 22.



Wykres 22. Efektywność reakcji Fentona w zależności od początkowej wartości pH procesu

Na podstawie otrzymanych wyników badań można zaobserwować, że największą efektywność procesu otrzymano dla wartości pH równej 3, a następnie dla wartości pH równej 5. Odpowiednio stopień usunięcia wyniósł 76,4% oraz 71,4%. Jest to zgodne z teoretycznymi założeniami reakcji Fentona, które implikują konieczność kwaśnego środowiska w układzie procesowym. Negatywnie na stopień usunięcia zanieczyszczeń wpływała zarówno skrajnie mała wartość pH 1, jak i wartość pH 7, czyli odczyn obojętny. W pierwszym przypadku nadmiar jonów wodorowych w mieszaninie reakcyjnej powodował rozkład rodników hydroksylowych o właściwościach oksydacyjnych. Natomiast w drugim przypadku małą efektywność (w porównaniu do innych wartości pH) można wytłumaczyć niewystarczającą ilością jonów wodorowych niezbędnych do przeprowadzenia reakcji, a także zmniejszonym

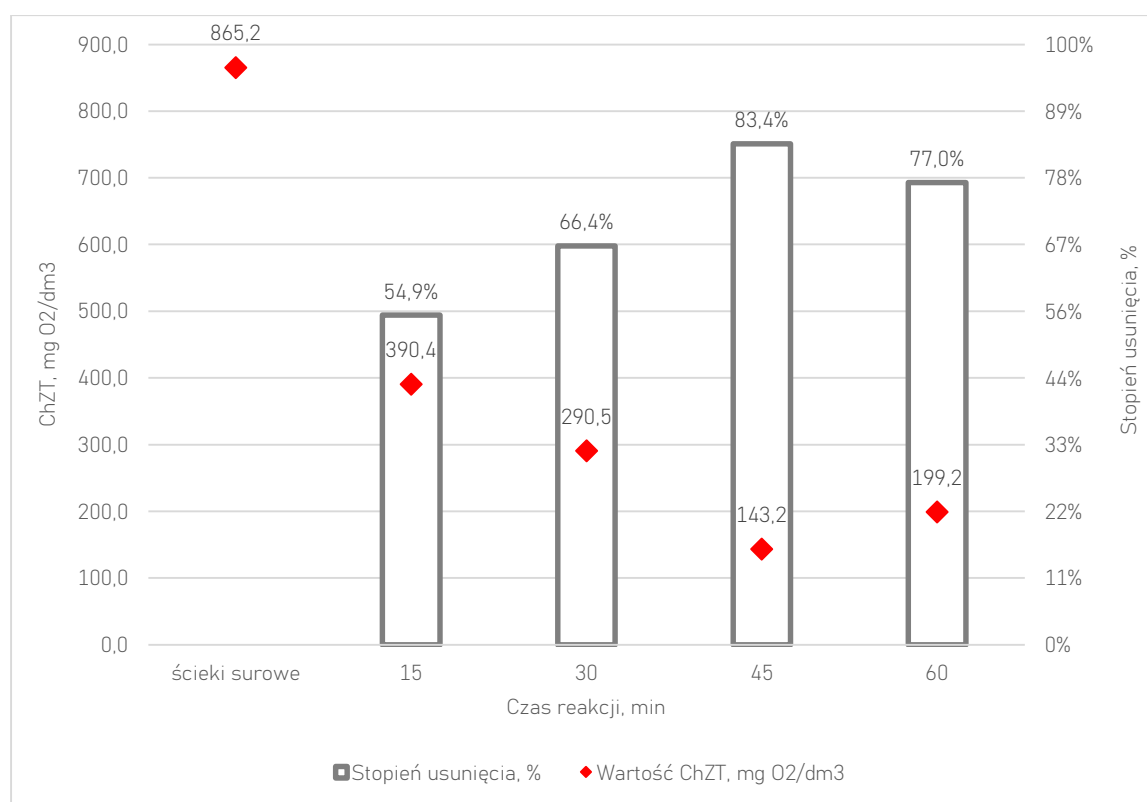
wydzielaniem nadtlenku wodoru z nadwęglanu sodu. Otrzymana najmniejsza wartości wskaźnika ChZT – 205,7 mg/dm³ – ponownie nie spełniała wymagań zawartych w Rozporządzeniu [52], jednakże została uznana za najkorzystniejszą.

8.1.4. Wyznaczenie najkorzystniejszego czasu trwania procesu

Jako ostatni czynnik wpływający na proces pogłębionego utleniania zbadany został czas trwania reakcji w układzie porcjowym. Do testów przyjęto następujące założenia procesowe:

- najkorzystniejsza dawka w przeliczeniu na H₂O₂: 5,0 g/dm³
- najkorzystniejszy stosunek Fe²⁺/H₂O₂: 0,3
- najkorzystniejsza początkowa wartość pH reakcji: 3
- zakres czas reakcji: 15–60 minut
- ścieki syntetyczne preparowane na bazie wody destylowanej oraz bulionu odżywczego i tryptonu

Otrzymane wyniki badań zostały zobrazowane na wykresie 23.



Wykres 23. Efektywność reakcji Fentona w zależności od czasu trwania procesu

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że wydłużenie czasu reakcji generalnie oddziałuje korzystnie na efektywność reakcji Fentona. Po okresie 15 minut efektywność procesu przekroczyła jedynie 50%, a po 30 minutach stopień usunięcia zanieczyszczeń wyniósł 66,4%. Najlepsze rezultaty otrzymano dla czasu 45 minut – wartość wskaźnika ChZT zmniejszyła się z 865,2 mg O₂/dm³ do wartości 143,2 mg O₂/dm³. Nieznacznie gorszą efektywność można było zaobserwować dla czasu 60 minut. Niemniej jednak za najkorzystniejszy czas reakcji przyjęto 45 minut. Otrzymana wartość wskaźnika ChZT w tym wypadku również była większa niż wartość graniczna zgodna z Rozporządzeniem [52].

8.1.5. Określenie efektywność procesu z zastosowaniem innych źródeł nadtlenu wodoru

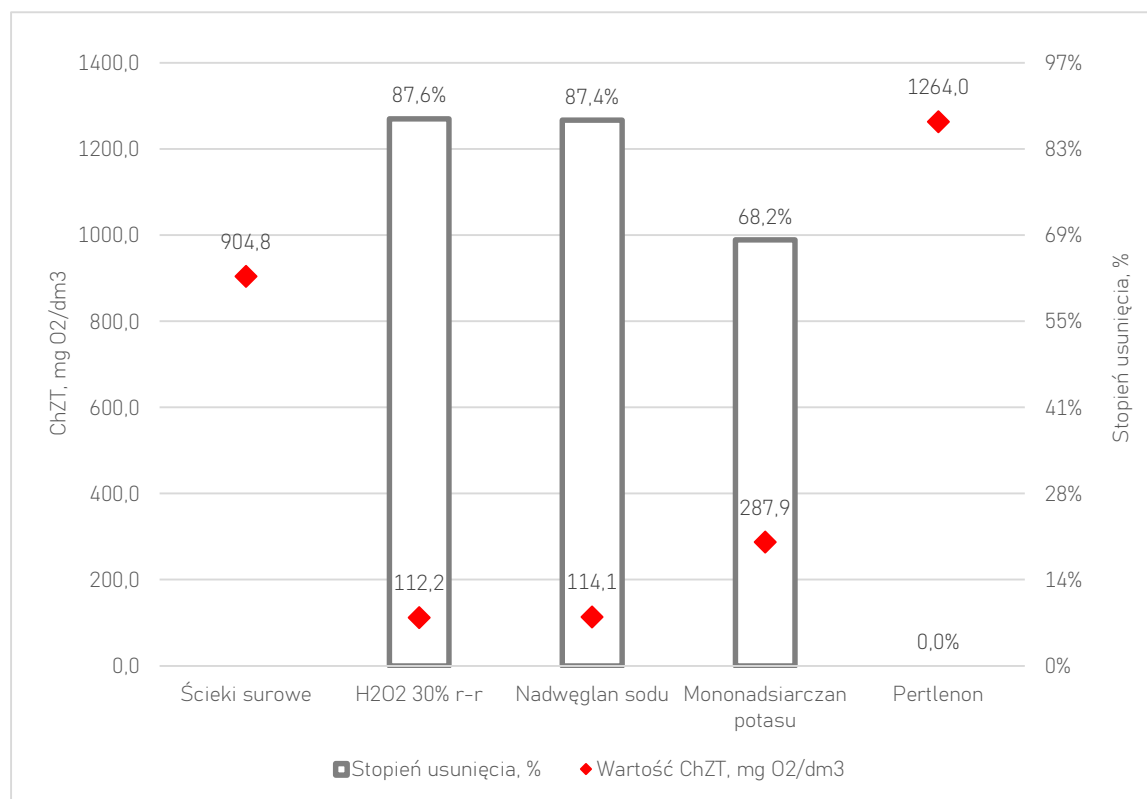
Pierwsza faza badań wstępnych nad modyfikacją reakcji Fentona została zakończona wyznaczeniem najkorzystniejszych warunków prowadzenia reakcji dla ścieków syntetycznych (preparowanych). Do testów wykorzystano nadwęglan sodu, jako alternatywne źródło nadtlenu wodoru w procesie. W kolejnej fazie wykonano badania porównawcze efektywności reakcji z zastosowaniem innych substancji o właściwościach utleniających w wytypowanych najkorzystniejszych warunkach prowadzenia procesu:

- dawka H₂O₂: 5,0 g/dm³ (dawka danej substancji przeliczana zgodnie z matematycznymi zależnościami wydzielania nadtlenu wodoru)
- stosunek Fe²⁺/H₂O₂: 0,3
- początkowa wartość pH reakcji: 3
- czas reakcji: 15–60 minut
- ścieki syntetyczne preparowane na bazie wody destylowanej oraz bulionu odżywczego i tryptonu

Do badań porównawczych (oprócz nadwęglanu sodu) zastosowano inne źródła nadtlenu wodoru:

- nadtlenek wodoru w postaci 30% roztworu
- mononadsiarazan potasu w postaci stałej
- preparat Pertlenon w postaci stałej

Dawki poszczególnych substancji były obliczane z uwzględnieniem stężenia roztworu lub matematycznej zależności ilości wydzielanego H_2O_2 dla danej wartości pH mieszaniny. Otrzymane wyniki badań zostały zobrazowane na wykresie 24.



Wykres 24. Efektywność reakcji Fentona w zależności od źródła nadtlenu wodoru

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki oznaczeń wartości wskaźnika ChZT można zauważyć, że nie wszystkie alternatywne źródła H_2O_2 mogą być wykorzystywane w reakcji Fentona. Dla odczynnika referencyjnego, czyli 30% roztworu nadtlenu wodoru, wartość wskaźnika ChZT zmniejszyła się z 904,8 mg O_2/dm^3 do 112,2 mg O_2/dm^3 . Bardzo zbliżoną efektywność – ponad 87% – uzyskano również dla reakcji z zastosowaniem nadwęglanu sodu, który był używany w pierwszej fazie badań podstawowych. Znacznie mniejszy stopień usuwania zanieczyszczeń otrzymany został dla próbki z mononadsiarczanem potasu, pomimo dozowania ilość odpowiadającej wyznaczonej najkorzystniejszej dawce nadtlenu wodoru. Wartość wskaźnika ChZT dla próby z preparatem Pertlenon, jako źródłem H_2O_2 , była większa niż wartość oznaczona w ściekach surowych i wynosiła 1264 mg O_2/dm^3 . Wartość tą można wytłumaczyć hydrolizą nadtlenu karbamidu (Pertlenon) w środowisku wodny zarówno na nadtlenek wodoru niezbędny do reakcji Fentona, jak i mocznik, który jako substancja organiczna wpływa na wartość wskaźnika ChZT.

Wykonane testy potwierdziły skuteczność zastosowania nadwęglanu sodu, jako alternatywnego źródła H_2O_2 w reakcji Fentona. Dodatkowo stopień usunięcia wynoszący ponad 87% pozwolił na osiągnięcie wartości wskaźnika ChZT mniejszego niż graniczna wartość ($125 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$) określona przez Rozporządzenie [52].

8.1.6. Określenie efektywności dla ścieków syntetycznych o zmienionym składzie

W ostatniej fazie badań w ramach optymalizacji modyfikacji reakcji Fentona sprawdzono efektywność procesu dla ścieków syntetycznych preparowanych z innych substancji traktowanych jako zanieczyszczenia. Charakterystyka ścieków surowych wraz z oznaczeniem wartości ChZT dla zastosowanych substancji zostały przedstawione w tabeli 7.

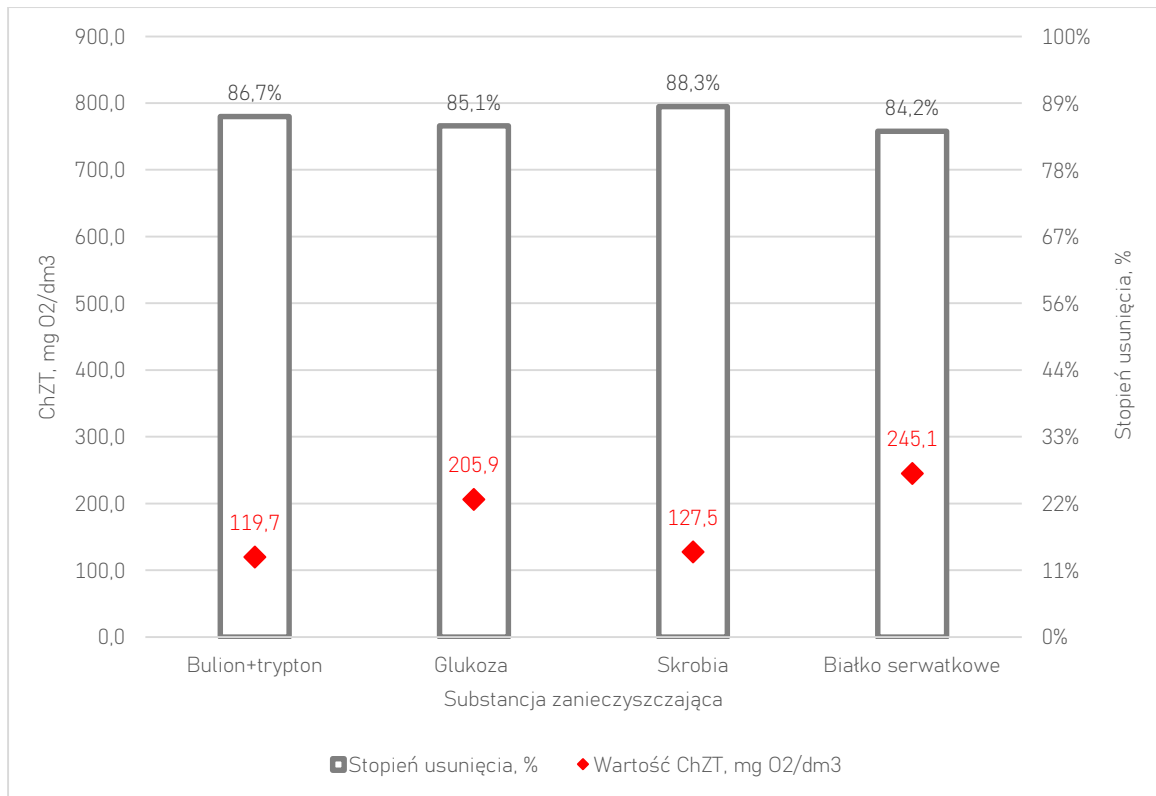
Tabela 7. Dawki zastosowanych substancji zanieczyszczających i wartość ChZT ścieków surowych

Substancja	Seria badawcza A		Seria badawcza B	
	Dawka	Wartość ChZT $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	Dawka	Wartość ChZT $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$
Bulion odżywczy Trypton	0,48 g/dm^3 0,36 g/dm^3	897,0	0,96 g/dm^3 0,72 g/dm^3	1965,2
Glukoza	1 g/dm^3	1382,4	2 g/dm^3	3088,2
Skrobia ziemniaczana	1 g/dm^3	1088,2	2 g/dm^3	2598,0
Białko serwatkowe	1 g/dm^3	1549,0	2 g/dm^3	3284,3

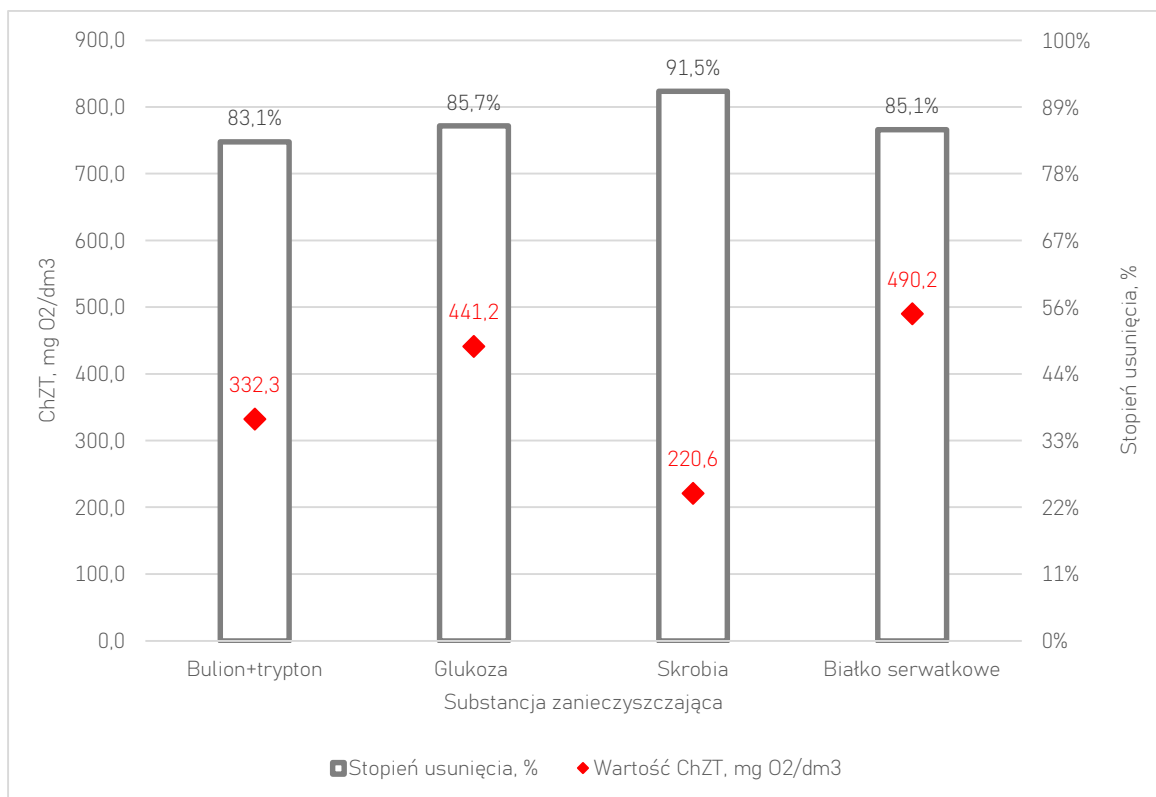
Testy w układzie porcjowym wykonane zostały w wytypowanych najkorzystniejszych warunkach prowadzenia procesu:

- dawka nadwęglanu sodu w przeliczeniu na H_2O_2 : $5,0 \text{ g}/\text{dm}^3$
- stosunek Fe^{2+}/H_2O_2 : 0,3
- początkowa wartość pH reakcji: 3
- czas reakcji: 15–60 minut

Wyniki przeprowadzonych badań zostały przedstawione w formie graficznej na wykresie 25 (seria badawcza A) oraz wykresie 26 (seria badawcza B).



Wykres 25. Efektywność modyfikacji reakcji Fentona dla ścieków preparowanych - seria badawcza A (różne substancje zanieczyszczające)



Wykres 26. Efektywność modyfikacji reakcji Fentona dla ścieków preparowanych - seria badawcza B (różne substancje zanieczyszczające)

W serii badawczej A zastosowano stężenie substancji zanieczyszczających 1 g/dm^3 , z wyjątkiem mieszanki bulionu odżywczego i tryptonu, których ilość dozowano zgodnie z przyjętą we wcześniejszych testach metodyką. Wartość wskaźnika ChZT w ściekach surowych różniła się znacząco i mieściła się w zakresie od około 900 do $1550 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Na podstawie wykonanych oznaczeń można stwierdzić, że niezależnie od rodzaju substancji zanieczyszczającej proces pogłębionego utleniania okazał się efektywną metodą oczyszczania. Wartości stopnia usunięcia poszczególnych zanieczyszczeń były bardzo zbliżone – w zakresie od 84% do 88%, natomiast wartość wskaźnika ChZT wynosiła od 119,7 do $245,1 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

W serii badawczej B wykorzystano ścieki syntetyczne, w których podwojona została dawka substancji zanieczyszczających, czego odzwierciedleniem były o wiele większe wartości wskaźnika ChZT w ściekach surowych – zakres od około 2000 do $3300 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że pomimo znacznego zwiększenia ilości zanieczyszczeń efektywność reakcji Fentona praktycznie nie uległa zmianie i wynosiła od 83% do 91%. Wartości wskaźnika ChZT w ściekach oczyszczonych była analogicznie większa (ze względu na wartości początkowe) i zawierały się w zakresie od 220 do $490 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

8.1.7. Podsumowanie badań i wnioski

Celem przeprowadzonych badań było określenie efektywności zmodyfikowanej reakcji Fentona w oczyszczaniu ścieków syntetycznych, preparowanych o znanym stężeniu zanieczyszczeń, oraz optymalizacja warunków prowadzenia procesu. Modyfikacja procesu polegała na zastąpieniu nadtlenu wodoru, niezbędnego substratu reakcji Fentona, inną substancją, która posiada zdolność wydzielania H_2O_2 w roztworach wodnych. Natomiast aspekt optymalizacyjny obejmował wyznaczenie najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu: dawki substancji czynnej (w przeliczeniu na ekwiwalent nadtlenu wodoru), stosunku ilości jonów żelaza(II) do ilości nadtlenu wodoru, początkowej wartości pH reakcji oraz czasu trwania reakcji. W badaniach tych wykorzystano nadwęglan sodu, jako alternatywne źródło H_2O_2 , ze względu na potwierdzoną efektywność w procesach pogłębionego utleniania oraz aspekty techniczne związane z charakterystyką fizykochemiczną tej substancji. Nadwęglan sodu nie wykazuje właściwości toksycznych, nie wymaga specjalnych warunków magazynowania oraz jest związkem ogólnodostępnym i powszechnie stosowanym, jako środek piorący.

Na podstawie wykonanych badań za najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu uznano:

- dawkę H_2O_2 : $5,0 \text{ g/dm}^3 H_2O_2$ ($18,5 \text{ g/dm}^3$ w przeliczeniu na nadwęglan sodu)
- stosunek Fe^{2+}/H_2O_2 : 0,3
- początkowa wartość pH reakcji: 3
- czas reakcji: 45 minut

Dla wskazanych warunków procesowych otrzymano efektywność (wyrażaną jako procentowe zmniejszenie wartości wskaźnika ChZT) na poziomie powyżej 80% (maksymalnie 91,5%). Wskazany stopień usunięcia nie uległ znaczącym zmianom zarówno w przypadku zróżnicowania rodzajów substancji zanieczyszczających stosowanych do preparowania ścieków syntetycznych, jak również w przypadku dwukrotnego zwiększenia stężenia tych substancji. Należy w tym wypadku zwrócić szczególną uwagę na fakt, że wartość wskaźnika ChZT w badanych ściekach preparowanych wynosiła od 800 aż do $3300 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. W tak szerokim zakresie

udało się utrzymać znaczną wydajność procesu bez zwiększania dawki nadwęglanu sodu.

Niemniej jednak zastosowanie nadwęglanu sodu, jako alternatywnego źródła nadtlenu wodoru, powoduje konieczność zmiany kolejności dozowania reagentów procesowych. Ze względu na zaobserwowaną alkalizację roztworu spowodowaną rozpuszczaniem i hydrolizą nadwęglanu sodu, substancja ta musi być dozowana w pierwszej kolejności. Następnie ścieki powinny zostać poddane procesowi korekty pH, a na końcu powinno nastąpić dozowanie źródła jonów żelaza(II). Dodatkowo w czasie procesu zmniejszania wartości pH i zmiany odczynu alkalicznego na odczyn kwaśny, zaobserwowano intensywne powstawanie piany. Zjawisko to rozpoczęło się dla wartości pH ścieków wynoszącej około 8. Niemniej jednak po zmniejszeniu wartości pH poniżej 4 piana znikła z powierzchni mieszaniny reakcyjnej.

Podsumowując, na podstawie wykonanych badań nad modyfikacją reakcji Fentona z zastosowaniem alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru można stwierdzić, że:

- istnieje możliwość zastosowania alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru w reakcji Fentona
- za najlepsze alternatywne źródło nadtlenu wodoru uznano nadwęglan sodu
- efektywność usuwania zanieczyszczeń w reakcji Fentona z zastosowaniem nadwęglanu sodu była porównywalna z tożsamym procesem z wykorzystaniem 30% roztworu nadtlenu wodoru
- stopień usunięcia zanieczyszczeń nie uległ zmianie dla różnego typu substancji będących podstawą do preparowania ścieków syntetycznych oraz w szerokim zakresie wartości ChZT ścieków surowych
- biorąc pod uwagę wykazaną efektywność, na poziomie powyżej 80%, badana modyfikacja reakcji Fentona może pozwolić na osiągnięcie wymaganej wartości granicznej 125 mg O₂/dm³ zgodnej z Rozporządzeniem [52] w ściekach oczyszczonych przy założeniu wartości wskaźnika ChZT w ściekach surowych na poziomie 625 mg O₂/dm³. Niemniej jednak, ze względu na zróżnicowanie chemiczne zanieczyszczeń w ściekach,

wyznaczone najkorzystniejsze warunki procesowe powinny być traktowane jedynie jako parametry wstępne.

8.2. Chemiczna redukcja azotanów

8.2.1. Założenia wstępne

Badania nad reakcją chemiczną redukcją azotanów rozpoczęto od określenia wstępnych założeń procesowych:

- badania prowadzone w układzie przepływowym z wykorzystaniem szklanej kolumny procesowej
- recyrkulacja roztworu w kolumnie za pomocą pompy membranowej z wydajnością 15 dm³/h przez założony okres czasu
- ciągła kontrola i korekta wartości pH w ściekach procesowych
- wypełnienie kolumny procesowej kształtkami (pierścienie Rashiga) ze stali niskowęglowej gatunku DC01 (1.0330)
- ilość stalowych kształtek w kolumnie – 15 szt. w celu zapewnienia jak największej powierzchni procesowej
- dawka mocznika – zgodna z ilością stechiometryczną

Teoretyczne dawki reagentów obliczone zostały na podstawie stechiometrii reakcji 34, zgodnie z poniższymi zaprezentowanymi wzorami (37, 38):

$$D_{\text{Fe}^0} = \frac{C_{\text{NO}_3^-} \cdot 8 \cdot M_{\text{Fe}}}{10 \cdot M_{\text{NO}_3^-}} = \frac{C_{\text{NO}_3^-} \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 8 \cdot 55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{10 \cdot 62,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,72 \cdot C_{\text{NO}_3^-} \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \quad (37)$$

$$D_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = \frac{C_{\text{NO}_3^-} \cdot 5 \cdot M_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}}{10 \cdot M_{\text{NO}_3^-}} = \frac{C_{\text{NO}_3^-} \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 5 \cdot 60,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{10 \cdot 62,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,48 \cdot C_{\text{NO}_3^-} \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \quad (38)$$

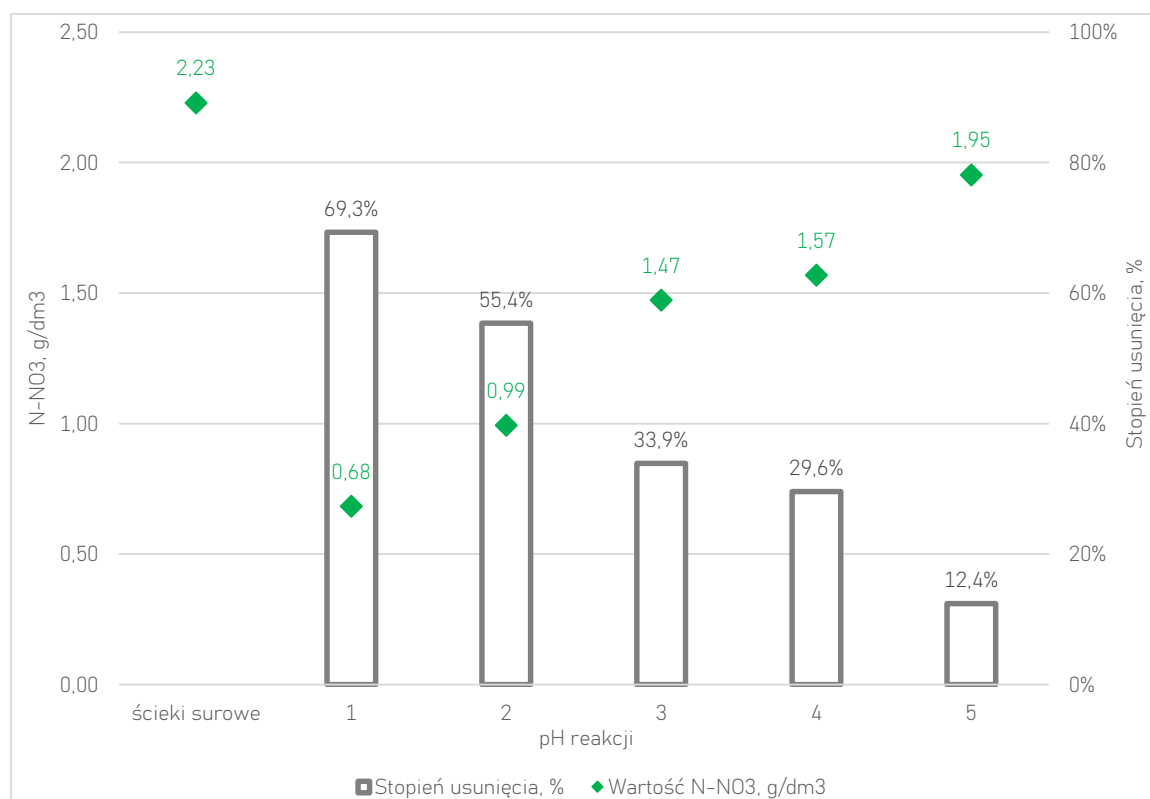
Na podstawie danych literaturowych oraz wcześniejszych badań własnych zdecydowano, że w układzie zastosowana zostanie stała ilość żelaza metalicznego w postaci stalowych kształtek – 15 szt. każda o wadze około 20 g. Teoretyczna dawka żelaza metalicznego może mieć zastosowanie tylko dla chemicznie czystego reagenta o dużej powierzchni aktywnej np. w postaci mikro- lub nanocząsteczek. Natomiast w przypadku wykorzystania stali należy wziąć pod uwagę mniejszą powierzchnię aktywną oraz zachodzące procesy korozji powodujące częściowe rozpuszczanie metalu.

8.2.2. Wyznaczenie najkorzystniejszego pH reakcji

Pierwszym czynnikiem, którego wpływ na efektywność reakcji chemicznej redukcji został poddany badaniom, była wartość pH w czasie trwania procesu. Dla wyznaczenia najkorzystniejszej wartości pH przyjęto następujące założenia procesowe:

- ścieki syntetyczne, preparowane z wykorzystaniem azotanu(V) potasu o stężeniu azotu azotanowego około 2 g/dm^3
- dawka mocznika – stechiometryczna – $4,5 \text{ g/dm}^3$
- czas reakcji – 150 minut
- zakres pH będący przedmiotem badań: od 1 do 5

Otrzymane wyniki badań zostały zobrazowane w formie graficznej na wykresie 27.



Wykres 27. Efektywność chemicznej redukcji azotanów(V) dla ścieków preparowanych w zależności od wartości pH prowadzenia reakcji

Zgodnie z równaniem reakcji dwustopniowej redukcji jonów azotanowych(V) – równanie (34) – niezbędnym substratem dla efektywnego przebiegu procesu jest obecność jonów wodorowych w mieszaninie reakcyjnej. Wyniki przeprowadzonych badań jednoznacznie wskazują, że stopień usunięcia zanieczyszczeń był odwrotnie proporcjonalny do wartości pH utrzymywanej w kolumnie procesowej. Największą

efektywność stwierdzono dla najmniejszej wartości pH równej 1 i wynosiła 69,3%. Natomiast dla wartości pH 5 reakcja chemicznej redukcji w ściekach zachodziła w niewielkim stopniu. W czasie badań zaobserwowano również największą intensywność zjawiska korozji na kształtkach stalowych dla wartości pH równej 1.

Otrzymana wartości 0,68 g/dm³ azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych była większa niż dopuszczalna wartość graniczna zgodna z Rozporządzeniem [52] (0,03 g/dm³).

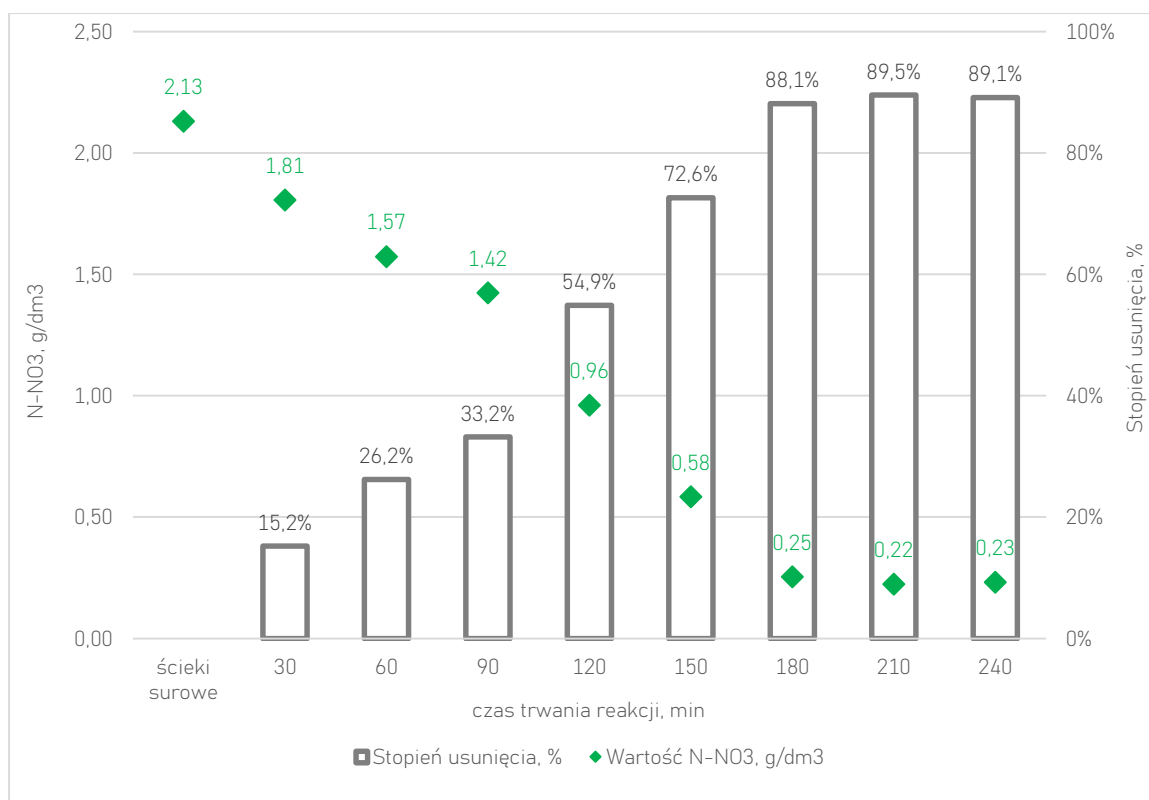
Za najkorzystniejszą wartości pH prowadzenia procesu uznano wartość pH 1, która została przyjęta do dalszych badań.

8.2.3. Wyznaczenie najkorzystniejszego czasu prowadzenia reakcji

Kolejnym czynnikiem mającym kluczowy wpływ na proces chemicznej redukcji jest czas kontaktu mieszaniny reakcyjnej ze złożem stalowym, czyli sumaryczny czas trwania procesu. Do badań przyjęto następujące założenia procesowe:

- ścieki syntetyczne, preparowane z wykorzystaniem azotanu(V) potasu o stężeniu azotu azotanowego około 2 g/dm³
- dawka mocznika – stechiometryczna – 4,5 g/dm³
- wartość pH utrzymywana w ściekach: 1
- zakres czasu reakcji: od 30 do 240 minut

Otrzymane wyniki badań zostały zobrazowane w formie graficznej na wykresie 28.



Wykres 28. Efektywność chemicznej redukcji azotanów(V) dla ścieków preparowanych w zależności od czasu trwania reakcji

Otrzymane wyniki analizy stężenia azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych wskazują, że w zakresie czasu trwania reakcji od 30 do 180 minut następowało proporcjonalne zwiększenie efektywność procesu, która wynosiła od 15 do 88%. Dłuższy czas kontaktu (> 180 minut) nie wpływał na zmniejszenie ilości azotu azotanowego, dlatego też stopień usunięcia utrzymywał się na poziomie około 88-89%. W czasie badań zaobserwowano występowanie zjawiska korozji na stalowych kształtkach oraz częściowe roztwarzanie żelaza powodujące żółto-brunatne zabarwienie mieszaniny reakcyjnej.

Otrzymana najmniejsza wartości 0,25 g/dm³ azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych była większa niż dopuszczalna wartość graniczna zgodna z Rozporządzeniem [52] (0,03 g/dm³).

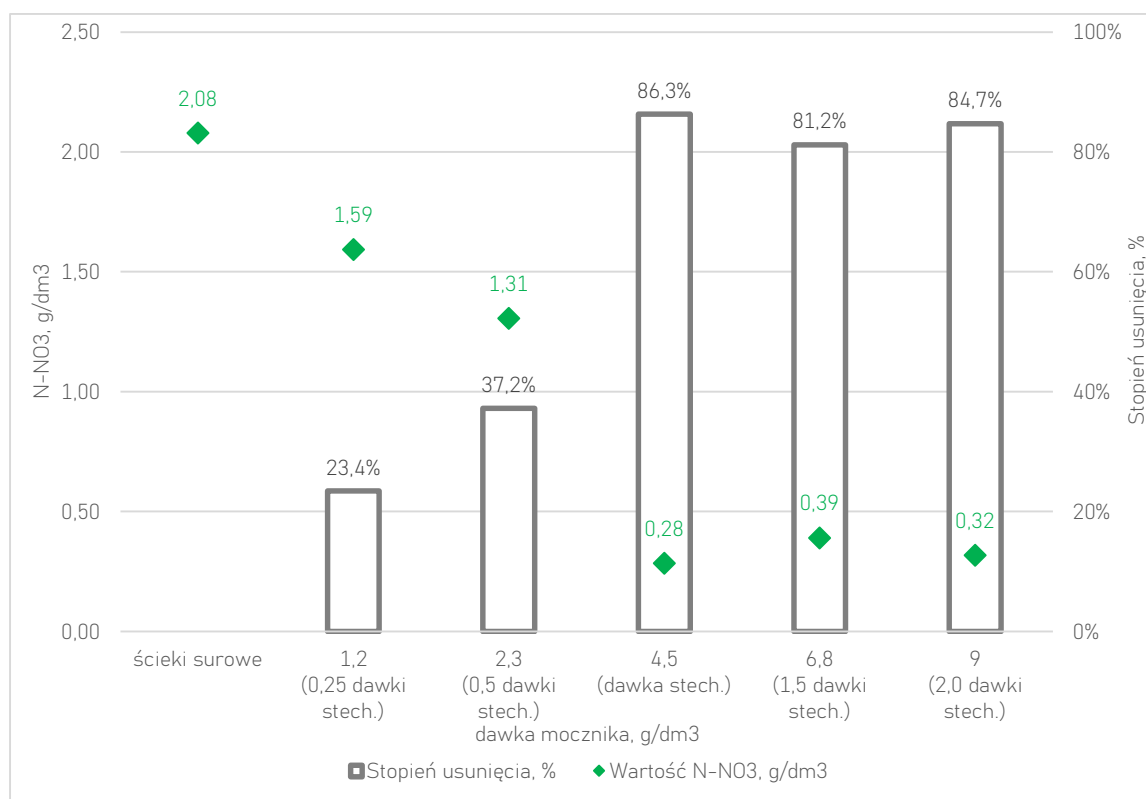
Za najkorzystniejszy czas trwania procesu uznano 180 minut, ponieważ wydłużenie procesu nie skutkowało zwiększeniem stopnia usunięcia zanieczyszczeń. Czas ten został przyjęty do dalszych badań.

8.2.4. Wpływ dawki mocznika na efektywność procesu

Ostatnim parametrem procesowym dla którego przeprowadzone zostały badania optymalizacyjne była dawka mocznika, czyli substancji odpowiedzialnej wraz z żelazem metalicznym za redukcję jonów azotanowych(V) do azotu gazowego. Do badań przyjęto następujące założenia procesowe:

- ścieki syntetyczne, preparowane z wykorzystaniem azotanu(V) potasu o stężeniu azotu azotanowego około 2 g/dm^3
- wartość pH utrzymywana w ściekach: 1
- czas trwania reakcji: 180 minut
- zakres współczynnika ilościowego dawki: od $\times 0,25$ do $\times 2$.

Otrzymane wyniki badań zostały zobrazowane w formie graficznej na wykresie 29.



Wykres 29. Efektywność chemicznej redukcji azotanów(V) dla ścieków preparowanych w zależności od dawki mocznika

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że dawki mocznika mniejsze od referencyjnej ilości stechiometrycznej wpływają na znacznie zmniejszenie efektywności procesu chemicznej redukcji azotanów(V). Zarówno dla dawek 1,2 oraz 2,3 g/dm^3 uzyskano stopień usunięcia zanieczyszczenia odpowiednio na poziomie 23,4% oraz 37,2%. Dla stechiometrycznej ilości mocznika oznaczono

najmniejszą zawartość azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych. Dla odpowiednio 1,5 razy oraz 2 razy większych ilości dozowanej substancji stopień usunięcia zanieczyszczenia różnił się jedynie w nieznacznym stopniu i w obu przypadkach jego wartość wyniosła ponad 80%.

8.2.5. Określenie efektywności procesu dla różnych stężeń zanieczyszczeń

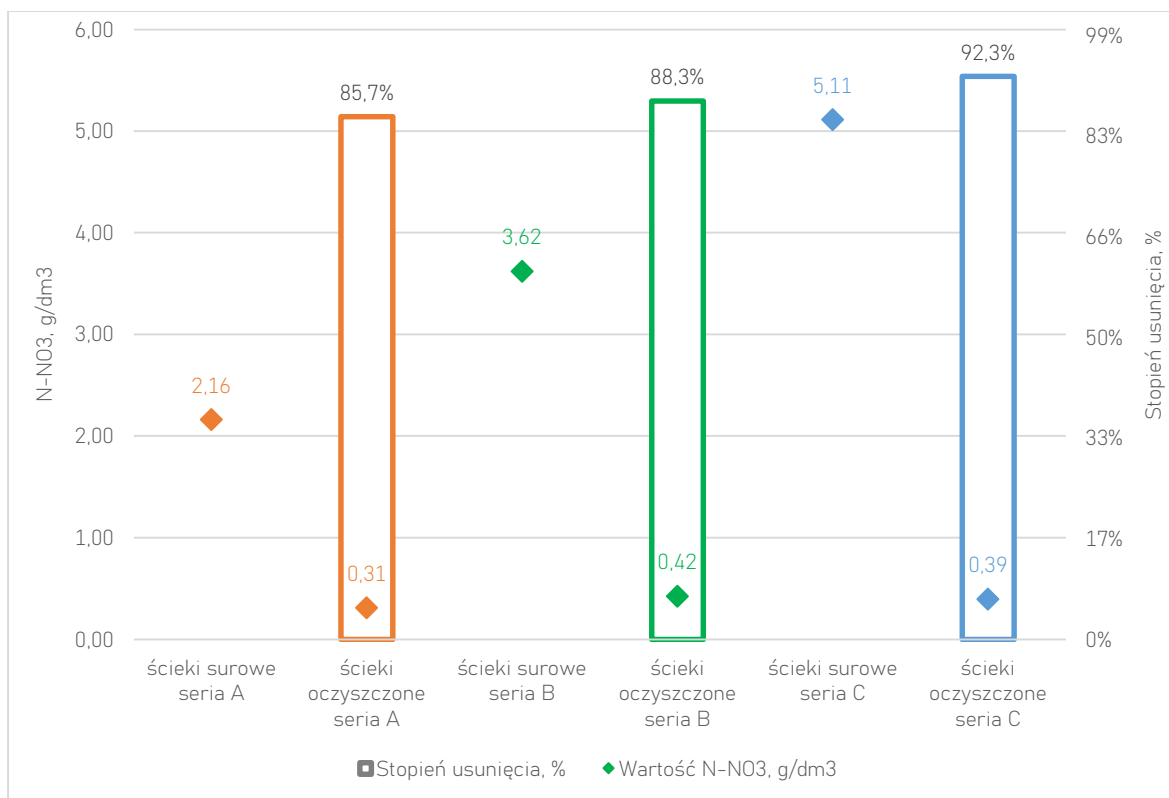
W pierwszej fazie badań określone zostały optymalne parametry procesowe reakcji chemicznej redukcji azotanów(V) w układzie przepływowym. W ramach badań weryfikacyjnych sprawdzono efektywność procesu dla większych stężeń azotu azotanowego w ściekach:

- seria badawcza A – około 2 g/dm³ N-NO₃
- seria badawcza B – około 3,5 g/dm³ N-NO₃
- seria badawcza A – około 5 g/dm³ N-NO₃

Do badań w każdej serii przyjęto następujące, wyznaczone, najkorzystniejsze parametry procesowe:

- wartość pH utrzymywana w ściekach: 1
- czas trwania reakcji: 180 minut
- dawka mocznika: stechiometryczna zgodnie z oznaczonym stężeniem azotanów(V) w ściekach: 4,5 g/dm³ (seria A), 7,5 g/dm³ (seria B), 11,0 g/dm³ (seria C)

Otrzymane wyniki badań zostały przedstawione na wykresie 30.



Wykres 30. Efektywność chemicznej redukcji azotanów(V) dla ścieków preparowanych o różnej wartości stężenia azotu azotanowego

W serii badawczej A ścieki preparowane zawierały 2 g/dm³ azotu azotanowego, czyli ilość stosowaną w pierwszej fazie badań. Otrzymana efektywność wynosząca ponad 85% potwierdziła powtarzalność procesu dla wyznaczonych, najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu. Dla serii badawczej B oraz C zwiększenie stężenia substancji zanieczyszczającej w ściekach nie wpłynęło negatywnie na proces. Zgodnie z wykonanymi oznaczeniami stopień usunięcia azotanów(V) zwiększył się odpowiednio do wartości 88,3% oraz 92,3%.

Pomimo znacznej efektywności reakcji otrzymane wartości azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych były większe niż dopuszczalna wartość graniczna zgodna z Rozporządzeniem [52] (0,03 g/dm³).

8.2.6. Podsumowanie badań i wnioski

Celem przeprowadzonego badania reakcji chemicznej redukcji jonów azotanowych(V) z zastosowaniem żelaza metalicznego oraz mocznika było określenie efektywności procesu dla ścieków preparowanych o znanym stężeniu zanieczyszczeń, a także optymalizacja warunków prowadzenia reakcji. Dla omawianego procesu wyznaczono w skali laboratoryjnej najkorzystniejsze parametry procesowe:

- wartość pH reakcji równą 1
- czas trwania reakcji wynoszący 180 minut
- dawka mocznika równa ilości stechiometrycznej wynikającej z równania reakcji chemicznej

Wykorzystanie w procesie wskazanych parametrów pozwoliło na uzyskanie stopnia usunięcia jonów azotanowych(V) ze ścieków o wartości ponad 85%. Efekt redukcji nie uległ również pogorszeniu dla testowanych, większych stężeń zanieczyszczenia pod warunkiem dozowania odpowiedniej dawki mocznika oraz kwasu mineralnego w celu korekty wartości pH ścieków.

Układ przepływowy, w przypadku reakcji chemicznej redukcji azotanów(V), zapewnił ciągły kontakt mieszaniny reakcyjnej z powierzchnią wypełnienia, co jest bardzo istotnym czynnikiem mającym wpływ na końcową efektywność procesu. Dodatkowo wymuszony przepływ cieczy w kolumnie szklanej powodował homogenizację ścieków i usuwanie osadów (lub roztworzonych części pierścieni Rashiga) oraz pęcherzyków gazu z powierzchni kształtek.

Dla potwierdzenia całkowitego przebiegu reakcji redukcji jonów azotanowych(V) do azotu gazowego w fazie badań weryfikacyjnych sprawdzono stężenie jonów azotanowych(III) oraz jonów amonowych w ściekach oczyszczonych. Dla wszystkich zastosowanych w seriach badawczych A, B i C stężeń azotu azotanowego, w ściekach oczyszczonych testy paskowe wskazały zawartość jonów azotanowych (NO_2^-) wynoszącą od 1 do 5 mg/dm³. W przypadku jonów amonowych ich obecność nie została stwierdzona w żadnej próbce.

Zastosowane wypełnienie w formie stalowych pierścieni, w ilości przekraczającej stechiometryczną dawkę żelaza metalicznego, zapewniło wystarczającą powierzchnię aktywną do przeprowadzenia reakcji redukcji. Dodatkowo ze względu

na większe wymiary w porównaniu do stalowych wiórków (mogących również być alternatywnym źródłem żelaza metalicznego) pierścienie Rashiga nie uległy całkowitemu roztworzeniu, jednakże zjawisko korozji było widoczne na całej powierzchni.

Jako dodatkowy parametr oznaczono także stężenie żelaza ogólnego i jonów żelaza(II) w ściekach oczyszczonych (bez procesu alkalizacji). Według stechiometrii reakcji na każde 10 moli jonów azotanowych(V), które biorą udział w procesie, generowane są 4 mole żelaza(II) oraz 4 mole żelaza(III). Uwzględniając masy molowe i masy atomowe można stwierdzić, że na każdy 1 gram jonów azotanowych(V) stechiometrycznie przypada 0,72 g żelaza (łącznie dwu- i trzywartościowego). Dla początkowego stężenia azotu azotanowego 2 g/dm^3 ($8,9 \text{ g/dm}^3$ jonów azotanowych(V)) oraz efektywności usuwania zanieczyszczeń na poziomie 85%, ilość jonów żelaza w ściekach oczyszczonych powinna wynosić około $5,45 \text{ g/dm}^3$. Wyniki oznaczenia analitycznego stężenia żelaza rozpuszczonego wykazały mniejszą wartość wynoszącą $4,95 \text{ g/dm}^3$, jednakże różnica pomiędzy ilością stechiometryczną była niewielka. Dodatkowe oznaczenie zawartości jedynie jonów żelaza(II) potwierdziło stosunek ilości jonów żelaza(II) i żelaza(III) w ściekach oczyszczonych zbliżony do równomolowego wynikającego ze stechiometrii reakcji – stężenie $\text{Fe}^{2+} = 2,62 \text{ g/dm}^3$.

Podsumowując, na podstawie wykonanych badań nad reakcją chemicznej redukcji jonów azotanowych(V) można stwierdzić, że:

- wybrany proces usuwania jonów azotanowych(V) ze ścieków charakteryzował się znaczną efektywnością wynoszącą od 80% do 90%
- reakcja chemicznej redukcji przebiegała zgodnie z równaniem chemicznym i większość jonów azotanowych(V) była redukowana do azotu cząsteczkowego
- w procesie konieczne było stosowanie mocznika w dawce stechiometrycznej, natomiast w przypadku żelaza metalicznego niezbędne jest zapewnienie ilości nadmiarowej
- w wyniku reakcji nie powstawały szkodliwe półprodukty tj. jony azotanowe(III) czy jony amonowe

- wypełnienie kolumny procesowej w postaci stalowych kształtek zapewniało wystarczającą powierzchnię czynną do przebiegu reakcji i było odpowiednim źródłem żelaza metalicznego
- reakcja chemicznej redukcji wykazała znaczną efektywność w badanym zakresie stężeń azotu azotanowego (od 2 do 5 g/dm³), jednakże otrzymane wartości azoty azotanowego w ściekach oczyszczonych były większe niż graniczna wartość zgodna z Rozporządzeniem [52]
- ilość powstających w procesie jonów żelaza była mniejsza niż obliczona na podstawie stechiometrii reakcji
- stosunek jonów żelaza w ściekach oczyszczonych do stężenia jonów azotanowych(V) poddanych procesowi redukcji może pozwolić na orientacyjne oszacowanie trwałości stosowanych kształtek stalowych i czasu ich wymiany w reaktorze

8.3. Chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI)

8.3.1. Założenia wstępne

Badania nad reakcją chemicznego strącaniem jonów siarczanowych(VI) rozpoczęto od określenia wstępnych założeń procesowych na podstawie wykonanego przeglądu literaturowego publikacji naukowych:

- badania prowadzone w układzie porcjowym z wykorzystaniem reaktorów szklanych okresowo napełnianych ściekami
- wartość pH reakcji była kontrolowana i korygowana w sposób ciągły
- przyjęta początkowa wartość pH reakcji: 12
- przyjęty początkowy czas reakcji: 60 minut

Teoretyczne dawki reagentów obliczone zostały na podstawie stechiometrii reakcji 30, zgodnie z poniższej zaprezentowanymi wzorami (39, 40):

$$D_{Al^{2+}} = \frac{C_{SO_4^{2-}} \cdot 2 \cdot M_{Al^{3+}}}{3 \cdot M_{SO_4^{2-}}} = \frac{C_{SO_4^{2-}} \frac{g}{dm^3} \cdot 2 \cdot 26,98 \frac{g}{mol}}{3 \cdot 96,06 \frac{g}{mol}} = 0,187 \cdot C_{SO_4^{2-}} \frac{g}{dm^3} \quad (39)$$

$$D_{Ca^{2+}} = \frac{C_{SO_4^{2-}} \cdot 6 \cdot M_{Ca^{2+}}}{3 \cdot M_{SO_4^{2-}}} = \frac{C_{SO_4^{2-}} \frac{g}{dm^3} \cdot 6 \cdot 40,08 \frac{g}{mol}}{3 \cdot 96,06 \frac{g}{mol}} = 0,835 \cdot C_{SO_4^{2-}} \frac{g}{dm^3} \quad (40)$$

Ze względu na ogólną dostępność na rynku oraz dużą zawartość tlenku glinu i tlenku wapnia w składzie, jako źródło jonów glinu oraz częściowo jonów wapnia wybrano cement glinowo-wapniowy Górkal 40.

Na podstawie deklarowanej przez producenta procentowej zawartości tlenku glinu(III) dawka cementu Górkal 40 była obliczana na podstawie wzoru (41):

$$D_{cementu} = \frac{D_{Al^{3+}} \cdot M_{Al_2O_3}}{2 \cdot M_{Al_3^+} \cdot \%zaw.Al_2O_3} = \frac{D_{Al^{3+}} \frac{g}{dm^3} \cdot 101,96 \frac{g}{mol}}{2 \cdot 26,98 \frac{g}{mol} \cdot 41\%} = 4,61 \cdot C_{Al^{3+}} \frac{g}{dm^3} \quad (41)$$

Dawka dozowanego, dodatkowego źródła wapnia (w postaci stałej CaO o czystości 90%) była odpowiednio zmniejszona o ilość jonów wapnia wprowadzanych do układu z dawką cementu Górkal 40. Dlatego też ilość dozowanego tlenku wapnia była ustalana z wykorzystaniem wzoru (42):

$$D_{CaO_d} = \frac{(D_{Ca^{2+}} - D_{Ca^{2+}_{cement}}) \cdot M_{CaO}}{M_{Ca^{2+}} \cdot czystość\ produktu} = \frac{(D_{Ca^{2+}} \frac{g}{dm^3} - D_{Ca^{2+}_{cement}} \frac{g}{dm^3}) \cdot 56,08 \frac{g}{mol}}{40,08 \frac{g}{mol} \cdot 90\%} = 1,55 \cdot (D_{Ca^{2+}} - D_{Ca^{2+}_{cement}}) \frac{g}{dm^3} \quad (42)$$

Natomiast dawka jonów wapnia wprowadzanych do układu reakcyjnego została każdorazowo obliczona za pomocą równania (43):

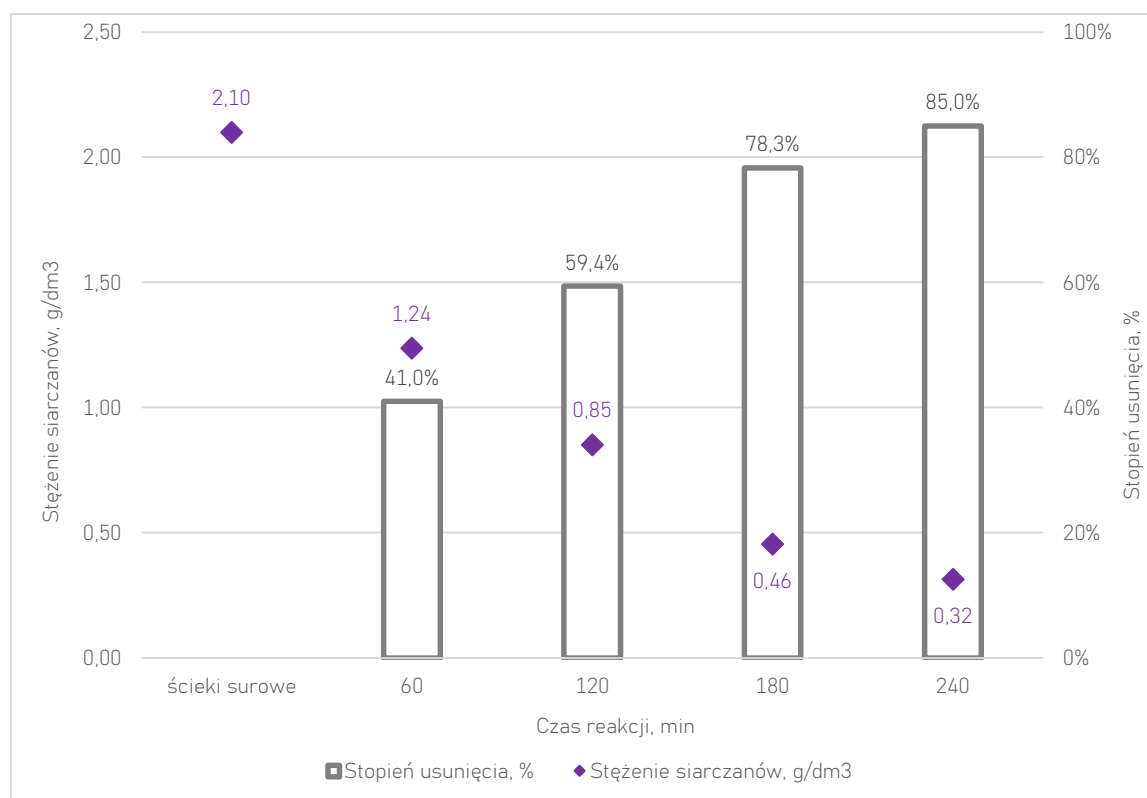
$$D_{Ca^{2+}} = \frac{D_{\text{cementu}} \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot \% \text{zaw. CaO} \cdot M_{Ca^{2+}} \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{M_{CaO} \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \frac{D_{\text{cementu}} \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 35,5\% \cdot 40,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,253 \cdot D_{\text{cementu}} \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \quad (43)$$

8.3.2. Wyznaczenie najkorzystniejszej czasu reakcji

Badania procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) rozpoczęto od wyznaczenia najkorzystniejszej czasu trwania procesu dla założonych warunków początkowych wyszczególnionych poniżej:

- dawka cementu: 6,91 g/dm³ (400% dawki stechiometrycznej), co odpowiada 1,50 g/dm³ Al³⁺ oraz 1,75 g/dm³ Ca²⁺
- dodatkowa dawka jonów wapnia Ca²⁺: 4,93 g/dm³
- wartość pH w czasie trwania procesu: 12
- badany zakres czasu reakcji: od 60 do 240 minut

Otrzymane wyniki badań zostały zaprezentowane graficznie na wykresie 31.



Wykres 31. Efektywność procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) w zależności od czasu reakcji

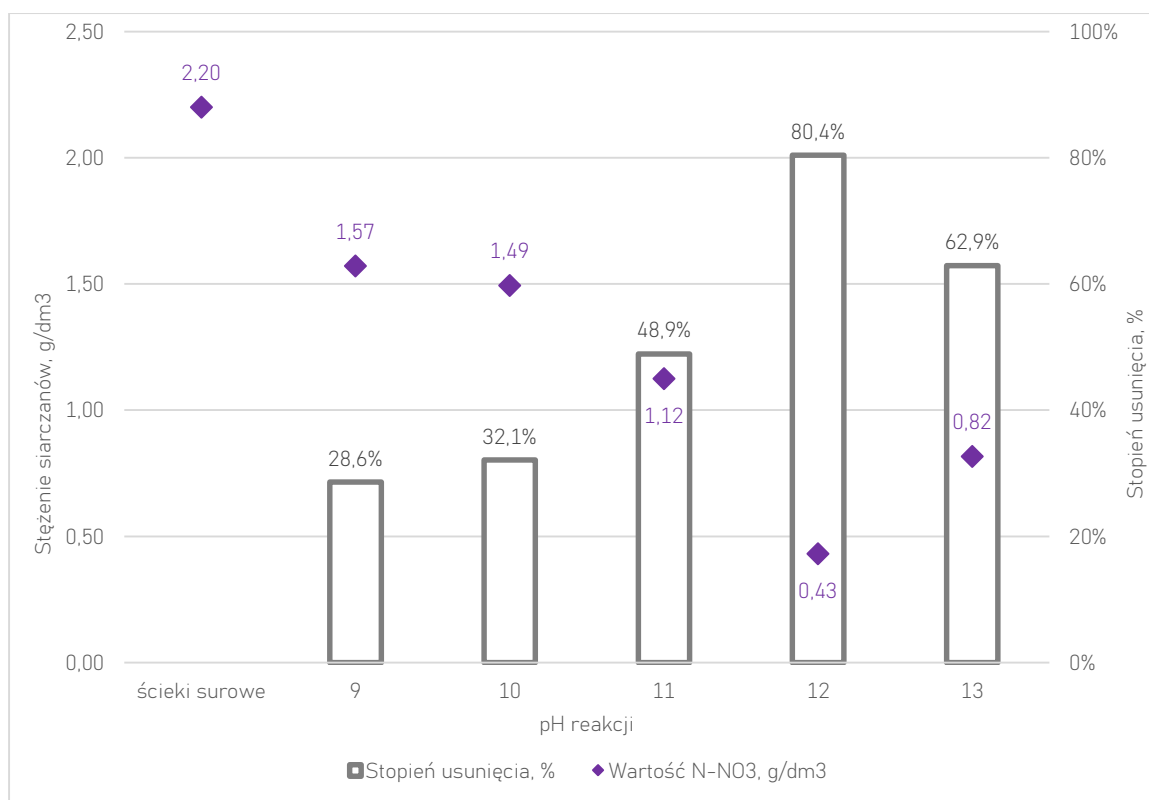
W całym przyjętym do badań okresie trwania reakcji ilość siarczanów(VI) w próbach uległa zmniejszeniu się z różną efektywnością. Stopień usunięcia zanieczyszczeń był proporcjonalny do czasu prowadzenia procesu. Dla 60 oraz 120 minut stężenie SO_4^{2-} w ściekach oczyszczonych zmniejszyło się z wartości $2,10 \text{ g/dm}^3$ do odpowiednio $1,24 \text{ g/dm}^3$ oraz $0,85 \text{ g/dm}^3$. Wydłużenie procesu o kolejne 60 i 120 minut w znaczny sposób zwiększyło stopień usunięcia zanieczyszczenia, który był równy 78,3% oraz 85,0%. Otrzymane wartości stężenia jonów siarczanowych(VI) w mieszaninie poreakcyjnej po 180 i 240 minutach nie przekroczyły granicznej wartości zgodnej z Rozporządzeniem [52], która wynosi $0,5 \text{ g/dm}^3$. Z tego względu oraz biorąc pod uwagę aspekt techniczny instalacji jako najkorzystniejszy czas reakcji uznano 180 minut, który został przyjęty do dalszych badań.

8.3.3. Wyznaczenie najkorzystniejszej wartości pH w czasie prowadzenia procesu

Następnym parametrem, którego wpływ na efektywność chemicznego strącania siarczanów został poddany sprawdzeniu była wartość pH mieszaniny w czasie trwania reakcji. Do badań przyjęto następujące założenia:

- dawka cementu: $6,91 \text{ g/dm}^3$ (400% dawki stechiometrycznej), co odpowiada $1,50 \text{ g/dm}^3 \text{ Al}^{3+}$ oraz $1,75 \text{ g/dm}^3 \text{ Ca}^{2+}$
- dodatkowa dawka jonów wapnia Ca^{2+} : $4,93 \text{ g/dm}^3$
- czas trwania procesu: 180 minut
- wartość pH w czasie trwania procesu: 12
- badany zakres pH: od 9 do 13

Wyniki wykonanych analiz stężenia jonów siarczanowych(VI) w ściekach oczyszczonych zostały wskazane na wykresie 32.



Wykres 32. Efektywność procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) w zależności od wartości pH

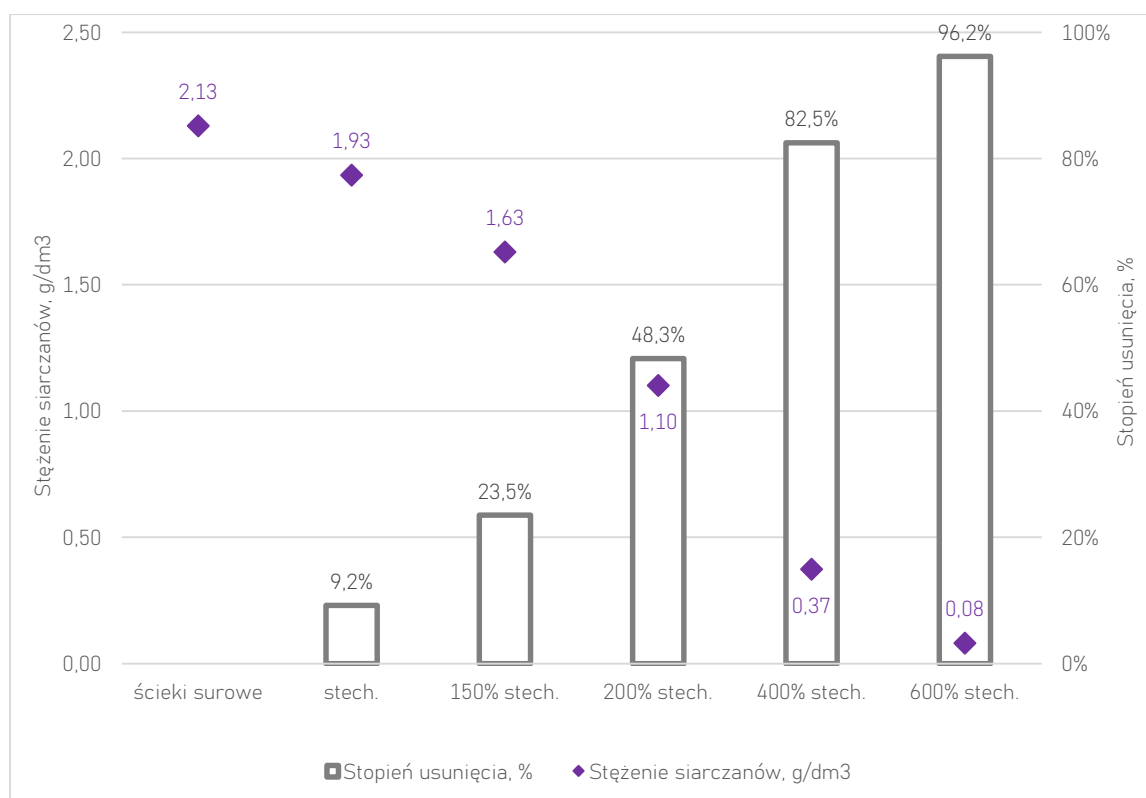
W celu zapewnienia odpowiednich warunków procesu oczyszczane ścieki były poddawane procesowi korekty wartości pH przed rozpoczęciem próby badawczej oraz w trakcie (interwał 10 minut). Zgodnie z wynikami oznaczeń efektywność reakcji wytrącania etryngitu charakteryzuje się znaczną czułością na zmienność odczynu. Najmniejsze stężenie jonów siarczanowych(VI) otrzymano dla wartości pH równej 12. Dla zakresu od 9 do 11 obliczona efektywność była znacznie mniejsza – pomiędzy 29% a 49%. Niemniej jednak w sposób niekorzystny działało również środowisko zbyt mocno poddane alkalizacji. Dla wartości pH 13 stopień usunięcia zanieczyszczenia uległ gwałtownemu zmniejszeniu z wartości 80,4% (pH 12) do wartości 62,9%. Najmniejsze otrzymane stężenie jonów siarczanowych(VI) dla wartości pH reakcji wynoszącej 12 było mniejsze niż wartość graniczna 0,5 g/dm³ uwzględniona w Rozporządzeniu [52]. Dlatego też za najkorzystniejszą wartość pH prowadzenia reakcji uznano wartość 12, która została przyjęta do dalszych badań.

8.3.4. Ustalenie najkorzystniejszej dawki reagentów

Po ustaleniu najkorzystniejszego czasu oraz wartości pH prowadzenia procesu, jako ostatni czynnik testom optymalizacyjnym poddano dawki reagentów w reakcji chemicznego strącania – jonów glinu oraz jonów wapnia. Do badań przyjęto następujące założenia:

- czas trwania procesu: 180 minut
- wartość pH w czasie trwania procesu: 12
- dawka cementu: obliczana na podstawie stechiometrycznego zapotrzebowania na jony glinu
- dodatkowa dawka jonów wapnia: obliczana na podstawie ilości wapnia w dawce cementu oraz docelowej wartości wynikającej ze stechiometrii reakcji
- zakres dawek poddany testom: dawka stechiometryczna od 150%-600% dawki stechiometrycznej

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawione zostały wizualnie na wykresie 33.



Wykres 33. Efektywność procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) w zależności od dawki jonów glinu i wapnia

Zgodnie z przedstawionymi wynikami badań stechiometryczna dawka jonów wapnia oraz glinu jest niewystarczająca do uzyskania wymaganej efektywności. Wraz ze zwiększeniem dozowanego cementu oraz wapna ilość wytrącanego etryngitu również ulegała proporcjonalnemu zwiększeniu. Dla 200% dawki stechiometrycznej stopień usunięcia wyniósł niecałe 50%, jednakże dla dawek powiększonych cztero- i sześciokrotnie stopień usunięcia zanieczyszczenia gwałtownie zwiększył się do poziomu 82,5% oraz 96,2%. Przełożyło się to na końcowe stężenie jonów siarczanowych(VI) w ściekach oczyszczonych, które wynosiło odpowiednio 0,37 g/dm³ oraz 0,08 g/dm³. Obie wartości są mniejsze niż wartość graniczna zgodna z Rozporządzeniem [52]. Jednakże, ze względu na optymalizację zużycia reagentów, a tym samym zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych instalacji, za najkorzystniejszą przyjęto wartość 400% dawki stechiometrycznej.

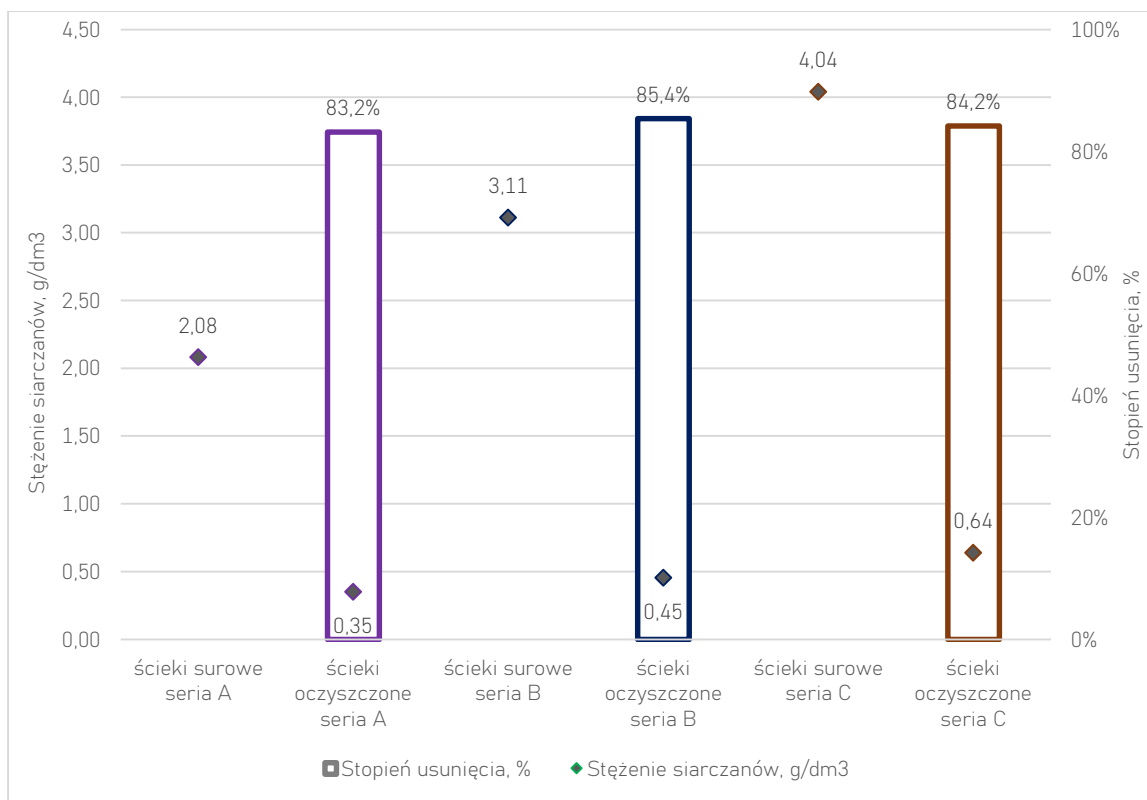
8.3.5. Badania weryfikacyjne – różne stężenia zanieczyszczenia

Pierwsza faza badań polegała na wyznaczeniu najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu w wyniku, których otrzymano następujące wytyczne:

- czas trwania procesu: 180 minut
- wartość pH w czasie trwania procesu: 12
- dawka cementu: 400% dawki stechiometrycznej
- dodatkowa dawka jonów wapnia: obliczana na podstawie ilości wapnia w dawce cementu oraz docelowej wartości 400% dawki stechiometrycznej

W drugiej fazie badań postanowiono poddać weryfikacji efektywność procesu dla wyznaczonych najkorzystniejszych parametrów z wykorzystaniem ścieków syntetycznych o różnej zawartości jonów siarczanowych(VI) – 2 (seria A), 3 (seria B) oraz 4 (seria C) g/dm³.

Wyniki testów sprawdzających przedstawiono na wykresie 34.



Wykres 34. Efektywność procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) dla najkorzystniejszych warunków z wykorzystaniem ścieków o różnej zawartości jonów siarczanowych(VI) – 2, 3, 4 g/dm³

Na podstawie wyników analiz stężenia siarczanów w ściekach po procesie chemicznej redukcji można stwierdzić, że we wszystkich seriach badawczych uzyskano zbliżoną efektywność na poziomie 83–85%. Częściowo potwierdzona została tym samym powtarzalność reakcji. W seriach badawczych A i B oznaczone stężenie jonów siarczanowych(VI) w ściekach oczyszczonych – 0,35 i 0,45 g/dm³ – spełniało wymagania Rozporządzenia [52]. W serii C stężenie końcowe wyniosło 0,64 g/dm³. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę wcześniejsze rezultaty badań można przypuszczać, że wykorzystując dawki reagentów równe wartości 600% dawki stechiometrycznej, zawartość siarczanów w ściekach oczyszczonych byłaby mniejsza niż wartość graniczna z rozporządzenia.

8.3.6. Podsumowanie badań i wnioski

Celem przeprowadzonych badań procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) w formie etryngitu było określenie efektywności reakcji dla ścieków preparowanych o znanym stężeniu zanieczyszczeń, a także optymalizacja warunków prowadzenia reakcji. Dla omawianego procesu wyznaczono w skali laboratoryjnej najkorzystniejsze parametry procesowe:

- czas trwania procesu: 180 minut
- wartość pH w czasie trwania procesu: 12
- dawkę jonów glinu i wapnia: 400% dawki stechiometrycznej

Wykorzystanie w procesie wskazanych parametrów pozwoliło na uzyskanie stopnia usunięcia jonów siarczanowych(VI) ze ścieków wynoszącego około 85%. Efektywność nie uległa również pogorszeniu dla testowanych, większych stężeń zanieczyszczenia.

Podczas badań zaobserwowano dobre właściwości sedymentacyjne zawiesiny poprocesowej, która już po czasie 30 minut opadała na dno reaktorów szklanych, dzięki czemu uzyskiwano klarowną ciecz nadosadową. Aspekt ten jest bardzo istotny pod względem technicznym dla doboru najbardziej optymalnej metody usuwania zawiesiny w skali technicznej instalacji.

Podsumowując, na podstawie wykonanych badań procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) można stwierdzić, że:

- wybrana metoda usuwania siarczanów ze ścieków przemysłowych charakteryzuje się znaczną efektywnością wynoszącą ponad 85% dla wytypowanych, najkorzystniejszych parametrów prowadzenia reakcji
- w przypadku znacznych stężeń jonów siarczanowych(VI) w ściekach stopień usunięcia zanieczyszczenia może zostać zwiększony poprzez zastosowanie sześciokrotnej dawki stechiometrycznej reagentów lub wydłużenie czasu prowadzenia procesu
- cement glinowo-wapniowy Górkal 40 był odpowiednim źródłem jonów glinu i wapnia dla przeprowadzenia procesu

- stosowane reagenty procesowe – wapno (w postaci stałej lub zawiesiny mleka wapiennego) oraz cement glinowo-wapniowy są produktami o dobrej dostępności na rynku, co zwiększa możliwość dywersyfikacji dostawców i zmniejszenie ceny zakupu na potrzeby instalacji w skali technicznej
- zawiesina poprocesowa charakteryzowała się dobrymi właściwościami sedymentacyjnymi, dlatego też w skali technicznej może zostać wykorzystany proces sedymentacji grawitacyjnej
- w trakcie badań otrzymano wartości stężenia siarczanów(VI) w ściekach oczyszczonych mniejsze niż stężenie graniczne uwzględnione w Rozporządzeniu [52] dla zawartości siarczanów w ściekach surowych 2 oraz 3 g/dm³.

9. Połączenie procesów w układzie zintegrowanym

W niniejszej rozprawie doktorskiej jako tezę wstępną przyjęto możliwość oczyszczania ścieków przemysłowych o złożonej charakterystyce chemicznej, uniemożliwiającej zastosowanie powszechnych metod bazujących na procesach biologicznych lub separacyjnych, poprzez zastosowanie innowacyjnych i wysokoefektywnych metod chemicznych. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego oraz wcześniejszych badań własnych i zdobytego doświadczenia zawodowego wybrane zostały trzy wskaźniki zanieczyszczenia ścieków wraz z trzema odpowiadającymi im procesami oczyszczania:

- substancje organiczne i nieorganiczne podatne na proces utleniania oznaczane wskaźnikiem ChZT (chemiczne zapotrzebowanie na tlen) – proces pogłębionego utleniania – modyfikacja reakcji Fentona z zastosowaniem alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru
- jony azotanowe(V) (azotany, azot azotanowy) – proces chemicznej redukcji do azotu gazowego z zastosowaniem żelaza w formie metalicznej i mocznika
- jony siarczanowe(VI) (siarczany) – proces chemicznego strącania w postaci etryngitu z zastosowaniem cementów glinowo-wapniowych

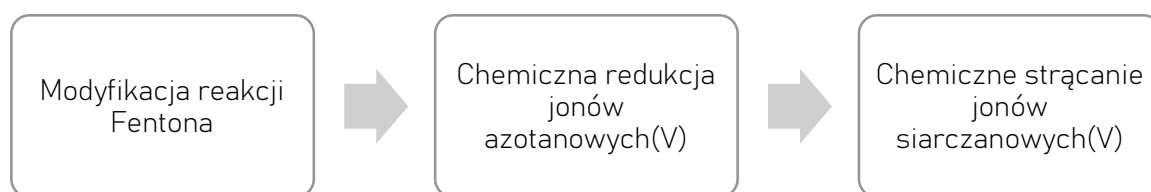
Celem przeprowadzonych badań wstępnych wykorzystujących ścieki syntetyczne – preparowane o znanym stężeniu zanieczyszczeń – było określenie najkorzystniejszych warunków procesowych dla wskazanych metod oraz określenie końcowej efektywności usuwania danego zanieczyszczenia. Wyznaczone w ten sposób parametry powinny zostać uznane za warunki wyjściowe dla układów w skali technicznej.

Każda ze wskazanych metod oczyszczania w badaniach laboratoryjnych była rozpatrywana jako układ indywidualny – wyodrębniony proces usuwania konkretnego zanieczyszczenia. Dlatego też w instalacji technicznej będzie charakteryzować się własną, unikatową infrastrukturą technologiczną o parametrach odpowiednich do zapewnienia efektywnej pracy. Pojedyncze układy mogą być w takim wypadku rozpatrywane jako **moduły**, mające możliwość elastycznego łączenia się w zintegrowany układ oczyszczania.

Układ zintegrowany musi przede wszystkim zapewnić zachowanie indywidualnej integralności procesów jednostkowych, w celu ich prawidłowego przebiegu, przy jednoczesnym osiągnięciu maksymalnego stopnia optymalizacji i zintegrowania w połączonym ciągu reakcyjnym. W celu ustalenia najkorzystniejszej konfiguracji modułów procesowych w zintegrowanym układzie oczyszczania przyjęte zostały trzy kluczowe warunki:

- żaden z następujących po sobie procesów nie może oddziaływać w sposób inhibujący lub zmniejszający efektywność na inne procesy
- należy zachować jak największy stopień optymalizacji zużycia reagentów procesowych poprzez maksymalizację wykorzystania produktów jednego procesu, jako substratów kolejnej reakcji
- należy wziąć pod uwagę możliwość nieprzereagowania całości substratów reakcyjnych w jednym z procesów i wpływ tych substancji na kolejne procesy oczyszczania

Na podstawie otrzymanych wyników badań efektywności poszczególnych procesów jednostkowych, jak również wytypowanych najkorzystniejszych parametrów reakcji, za najlepsze połączenie w zintegrowanym układzie oczyszczania uznano następujący ciąg technologiczny:



Rysunek 4. Przyjęte najkorzystniejsze połączenie procesów jednostkowych w układzie zintegrowanym

Wskazany ciąg procesowy został wytypowany za najkorzystniejszy ze względu na następujące aspekty:

- pierwsze dwa moduły, czyli proces pogłębionego utleniania oraz chemicznej redukcji azotanów(V), wymagają dla efektywnego przebiegu kwaśnego środowiska reakcji – odpowiednio wartości pH 3 oraz pH 1, natomiast

proces chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) środowiska mocno alkalicznego – wartość pH 12

- wytypowanie chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) jako wiodącego procesu powodowało by konieczność wstępnej alkalizacji ścieków, a następnie ponownego zakwaszenia w znacznym przedziale wartości pH. Powoduje to zwiększenie zużycia reagentów stosowanych do korekty wartości pH
- produktami reakcji dwóch pierwszych metod oczyszczania ścieków są jony żelaza(II) oraz jony żelaza(III), które muszą zostać usunięte ze ścieków przed odprowadzeniem do odbiornika wodnego, zgodnie z zapisami Rozporządzenia [52] (graniczna wartość żelaza ogólnego – 10 mg/dm³). Żelazo w postaci wodorotlenków można wytrącić w środowisku alkalicznym, dla wartości pH większej od 8. W przypadku procesu chemicznego strącania siarczanów(VI) najkorzystniejsza wartość pH reakcji wynosi 12. Dlatego też w trakcie wymaganej alkalizacji dla reakcji strącania siarczanów następuje równocześnie wytrącanie żelaza, dzięki czemu zmniejszeniu ulega zużycie środków chemicznych stosowanych do korekty pH
- wspólne wytrącanie jonów żelaza pochodzących z dwóch pierwszych modułów procesowych umożliwia zastosowanie jednego osadnika do usuwania wodorotlenków żelaza w postaci osadów
- produktami chemicznej redukcji azotanów(V) są jony żelaza(II), które stanowią substrat reakcji Fentona. W celu optymalizacji technologicznej rozważana była opcja zmiany kolejności wskazanych procesów. Niemniej jednak przeprowadzone badania wykazały, że ilość jonów żelaza wydzielonych w trakcie procesu chemicznej redukcji (roztwarzania żelaza metalicznego) jest kilkukrotnie większa niż wymagana dawka jonów żelaza(II) dla modyfikacji reakcji Fentona. Nadmiar jonów żelaza w reakcji Fentona wpływa negatywnie na efektywność procesową. Dlatego też, w celu zminimalizowania ryzyka, istniałaby konieczność odpowiedniego zwiększenia dawki nadwęglanu sodu i osiągnięcia wymaganego stosunku ilościowego Fe²⁺/H₂O₂ lub pośredniego, częściowego usunięcia nadmiaru jonów żelaza. Wskazane rozwiązania implikują zwiększenie zużycia

reagentów, a także mogą powodować komplikacje technologiczne i zwiększenie stopnia skomplikowania układu technicznego, między innymi ze względu na potrzebę wprowadzenia urządzeń do ciągłej i precyzyjnej kontroli stężenia jonów żelaza w wodzie oraz powiązanej z tym płynnej, precyzyjnej regulacji dawki źródła nadtlenu wodoru

- nieprzereagowane jony żelaza(II) będące substratami reakcji Fentona nie oddziałują w sposób negatywny na efektywność procesu chemicznej redukcji jonów azotanowych(V), ponieważ zgodnie z równaniem (32) wchodzi w reakcję z jonami azotanowymi(V) redukując je do jonów azotanowych(III)
- ze względu na aktualnie przepisy legislacyjne w pozwoleniach zintegrowanych lub pozwoleniach wodnoprawnych dla obiektów przemysłowych występują restrykcyjne limity ładunków jonów siarczanowych(VI) oraz jonów chlorkowych wprowadzanych do odbiorników wodnych. W przypadku zintegrowanego układu oczyszczania do zmniejszenia wartości pH wymaganej dla procesów jednostkowych można stosować kwas siarkowy(VI). Wprowadzone do układu jony siarczanowe(VI) są usuwane w ostatnim module oczyszczania – procesie strącania chemicznego. Dzięki temu ryzyko przekroczenia dopuszczalnych limitów jest zminimalizowane. W przypadku wykorzystania innego powszechnie stosowanego kwasu mineralnego – kwasu chlorowodorowego, do układu procesowego wprowadzone zostają jony chlorkowe, których usunięcie możliwe jest jedynie w procesach separacji membranowej lub wymiany jonowej. Dodatkowo należy zwrócić uwagę również na aspekt ekonomiczny – cena rynkowa technicznego kwasu siarkowego(VI) 96% jest znacznie mniejsza niż cena technicznego kwasu chlorowodorowego 33%, co bezpośrednio wpływa na zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych.

Wskazane ułożenie modułów procesowych w zintegrowanym układzie oczyszczania ścieków zostało przyjęte do przeprowadzania ostatnich testów weryfikacyjnych kończących fazę badań wstępnych z wykorzystaniem ścieków syntetycznych (preparowanych).

10. Badania weryfikacyjne zintegrowanego układu oczyszczania

W celu określenia efektywności usuwania zanieczyszczeń w wytypowanej, najkorzystniejszej konfiguracji modułowego układu zintegrowanego przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej.

W trakcie testów zachowane zostały metodyki analityczne oraz technologiczne z uwzględnieniem następujących zmian:

- do zmniejszenia wartości pH stosowano wyłączenie kwas siarkowy(VI)
- po procesie pogłębionego utleniania nie przeprowadzano alkalizacji mieszaniny – była ona dodatkowo zakwaszana, ogrzewana do temperatury 35°C i przekierowywana do kolumny reakcyjnej procesu chemicznej redukcji azotanów(V)
- po procesie chemicznej redukcji azotanów(V) stosowano alkalizację ścieków do wartości pH 12 w wyniku czego następowało wytrącanie się jonów żelaza w postaci wodorotlenków. W celu ich usunięcia przyjęto sedymentację grawitacyjną przez okres 30 minut. Do procesu chemicznego strącania używano cieczy nadosadowej
- ze względu na stosowanie kwasu siarkowego(VI) do korekty pH i zwiększonej zawartości jonów siarczanowych(VI) zdecydowano o zmianie najkorzystniejszych parametrów i zastosowaniu większej dawki reagentów

Oznaczenie wartości wskaźników zanieczyszczeń (ChZT, azot azotanowy, jony siarczanowe(VI)) było przeprowadzone w ściekach oczyszczonych po każdym module procesowym.

Do badań przyjęto wyznaczone, najkorzystniejsze parametry poszczególnych reakcji:

- Moduł I. - modyfikacja reakcji Fentona:
 - układ porcjowy z mieszaniem ciągłym
 - dawka H_2O_2 : 5,0 g/dm³ H_2O_2 (18,5 g/dm³ nadwęglanu sodu)
 - stosunek Fe^{2+}/H_2O_2 : 0,3
 - początkowa wartość pH reakcji: 3

- o czas reakcji: 45 minut
- Moduł II. – chemiczna redukcja jonów azotanowych(V):
 - o układ przepływowy z cyrkulacją wymuszoną (z wykorzystaniem pompy membranowej) przez kolumnę procesową z wypełnieniem z kształtek ze stali niskowęglowej
 - o wartość pH utrzymywana w ściekach: 1
 - o czas trwania reakcji: 180 minut
 - o dawka mocznika: stechiometryczna zgodnie z oznaczonym stężeniem azotanów(V) w ściekach
- Moduł III. – chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI):
 - o układ porcjowy z mieszaniem ciągłym
 - o czas trwania procesu: 180 minut
 - o wartość pH w czasie trwania procesu: 12
 - o dawka cementu: 600% dawki stechiometrycznej
 - o dodatkowa dawka jonów wapnia: obliczana na podstawie ilości wapnia w dawce cementu oraz docelowej wartości 600% dawki stechiometrycznej

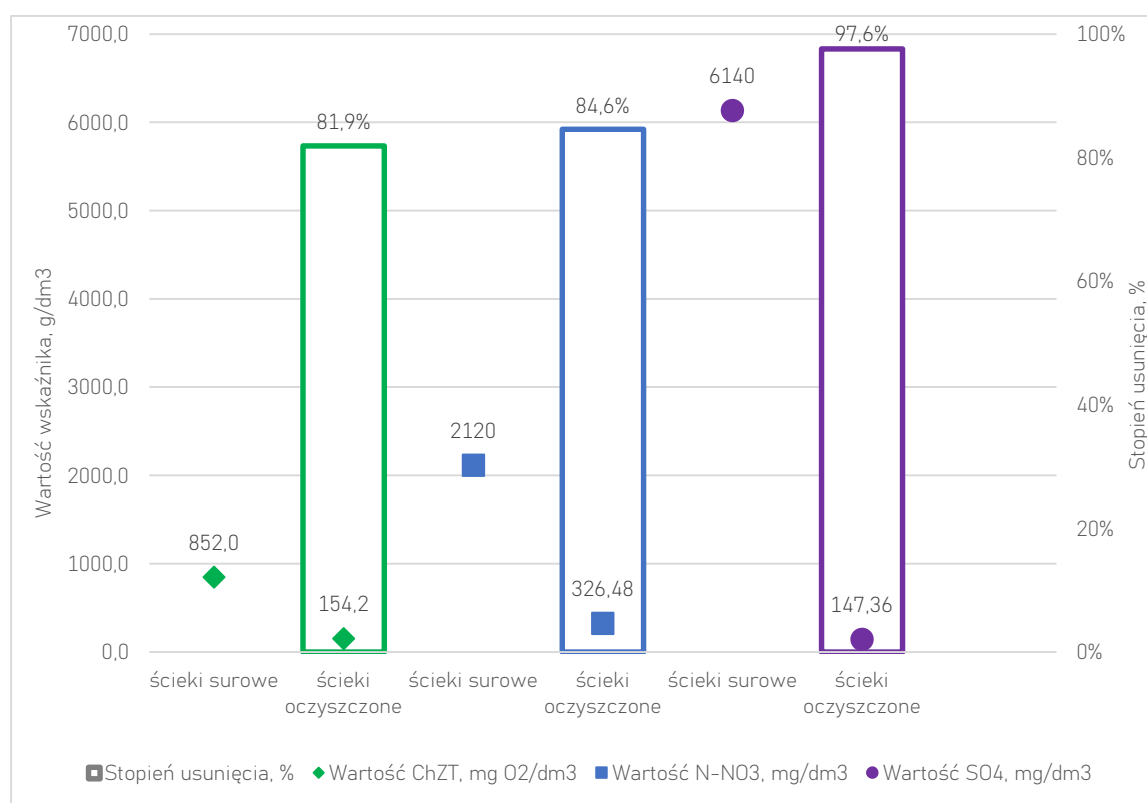
W badaniach wykorzystano ścieki syntetyczne (o znanym stężeniu zanieczyszczeń) preparowane z wody destylowanej oraz substancji chemicznych stosowanych w testach efektywności układów jednostkowych. Oznaczone, średnie wartości zanieczyszczeń w ściekach preparowanych wynosiły:

- ChZT – 852 mg O₂/dm³
- N-NO₃ – 2,12 g/dm³
- SO₄²⁻ – 2,04 g/dm³ (maksymalnie 6,14 g/dm³ przed III. modułem procesowym)

Wyniki oznaczeń poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych (po całym układzie oczyszczania) zostały przedstawione graficznie na wykresie 35. Natomiast sumaryczne zestawienie parametrów w ściekach po każdym module procesowym przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych po każdym module procesowym oczyszczania

Lp.	Etap	Wartość ChZT, mg O ₂ /dm ³	Wartość N-NO ₃ , g/dm ³	Wartość SO ₄ ²⁻ , g/dm ³
0	Ścieki surowe	852	2,12	2,04
1	Moduł I (modyfikacja reakcji Fentona)	141,6	2,09	5,19
2	Moduł II (chemiczna redukcja azotanów)	160,3	0,32	6,14
3	Moduł III (chemiczne strącanie siarczanów)	154,2	0,33	0,15



Wykres 35. Efektywność usuwania zanieczyszczeń w zintegrowanym układzie oczyszczania

W ściekach surowych (syntetycznych) wartość wskaźnika ChZT wynosiła 852,0 mg O₂/dm³. W pierwszym module oczyszczania osiągnięta została największa efektywność, która wyniosła 84,9%, co przełożyło się na zmniejszenie wartości ChZT do poziomu 141,6 mg O₂/dm³. Zgodnie z wykonanymi oznaczeniami w kolejnym

module nastąpiło niewielkie zwiększenie wartości ChZT w ściekach poprocesowych do wartości 160,3 mg O₂/dm³. Należy przypuszczać, że zmiana ta wynika z częściowo nieprzereagowanego mocznika, który był substratem reakcji chemicznej redukcji azotanów(V). Niemniej jednak wartość wskaźnika ponownie uległa zmniejszeniu wskutek procesu chemicznego strącania i finalnie wyniosła 154,2 mg O₂/dm³. Porównując parametr ChZT w ściekach surowych i oczyszczonych osiągnięto stopień usunięcia równy 81,9%.

Stężenie jonów azotanowych(V) nie uległo znacznym zmianom w I. i III. module oczyszczania. Niewielkie różnice mogą wynikać z błędów pomiarowych wybranej metody analitycznej. W II. module proces chemicznej redukcji azotanów(V) osiągnął efektywność wynoszącą 84,7%, dzięki czemu wartość azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych wynosiła 0,33 g/dm³.

Największą zmienność wartości zanieczyszczenia zaobserwowano dla stężenia jonów siarczanowych(VI). Było to spowodowane wykorzystywaniem kwasu siarkowego(VI) do korekty pH ścieków przed procesem pogłębionego utleniania oraz chemicznej redukcji, a także zastosowaniem siarczanu(VI) żelaza(II) w reakcji Fentona. W ściekach surowych zawartość jonów siarczanowych(VI) wynosiła 2,04 g/dm³. Po pierwszym module (reakcja Fentona) stężenie zwiększyło się drastycznie do poziomu 5,19 g/dm³, aby finalnie osiągnąć jeszcze większą wartość 6,14 g/dm³ po drugim module (chemiczna redukcja azotanów). Ze względu na zastosowanie powiększonej dawki reagentów stopień usunięcia zanieczyszczenia wyniósł aż 97,6% (stężenie jonów siarczanowych(VI) w ściekach oczyszczonych – 0,15 g/dm³).

11. Podsumowanie badań w układzie zintegrowanym i wnioski

Celem przeprowadzonych badań weryfikacyjnych było wyznaczenie efektywności usuwania zanieczyszczeń w wytypowanym ciągu technologicznym modułowego układu zintegrowanego oczyszczania ścieków, a także sprawdzenie prawidłowości założonych parametrów procesowych wyznaczonych na podstawie wyników testów poszczególnych metod w układach jednostkowych i wybranego najkorzystniejszego układu następujących po sobie procesów.

Układ zintegrowany złożony kolejno z modułu pogłębionego utleniania, modułu usuwania azotanów(V) oraz modułu usuwania siarczanów(VI) wykazał znaczną efektywność w usuwaniu wszystkich badanych zanieczyszczeń. Sumaryczny stopień usunięcia substancji podatnych na utlenianie (wyrażane jako wskaźnik ChZT) wyniósł 81,9%, co odpowiadało wartości ChZT 154,2 mg O₂/dm³. W przypadku azotu azotanowego osiągnięto efektywność na poziomie 84,6% i końcowym stężeniu N-NO₃ równym 0,33 g/dm³. Natomiast dla reakcji chemicznego strącania obliczony stopień usunięcia zanieczyszczeń wyniósł aż 97,6% dla stężenia jonów siarczanowych(VI) w ściekach oczyszczonych wynoszącego 0,15 g/dm³. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę zapisy uwzględnione w Rozporządzeniu dla odprowadzenia oczyszczonych ścieków przemysłowych do odbiorników wodnych [52], zarówno wartość ChZT, jak i stężenie azotu azotanowego w ściekach poprocesowych przekroczyły dopuszczalne wartości graniczne (odpowiednio 125 mg O₂/dm³ oraz 0,03 g/dm³). Jedynie w przypadku jonów siarczanowych(VI) osiągnięta została wartość końcowa mniejsza niż 0,5 g/dm³ (wartość graniczna).

Na podstawie przeprowadzonych testów kończących etap badań wstępnych można zredagować następujące wnioski:

- wytypowane metody usuwania zanieczyszczeń, rozpatrywane jako układy jednostkowe (moduły w układzie zintegrowanym), charakteryzowały się znaczną efektywnością przy zastosowaniu wybranych, najkorzystniejszych parametrów procesowych
- potwierdzono prawidłowość wyznaczenia najkorzystniejszego układu zintegrowanego ciągu oczyszczania ścieków (kolejności następujących po

sobie procesów) – w badaniach nie stwierdzono inhibitującego wzajemnego wpływu poszczególnych procesów

- dla zastosowanego układu udało się zmniejszyć zużycie kwasu siarkowego(VI) do korekty wartości pH dla pierwszych dwóch modułów oczyszczania, gdyż oba procesy wymagały kwaśnego środowiska reakcji
- ze względu na znaczne stężenie jonów żelaza w ściekach po pierwszych dwóch modułach ilość osadów po alkalizacji oraz strąceniu była znaczna, przy czym wytrącone związki w postaci stałej nie wykazywały dobrych właściwości sedymentacyjnych
- zwiększenie zawartości jonów siarczanowych(VI), spowodowane zastosowaniem kwasu siarkowego(VI) do korekty pH w ciągu technologicznym, wpłynęło na końcowe stężenie SO_4^{2-} w ściekach oczyszczonych, jednakże dzięki zastosowaniu większej dawki reagentów procesowych uzyskano wystarczającą efektywność. Należy zaznaczyć, że do zmiany wartości pH można również stosować inne kwasy mineralne przy czym należy uwzględnić dopuszczalne stężenia innych kationów (np. jonów chlorkowych)
- wykonane analizy wykazały częściową efektywność procesu chemicznego strącania na wartość wskaźnika ChZT. Właściwość ta pozytywnie wpłynęła na końcową wartość ChZT, która przed ostatnim modułem oczyszczania uległa zwiększeniu (najprawdopodobniej wskutek obecności resztkowego mocznika).

12. Badania właściwe (z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych)

12.1. Materiał badawczy

W fazie badań wstępnych zostały wykorzystane ścieki syntetyczne o znanym stężeniu zanieczyszczeń, preparowane na bazie wody destylowanej i wybranych substancji chemicznych. Do fazy badań właściwych wykorzystane zostały rzeczywiste ścieki pochodzenia przemysłowego.

Ścieki rzeczywiste pochodziły z branży przemysłu metalurgicznego i obróbki stali z jednego z zakładów hutniczych znajdujących się na terenie Unii Europejskiej.

Do badań pozyskano dwa rodzaje ścieków:

- ścieki z kanału poflotacyjnego – pochodzące z procesów obróbki stali, które poddane były wstępnemu oczyszczaniu z wykorzystaniem procesu koagulacji i flotacji (wykorzystany koagulant – siarczan żelaza)
- ścieki zmieszane z kanału zbiorczego – pochodzące z kanału zbiorczego z różnych części zakładu

Ze względu na tajemnicę przedsiębiorstwa nie otrzymano bardziej szczegółowych danych odnośnie pochodzenia ścieków.

Charakterystyka wskazanych ścieków rzeczywistych wraz ze średnimi wartościami wskaźników zanieczyszczeń została przedstawiona w tabeli 9.

Tabela 9. Charakterystyka ścieków rzeczywistych

Parameter	Jednostka	Kanał poflotacyjny	Kanał zbiorczy
Właściwości fizyko-chemiczne			
pH		7,5	6,2
ChZT	mg O ₂ /dm ³	293	761
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	32,2	96,3
N-NO ₃	mg/dm ³	98,2	1220
SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	3440	7520
Cl	mg/dm ³	7,8	58,2
Zn	mg/dm ³	3,75	12,2
Pb	mg/dm ³	0,261	0,372
Cd	mg/dm ³	0,044	0,587
Właściwości organoleptyczne			
Barwa	ścieki bezbarwne		
Zapach	charakterystyczny, metaliczny		
Mętność	ścieki klarowne bez zawiesiny		

Pod względem właściwości organoleptycznych oba rodzaje ścieków charakteryzowały się brakiem zawiesin i dobrą klarownością, a także charakterystycznym zapachem metalicznym, który nie był jednak intensywny. Biorąc pod uwagę skład chemiczny różnice pomiędzy strumieniami są znaczne. Ścieki pochodzące z kanału poflotacyjnego charakteryzowały się przeważnie około dwukrotnie mniejszą wartością wszystkich wskaźników zanieczyszczeń w porównaniu do ścieków z kanału zbiorczego. Największa wartość zanieczyszczeń przypada dla stężenia jonów siarczanowych, które wynosiło średnio 3440 mg/dm³ dla kanału poflotacyjnego oraz aż 7520 mg/dm³ dla kanału zbiorczego. Stosunek wartości BZT₅/ChZT był równy odpowiednio 0,11 oraz 0,13, co oznacza, że ścieki surowe są w bardzo niewielkim stopniu podatne na proces biologicznego rozkładu i oczyszczania. Wyniki analiz wskazały także zawartość metali ciężki takich jak ołów, cynk oraz kadm.

12.2. Metodyka badań analitycznych oraz technologicznych

W celu przeprowadzenia badań efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków rzeczywistych w zintegrowanym układzie oczyszczania, z wyszczególnieniem efektywności poszczególnych procesów jednostkowych, zastosowano metodykę badań analitycznych oraz technologicznych analogiczną jak w badaniach wstępnych. Oznaczenie wartości wskaźników zanieczyszczeń (ChZT, azot azotanowy, jony siarczanowe(VI)) było przeprowadzone w ściekach oczyszczonych po każdym module procesowym.

Ze względu na bardzo małą zawartość jonów chlorkowych oraz znaczne stężenia jonów siarczanowych(VI) w ściekach rzeczywistych będących przedmiotem badań, w testach do korekty wartości pH wykorzystany został 37% kwas chlorowodorowy cz.d.a.

Do badań przyjęto wyznaczone, najkorzystniejsze parametry poszczególnych reakcji (modułów) oraz ich kolejność w zintegrowanym układzie oczyszczania ścieków:

- Moduł I. – modyfikacja reakcji Fentona:
 - układ porcjowy z mieszaniem ciągłym
 - dawka H_2O_2 : $5,0 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ($18,5 \text{ g/dm}^3$ nadwęglanu sodu)
 - stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$: 0,3
 - początkowa wartość pH reakcji: 3
 - czas reakcji: 45 minut
- Moduł II. – chemiczna redukcja jonów azotanowych(V):
 - układ przepływowy z cyrkulacją wymuszoną (z wykorzystaniem pompy membranowej) przez kolumnę procesową z wypełnieniem stalowym
 - wartość pH utrzymywana w ściekach: 1
 - czas trwania reakcji: 180 minut
 - dawka mocznika: stechiometryczna zgodnie z oznaczonym stężeniem azotanów(V) w ściekach
- Moduł III. – chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI):
 - układ porcjowy z mieszaniem ciągłym
 - czas trwania procesu: 180 minut

- o wartość pH w czasie trwania procesu: 12
- o dawka cementu: 600% dawki stechiometrycznej
- o dodatkowa dawka jonów wapnia: obliczana na podstawie ilości wapnia w dawce cementu oraz docelowej wartości 600% dawki stechiometrycznej

Dawki głównych reagentów dla poszczególnych procesów jednostkowych zostały przedstawione w tabeli 10.

Tabela 10. Dawki reagentów procesowych stosowanych w badaniach właściwych

Reagenty	Dla ścieków z kanału poflotacyjnego		Dla ścieków z kanału zbiorczego	
Modyfikacja reakcji Fentona				
Nadwęglanu sodu	18,5	g/dm ³	18,5	g/dm ³
Siedmiowodny siarczanu(VI) żelaza(II)	7,5	g/dm ³	7,5	g/dm ³
Chemiczna redukcja azotanów				
Kształtki stalowe	15 szt. x 20 g		15 szt. x 20 g	
Mocznik	0,2	g/dm ³	2,6	g/dm ³
Chemiczne strącanie siarczanów				
Cement Górkal 40	17,82	g/dm ³	38,96	g/dm ³
Dodatkowe wapno CaO (czystość 90%)	19,76	g/dm ³	43,19	g/dm ³

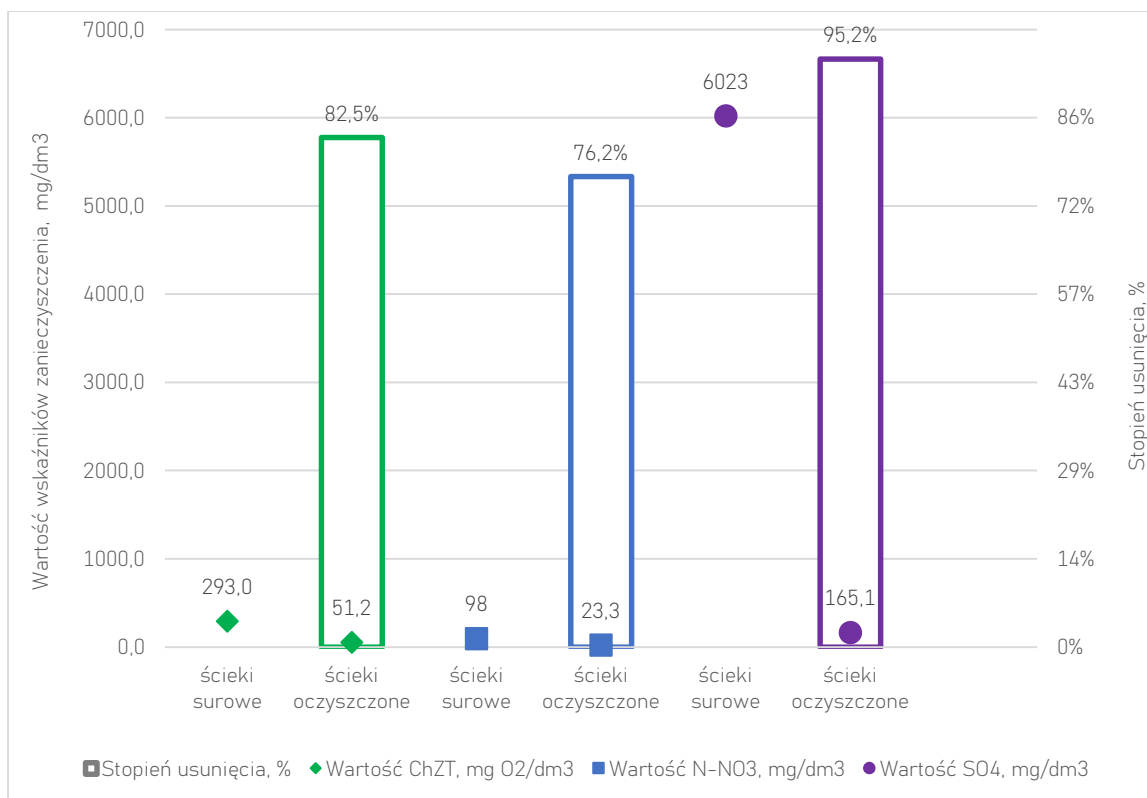
12.3. Wyniki i omówienie badań właściwych (na ściekach rzeczywistych)

12.3.1. Ścieki z kanału poflotacyjnego

Wyniki oznaczeń wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych po każdym module procesowym w układzie zintegrowanym zostały przedstawione zbiorczo w tabeli 11. Natomiast na wykresie 36 w formie graficznej zaprezentowane zostało zestawienie parametrów technologicznych ścieków surowych oraz oczyszczonych (po całym układzie zintegrowanym).

Tabela 11. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach rzeczywistych oczyszczonych po każdym module procesowym oczyszczania (kanał poflotacyjny)

Lp.	Etap	Wartość ChZT, mg O ₂ /dm ³	Wartość N- NO ₃ , mg/dm ³	Wartość SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³
0	Ścieki surowe	293,0	98,2	3440,0
1	Moduł I (modyfikacja reakcji Fentona)	55,1	97,6	6023,0
2	Moduł II (chemiczna redukcja azotanów)	55,3	23,5	6015,0
3	Moduł III (chemiczne strącanie siarczanów)	51,2	23,3	165,1



Wykres 36. Efektywność usuwania zanieczyszczeń w zintegrowanym układzie oczyszczania - ścieki rzeczywiste (kanał poflotacyjny)

Na podstawie oznaczonych wartości wskaźników zanieczyszczenia ścieków w poszczególnych układach jednostkowych (modułach) można stwierdzić, że ścieki z kanału poflotacyjnego wykazały podatność na oczyszczanie z wykorzystaniem wytypowanych metod chemicznych. Wartość wskaźnika ChZT w ściekach surowych wynosiła 293,0 mg O₂/dm³ i uległa zmniejszeniu do 55,1 mg O₂/dm³ (efektywność zastosowanej modyfikacji reakcji Fentona – 81,2%). Po drugim module wartości wskaźnika ChZT praktycznie nie uległa zmianie (różnice wynikające z błędu pomiarowego), natomiast w trzecim module udało się uzyskać dodatkowe 7% stopnia usunięcia zanieczyszczeń.

Zawartość azotu azotanowego w badanych ściekach była bardzo mała, w porównaniu do poziomów stężeń w testowanych ściekach syntetycznych. W strumieniu zasilającym stężenie azotu azotanowego wynosiło 98,2 mg/dm³. Ilość ta nie uległa znaczącej zmianie w pierwszym i ostatnim module oczyszczania. Proces chemicznej redukcji jonów azotanowych(V) w drugim module procesowym charakteryzował się efektywnością na poziomie 76%, dzięki czemu oznaczona ilość azotu azotanowego w ściekach oczyszczonych była równa 23,3 mg/dm³.

W przypadku ostatniego zanieczyszczenia w ściekach – jonów siarczanowych(VI) – stwierdzono największą zmienność wartości po poszczególnych modułach oczyszczania. W ściekach surowych oznaczone zostało stężenie siarczanów wynoszące 3440,0 mg/dm³. Ze względu na wykorzystanie w pierwszym module procesowym (modyfikacja reakcji Fentona) siarczanu(VI) żelaza(II), do ścieków wprowadzono dodatkowy ładunek zanieczyszczenia, czego konsekwencją było zwiększenie zawartości jonów siarczanowych(VI) do 5023,0 mg/dm³. Wykonana analiza po drugim module wskazała zbliżoną wartość 5018,0 mg/dm³. W dedykowanym do usuwania siarczanów(VI), ostatnim module oczyszczania uzyskano stopień usunięcia powyżej 95% i zmniejszenie stężenia SO₄²⁻ do wartości 165,1 mg/dm³. W ściekach oczyszczonych oznaczono również wartość wskaźnika BZT₅, która wyniosła 12,7 mg O₂/dm³.

Podsumowując, otrzymane wyniki badań oczyszczania ścieków z kanału poflotacyjnego wskazują na znaczną efektywność wszystkich zastosowanych procesów w zintegrowanym układzie oczyszczania, porównywalną z wartościami uzyskanymi w czasie badań wstępnych.

Porównując otrzymane wyniki z zapisami Rozporządzenia [52], w ściekach oczyszczonych wartości wszystkich wskaźników zanieczyszczeń były mniejsze niż wartości graniczne zgodne z prawodawstwem polskim, co umożliwia odprowadzenie ścieków do wód lub gleby:

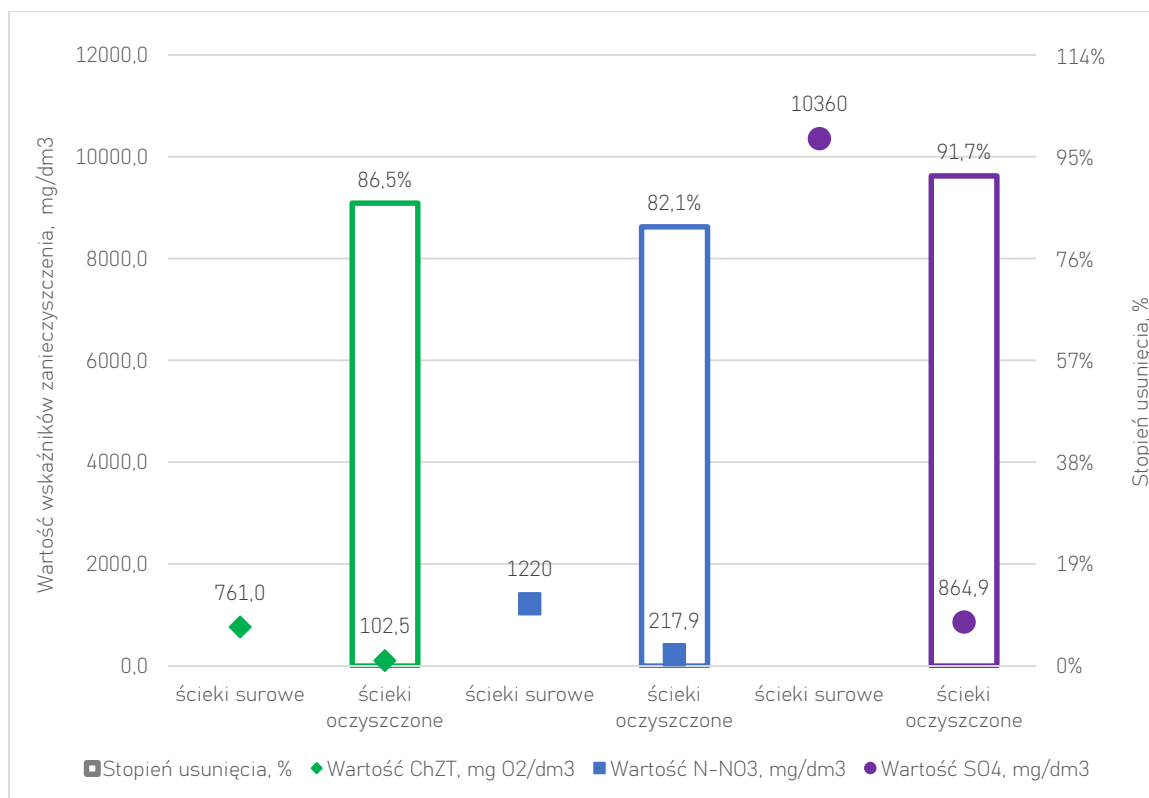
- ChZT: 55,1 mg O₂/dm³ ≤ 125 mg O₂/dm³
- Jony siarczanowe(VI): 165,1 mg/dm³ ≤ 500 mg/dm³
- Azot azotanowy: 23,3 mg/dm³ ≤ 30 mg/dm³

12.3.2. Ścieki z kanału zbiorczego

Otrzymane wyniki badań wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych, pochodzących z kanału zbiorczego, po każdym module procesowym w układzie zintegrowanym zostały przedstawione w tabeli 12. Natomiast na wykresie 37 zaprezentowane zostało porównanie wartości parametrów technologicznych ścieków w punktach o największych odnotowanych stężeniach zanieczyszczeń oraz wartości tych parametrów w ściekach oczyszczonych (po całym układzie zintegrowanym).

Tabela 122. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach rzeczywistych oczyszczonych po każdym module procesowym oczyszczania (kanał zbiorczy)

Lp.	Etap	Wartość ChZT, mg O ₂ /dm ³	Wartość N- NO ₃ , mg/dm ³	Wartość SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³
0	Ścieki surowe	761,0	1220,0	7520,0
1	Moduł I (modyfikacja reakcji Fentona)	101,2	1226,3	10360,0
2	Moduł II (chemiczna redukcja azotanów)	108,3	218,4	10351,8
3	Moduł III (chemiczne strącanie siarczanów)	102,5	217,9	864,9



Wykres 37 Efektywność usuwania zanieczyszczeń w zintegrowanym układzie oczyszczania - ścieki rzeczywiste (kanat zbiorczy)

Zaprezentowane wyniki badań poszczególnych parametrów ścieków oczyszczonych, podobnie jak w przypadku ścieków z kanału poflotacyjnego, wskazują na dużą efektywność zastosowanych metod w usuwaniu wytypowanych zanieczyszczeń. Wartość wskaźnika ChZT w ściekach surowych wynosiła 761,0 mg O₂/dm³ i po pierwszym module oczyszczania (modyfikacja reakcji Fentona) zmniejszyła się do poziomu 101,2 mg O₂/dm³ (stopień usunięcia zanieczyszczeń wyniósł 86,7%). W wyniku obecności niewielkiej ilości nieprzereagowanego mocznika, po procesie chemicznej redukcji azotanów(V) wartość wskaźnika zwiększyła się o 7,1 mg O₂/dm³. Niemniej jednak wskutek procesu chemicznego strącania siarczanów(VI) końcowa wartość wskaźnika ChZT w ściekach oczyszczonych była równa 102,5 mg O₂/dm³.

Ścieki pochodzące z kanału zbiorczego charakteryzowały się znaczną zawartością azotu azotanowego – 1220,0 mg/dm³. Wartość ta została zmniejszona w drugim module oczyszczania, w procesie chemicznej redukcji jonów azotanowych(V), z efektywnością ponad 82%. Końcowe stężenie oznaczone po trzecim module układu zintegrowanego wynosiło 217,9 mg/dm³.

W przypadku stężenia siarczanów w ściekach jego początkowa wartość była największa w porównaniu do wszystkich przeprowadzonych wcześniej serii badawczych i wynosiła 7520,0 mg/dm³. Niemniej jednak, ze względu na zastosowanie siarczanu(VI) żelaza(II) w pierwszym module oczyszczania, stężenie zwiększyło się do poziomu 10360,0 mg/dm³. Ilość jonów siarczanowych(VI) została zmniejszona w procesie chemicznego strącania (trzeci moduł) do wartości 864,9 mg/dm³ (osiągnięty stopień usunięcia – 91,7%). W ściekach oczyszczonych oznaczono również wartość wskaźnika BZT₅, która wyniosła 21,1 mg O₂/dm³.

Podsumowując, otrzymane wyniki badań oczyszczania ścieków z kanału zbiorczego wskazują na znaczną efektywność wszystkich zastosowanych procesów w zintegrowanym układzie oczyszczania, porównywalną z wartościami uzyskanymi w czasie badań wstępnych.

Porównując otrzymane wyniki z zapisami Rozporządzenia [52], w ściekach oczyszczonych jedynie wartość wskaźnika ChZT była mniejsza niż wartość graniczna zgodna z prawodawstwem polskim. Niemniej jednak należy zauważyć, że zarówno stężenie azotu azotanowego, jak i siarczanów w ściekach surowych były bardzo duże:

- ChZT: 102,5 mg O₂/dm³ ≤ 125 mg O₂/dm³
- Azot azotanowy: 217,9 mg/dm³ ≥ 30 mg/dm³
- Jony siarczanowe(VI): 864,9 mg/dm³ ≥ 500 mg/dm³

12.4. Podsumowanie i wnioski badań z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań efektywności procesowej w zintegrowanym układzie oczyszczania ścieków rzeczywistych (pochodzących z zakładu hutniczego) można sformułować następujące wnioski:

- otrzymane do badań ścieki pochodzące z kanału poflotacyjnego oraz z kanału zbiorczego charakteryzowały się znacznym zróżnicowaniem wartości wskaźników zanieczyszczeń, przy czym w ściekach z kanału zbiorczego stężenie poszczególnych substancji były kilkukrotnie większe
- w modyfikacji reakcji Fentona, stosowanej jako pierwszy moduł oczyszczania, otrzymano efektywność usuwania zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT na poziomie 82,5% (ścieki kanał poflotacyjny) oraz 86,5% (ścieki kanał zbiorczy). Wykorzystana dawka nadtlenu wodoru w postaci nadwęglanu sodu, wytypowana jako najkorzystniejsza we wcześniejszym etapie badań wstępnych, nie była korygowana. Oznaczone w ściekach oczyszczonych wartości wskaźnika ChZT dla obu rodzaju ścieków były mniejsze niż graniczna wartość z Rozporządzenia [52]
- w drugim module oczyszczania, wykorzystywana była reakcja chemicznej redukcji jonów azotanowych(V). W ściekach poflotacyjnych stopień usunięcia wynosił 76,2%. Jednakże, ze względu na relatywnie małą początkową zawartość azotu azotanowego – 98 mg/dm³, otrzymana wartość w ściekach oczyszczonych na poziomie 23,3 mg/dm³ również spełniała wymagania Rozporządzenia [52]. Dla ścieków z kanału zbiorczego, pomimo większej efektywności procesowej, nie udało się uzyskać wymaganego przez akt prawny stężenia azotu azotanowego (218,4 mg/dm³)
- proces chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) charakteryzował się największą efektywnością – stopień usunięcia zanieczyszczeń wyniósł 95,2% dla ścieków z kanału poflotacyjnego oraz 91,7% dla ścieków z kanału zbiorczego. W pierwszym przypadku przełożyło się to na stężenie siarczanów równe 165,1 mg/dm³, które spełniło wymagania z Rozporządzenia [52].

Natomiast dla drugiego rodzaju ścieków końcowa wartość wynosząca 864,9 mg/dm³ przekroczyła dopuszczalne stężenie

- w badaniach z zastosowaniem ścieków rzeczywistych nie stwierdzono inhibitującego wzajemnego wpływu poszczególnych procesów w zintegrowanym układzie oczyszczania
- ze względu na znaczne stężenie jonów żelaza w ściekach po pierwszych dwóch modułach ilość osadów po alkalizacji oraz strąceniu była znaczna, przy czym wytrącone związki w postaci stałej nie wykazywały dobrych właściwości sedymentacyjnych
- w ściekach oczyszczonych oznaczona wartość BZT₅ wynosiła 12,7 mg O₂/dm³ dla ścieków z kanału poflotacyjnego oraz 21,1 mg O₂/dm³ dla ścieków z kanału zbiorczego. Biorąc pod uwagę uzyskane wartości wskaźnika ChZT stosunek BZT₅/ChZT wyniósł odpowiednio 0,25 oraz 0,21. Na tej podstawie można stwierdzić, że ścieki po procesie oczyszczenia w układzie zintegrowanym w dalszym ciągu wykazują niewielką podatność na procesy biologicznego rozkładu zanieczyszczeń. Dlatego też wykorzystanie metod bazujących na osadzie czynnym może nie wykazać efektywności.

13. Wstępne wytyczne technologiczne dla zintegrowanego układu oczyszczania ścieków przemysłowych

Przeprowadzone badania oczyszczania ścieków w układach jednostkowych, jak również w układzie zintegrowanym wykazały zadowalającą efektywność dla wyznaczonych najkorzystniejszych parametrów procesowych w skali laboratoryjnej. Otrzymane wyniki, wykonane obserwacje oraz wnioski końcowe zostały wykorzystane do sformułowania wytycznych technologicznych dla modułowego ciągu technologicznego w skali technicznej. Przedstawione w niniejszym rozdziale wytyczne należy traktować jako wstępne założenia projektowe dla instalacji, które w wyniku prac optymalizacyjnych oraz specyfiki danego projektu mogą podlegać modyfikacjom.

Wstępny schemat technologiczny dla modułowej instalacji oczyszczania ścieków przemysłowych przedstawiony został na rysunku 5 (Załącznik nr 1).

13.1. Opis procesu w zintegrowanym układzie oczyszczania

Na podstawie badań w skali laboratoryjnej oraz przeprowadzonych testów weryfikacyjnych za najkorzystniejszą konfigurację zintegrowanego układu oczyszczania uznano kolejno – proces pogłębionego utleniania, proces chemicznej redukcji azotanów oraz proces chemicznego strącania siarczanów(VI). Procesy te będą traktowane jako pojedyncze moduły oczyszczania.

Ścieki surowe do instalacji powinny być doprowadzone z miejsca magazynowania w sposób ciśnieniowy poprzez zastosowanie istniejącej lub nowej infrastruktury przesyłowej. W przypadku, gdy pompy zasilające ciąg technologiczny będą wyposażone w falowniki, na kolektorze doprowadzającym konieczne będzie umieszczenie przepływomierza, z którego sygnał będzie kontrolował pracę falowników. Natomiast, jeżeli przetwornice częstotliwości nie będą wykorzystywane, wtedy należy zastosować układ regulacyjny złożony z przepływomierza i przepustnicy z napędem regulacyjnym (pozycjonerem). W pierwszym module oczyszczania przeprowadzana będzie zmodyfikowana reakcja Fentona w reaktorze dwukomorowym przepływowym lub w reaktorze porcjowym. Konstrukcja reaktora powinna zostać dobrana na podstawie rekomendowanego czasu zatrzymania ścieków. Ze względu na konieczność zapewnienia ciągłego

mieszania, komory będą wyposażone w mieszadła z falownikami w celu regulacji szybkości obrotów. Ścieki po procesie zostaną zamagazynowane w zbiorniku buforowym, a następnie bez przeprowadzania neutralizacji, będą kierowane dedykowanym zestawem pompowym do płytowych wymienników ciepła, których zadaniem będzie podgrzanie ścieków do temperatury powyżej 35°C. Strumień podgrzanych ścieków zostanie wprowadzony od góry do komory reakcji chemicznej redukcji azotanów. Prędkość przepływu medium przez wypełnienie z kształtek stalowych będzie kontrolowana za pomocą przepustnicy regulacyjnej sterowanej od poziomu lustra cieczy w reaktorze. Ścieki poprocesowe zostaną zmagazynowane w zbiorniku, a następnie pobierane przez zestaw pomp cyrkulacyjno-transferowych. Ze względu na wymagany czas kontaktu ścieków z wypełnieniem stalowym założona została cyrkulacja ścieków, z częściowym upustem za pomocą układu regulacyjnego. Przed ostatnim modułem oczyszczania ścieki poddawane będą procesowi alkalizacji i strącania żelaza w postaci wodorotlenków w osadniku wyposażonym w zgarniacz denny. Ostatni proces oczyszczania będzie prowadzony w reaktorach konstrukcyjnie tożsamy z pierwszym modułem. W tym wypadku również konieczne jest wyposażenie komór w układy mieszania. Dodatkowo trzeci moduł będzie wyposażony w dedykowaną komorę sedymentacji (lub osadnik), w celu usunięcia powstałych osadów etryngitu.

Instalacje towarzyszące, tj. układy dozujące będą wykonane jako kompletne, wyposażone w zbiorniki magazynowe oraz pompy/instalacje dozujące, których parametry muszą być dostosowane do pracy głównego ciągu technologicznego oraz formy reagentów.

Powstałe osady po procesach oczyszczania powinny zostać poddane procesowi odwodnienia z wykorzystaniem odpowiednich pras filtracyjnych lub dehydratorów, a następnie poddane utylizacji.

13.2. Wytyczne technologiczne dla poszczególnych modułów

Moduł I. – usuwanie zanieczyszczeń podatnych na proces pogłębionego utleniania

- **Proces oczyszczania**

Modyfikacja reakcji Fentona z zastosowaniem alternatywnego źródła nadtlenu wodoru
- **Zanieczyszczenia podatne na proces**

Substancje organiczne oraz nieorganiczne podlegające procesowi utlenienia wyrażane wskaźnikiem ChZT
- **Rekomendowane rozwiązanie konstrukcyjne**

Reaktor dwukomorowy przepływowy lub porcjowy wyposażony w mieszadła – pierwsza komora dedykowana procesowi mieszania szybkiego oraz korekty pH ścieków, druga komora dedykowana właściwemu procesowi pogłębionego utleniania. Wymiary komór obliczone na podstawie natężenia przepływu oraz rekomendowanego czasu przetrzymania.
- **Rekomendowane rozwiązania materiałowe**

Ze względu na wartość pH w ściekach procesowych mniejszą niż 3 (odczyn kwaśny) oraz zawartość jonów siarczanowych(VI) i/lub chlorkowych, należy stosować materiały o odpowiedniej odporności chemicznej. Elementy stalowe mające bezpośredni kontakt z medium muszą być wykonane ze stali z gatunku 1.4410/1.4460 lub lepszej, stali czarnej malowanej powłokami klasy C5-M (MX) lub z tworzyw sztucznych (PE, PP, PVC) lub tworzyw sztucznych wzmocnianych włóknami szklanymi (GRP). W szczególności dotyczy to rurociągów, dysków przepustnic oraz elementów urządzeń pomiarowych i analitycznych mających kontakt z medium.
- **Rekomendowane rozwiązania technologiczne**
 - Dawka nadtlenu wodoru – 5 g/dm³ H₂O₂ (18,5 g/dm³ w przeliczeniu na nadwęglan sodu)
 - Stosunek Fe²⁺/H₂O₂ – 0,3
 - Początkowa wartość pH reakcji: 3
 - Czas szybkiego mieszania i korekty pH – 5 minut
 - Czas przetrzymania w komorze procesowej – 45 minut

- **Rekomendowane środki chemiczne**
 - Nadwęglan sodu w postaci stałej lub nadtlenek wodoru w stężeniu technicznym
 - Siarczan(VI) żelaza(II) w postaci stałej lub roztworu wodnego (np. koagulant PIX100COP) / Chlorek żelaza(II) w postaci roztworu wodnego (np. koagulant PIX100)
 - Kwas siarkowy(VI) / kwas chlorowodorowy w stężeniach technicznych do korekty pH
- **Rekomendowane pomiary kontrolno-jakościowe**
 - Wartość pH – sonda zatapialna w obudowie z materiału odpornego na agresywne właściwości medium z przetwornikiem jednokanałowym i wyświetlaczem
 - Wartość ChZT – pomiar ciągły na doprowadzeniu ścieków surowych oraz odpływie z reaktora procesowego. Pomiar bezczynnikowy za pomocą sondy optycznej z funkcją automatycznego czyszczenia i przetwornikiem jednokanałowym
 - Przepływ – przepływomierz elektromagnetyczny wyposażony w odpowiednią powłokę ochronną rury pomiarowej / przepływomierz ultradźwiękowy nasadowy, bezkontaktowy – pomiar na doprowadzeniu ścieków w celu ustalenia ilości dozowanych reagentów
 - Pomiar poziomu – pomiar ciągły napętnienia w reaktorze za pomocą czujnika radarowego (rekomendowany ze względu na możliwość pienia ścieków)
- **Rekomendowane wyposażenie technologiczne:**
 - Mieszadło w komorze szybkiego mieszania z falownikiem do regulacji prędkości obrotowej
 - Mieszadło w komorze procesowej z falownikiem do regulacji prędkości obrotowej
 - Pompy zasilające reaktor w układzie 2x100% (jeżeli medium nie będzie doptywało ciśnieniowo)

Moduł II. – usuwanie azotu azotanowego

- **Proces oczyszczania**

Chemiczna redukcja jonów azotanowych(V)

- **Zanieczyszczenia podatne na proces**

Azot azotanowy (jony azotanowe(V))

- **Rekomendowane rozwiązanie konstrukcyjne**

Reaktor jednokomorowy otwarty o konstrukcji zbliżonej do filtrów grawitacyjnych. Przepływ ścieków od góry do dołu. Dno reaktora (komory) wyposażone w drenaż / dno dyszowe. Oczyszczone ścieki gromadzone w zbiorniku pośrednim z dedykowaną pompą transferowo-recyrkulacyjną. Funkcje pompy – wymuszona cyrkulacja ścieków przez reaktor z wypełnieniem ze stalowych kształtek w celu zapewnienia odpowiedniego czasu kontaktu oraz transfer ścieków do dalszego oczyszczania (za pomocą układu upustowego złożonego z przepływomierza i przepustnicy z napędem regulacyjnym) Wymiary reaktora obliczone na podstawie natężenia przepływu oraz rekomendowanego czasu przetrzymania.

Dodatkowo rekomenduje się wykonanie instalacji doprowadzenia powietrza technologicznego blisko dna reaktora. Powietrze przepływające przeciwnie do kierunku przepływu ścieków wspomaga proces usuwania pęcherzyków azotu gazowego, które gromadzą się na powierzchni stalowych kształtek.

- **Rekomendowane rozwiązania materiałowe**

Ze względu na wartość pH w ściekach procesowych mniejszą niż 3 (odczyn kwaśny) oraz zawartość jonów siarczanowych(VI) lub/i chlorkowych, należy stosować materiały o odpowiedniej odporności chemicznej. Elementy stalowe mające bezpośredni kontakt z medium muszą być wykonane ze stali z gatunku 1.4410/1.4460 lub lepszej, stali czarnej malowanej powłokami klasy C5-M (MX) lub z tworzyw sztucznych (PE, PP, PVC) lub tworzyw sztucznych wzmacnianych włóknami szklanymi (GRP). W szczególności dotyczy to rurociągów, dysków przepustnic oraz elementów urządzeń pomiarowych i analitycznych mających kontakt z medium.

- **Rekomendowane rozwiązania technologiczne**
 - Wypełnienie reaktora w postaci kształtek wykonanych ze stali niskowęglowej – ilość co najmniej 10 krotnie większa niż stechiometryczna ilość żelaza metalicznego
 - Mocznik – dawka stechiometryczna
 - Wartość pH reakcji – mniej niż 1
 - Czas reakcji – 180 minut
- **Rekomendowane środki chemiczne**
 - Żelazo metaliczne w postaci kształtek wykonanych ze stali niskowęglowej (o dużej zawartości żelaza)
 - Mocznik o czystości technicznej
 - Kwas siarkowy(VI) / kwas chlorowodorowy w stężeniach technicznych do korekty pH
- **Rekomendowane pomiary kontrolno-jakościowe**
 - Wartość pH – sonda zatapialna w obudowie z materiału odpornego na agresywne właściwości medium z przetwornikiem jednokanałowym i wyświetlaczem
 - Wartość stężenia azotu azotanowego – pomiar ciągły na doprowadzeniu ścieków surowych oraz odpływie z układu upustowego. Pomiar bezodczynnikowy za pomocą sondy optycznej lub sondy jonoselektywnej z funkcją automatycznego czyszczenia i przetwornikiem jednokanałowym
 - Przepływ – przepływomierz elektromagnetyczny wyposażony w odpowiednią powłokę ochronną rury pomiarowej / przepływomierz ultradźwiękowy nasadowy, bezkontaktowy – pomiar na doprowadzeniu ścieków w celu ustalenia ilości dozowanych reagentów
 - Pomiar poziomu – pomiar ciągły napętnienia w reaktorze za pomocą czujnika radarowego lub ultradźwiękowego

Moduł III. – usuwanie siarczanów

- **Proces oczyszczania**

Chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI)

- **Zanieczyszczenia podatne na proces**

Siarczany (jony siarczanowe(VI))

- **Rekomendowane rozwiązanie konstrukcyjne**

Reaktor dwukomorowy przepływowy lub porcjowy wyposażony w mieszadła – pierwsza komora dedykowana procesowi mieszania szybkiego, druga komora dedykowana właściwemu procesowi. W przypadku wykorzystania jednego reaktora porcjowego konieczne jest stosowanie mieszadła z falownikiem w celu sterowania prędkością obrotową. Wymiary komór obliczone na podstawie natężenia przepływu oraz rekomendowanego czasu przetrzymania.

Reaktor powinien zostać poprzedzony osadnikiem początkowym, w której następuje proces alkalizacji ścieków z równoczesnym wytrącaniem żelaza w postaci nierozpuszczalnych wodorotlenków, a także osadnikiem końcowym do usunięcia wytrąconego osadu etryngitu (w przypadku układu porcjowego komora reakcji może być zintegrowana z osadnikiem). Osadniki wyposażone w dedykowane zgarniacze denne.

- **Rekomendowane rozwiązania materiałowe**

Ze względu na wartość pH w ściekach procesowych około 12 (odczyn zasadowy) oraz zawartość jonów siarczanowych(VI) lub/i chlorkowych, należy stosować materiały o odpowiedniej odporności chemicznej. Elementy stalowe mające bezpośredni kontakt z medium muszą być wykonane ze stali z gatunku 1.4410/1.4460 lub lepszej, stali czarnej malowanej powłokami klasy C5-M (MX) lub z tworzyw sztucznych (PE, PP, PVC) lub tworzyw sztucznych wzmocnianych włóknami szklanymi (GRP). W szczególności dotyczy to rurociągów, dysków przepustnic oraz elementów urządzeń pomiarowych i analitycznych mających kontakt z medium.

- **Rekomendowane rozwiązania technologiczne**

- Dozowanie jonów glinu w postaci cementu glinowo-wapniowego
- Górkal 40

- Dozowanie jonów wapnia w postaci wapna (CaO) lub zawiesiny mleka wapiennego
- Wartość pH reakcji – 12
- Czas reakcji – 180 minut
- Dawki reagentów: 6 x dawka stechiometryczna
- **Rekomendowane środki chemiczne**
 - Cement glinowo-wapniowy
 - Wapno (CaO) lub zawiesina mleka wapiennego
- **Rekomendowane pomiary kontrolno-jakościowe**
 - Wartość pH – sonda zatapialna w obudowie z materiału odpornego na agresywne właściwości medium z przetwornikiem jednokanałowym i wyświetlaczem
 - Wartość stężenia jonów siarczanowych(VI) – pomiar ciągły na doprowadzeniu ścieków oraz odpływie z osadnika. Pomiar odczynnikowy za pomocą analizatora online
 - Przepływ – przepływomierz elektromagnetyczny wyposażony w odpowiednią powłokę ochronną rury pomiarowej / przepływomierz ultradźwiękowy nasadowy, bezkontaktowy – pomiar na doprowadzeniu ścieków w celu ustalenia ilości dozowanych reagentów
 - Pomiar poziomu – pomiar ciągły napętnienia w reaktorze i osadnikach za pomocą czujnika radarowego lub ultradźwiękowego

14. Podsumowanie całościowe wyników badań

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczyła możliwości zastosowania innowacyjnych metod chemicznych do oczyszczania trudnych ścieków przemysłowych. Każdy proces traktowany był jako indywidualny moduł procesowy, którego parametry pracy zostały zoptymalizowane, w celu osiągnięcia jak najlepszej efektywności usuwania dedykowanego zanieczyszczenia. Moduły te w odpowiedniej konfiguracji miały tworzyć zintegrowany układ oczyszczania, który zapewniłby wymagany stopień usunięcia zanieczyszczeń, elastyczność pracy oraz minimalizację zużycia reagentów procesowych. Na podstawie tych założeń sformułowane zostały tezy niniejszej pracy i wykonane badania.

W pierwszej kolejności przeprowadzono rozeznanie w zakresie występujących w ściekach przemysłowych zanieczyszczeń oraz możliwości zastosowania innowacyjnych metod bazujących na procesach chemicznych. W wyniku przeglądu literaturowego, a także na podstawie własnego doświadczenia zawodowego oraz naukowego, jako substancje zanieczyszczające i dedykowane im metody usuwania przyjęto:

- Substancje pochodzenia organicznego i nieorganicznego podatne na proces utleniania – proces pogłębionego utleniania, modyfikacja reakcji Fentona z zastosowaniem alternatywnego źródła nadtlenu wodoru
- Azot azotanowy – proces chemicznej redukcji jonów azotanowych(V) do azotu gazowego z wykorzystaniem żelaza metalicznego oraz mocznika
- Jony siarczanowe(VI) – proces chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) w postaci etryngitu z zastosowaniem cementu glinowo-wapniowego

Wszystkie wskazane metody charakteryzowały się znaczną efektywnością w usuwaniu zanieczyszczeń, a wprowadzone modyfikacje uwzględniały aspekty wdrożeniowe projektu, w szczególności kwestie techniczne związane z możliwością przyszłościowego wykorzystania wyników pracy do projektowania instalacji w skali technicznej.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono testy optymalizacyjne poszczególnych metod jednostkowych w celu wytypowania najkorzystniejszych warunków

procesowych. Do badań wykorzystano ścieki modelowe / syntetyczne, preparowane na bazie wody destylowanej i odpowiednio dobranych substancji chemicznych, w celu uzyskania założonej wartości danego wskaźnika zanieczyszczenia. W toku wykonanych badań w układach jednostkowych wyznaczono następujące, uznane za najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesów:

- Modyfikacja reakcji Fentona z zastosowaniem nadwęglanu sodu jak alternatywnego źródła nadtlenu wodoru:
 - o układ porcjowy z mieszaniem ciągłym
 - o dawka nadtlenu wodoru H_2O_2 : $5,0 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ ($18,5 \text{ g/dm}^3$ w przeliczeniu na nadwęglanu sodu)
 - o stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$: 0,3
 - o początkowa wartość pH reakcji: 3
 - o czas reakcji: 45 minut
- Chemiczna redukcja jonów azotanowych(V):
 - o układ przepływowy z cyrkulacją wymuszoną przez kolumnę procesową z wypełnieniem złożonym z kształtek wykonanych ze stali niskowęglowej
 - o wartość pH utrzymywana w ściekach: 1
 - o czas trwania reakcji: 180 minut
 - o dawka mocznika: stechiometryczna zgodnie z oznaczonym stężeniem azotanów(V) w ściekach
- Chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI):
 - o układ porcjowy z mieszaniem ciągłym
 - o czas trwania procesu: 180 minut
 - o wartość pH w czasie trwania procesu: 12
 - o dawka cementu: 400% lub 600% dawki stechiometrycznej
 - o dodatkowa dawka jonów wapnia: obliczana na podstawie ilości wapnia w dawce cementu oraz docelowej wartości 400% lub 600% dawki stechiometrycznej

Wskazane najkorzystniejsze parametry pracy, dla ścieków preparowanych o znanym stężeniu zanieczyszczeń, pozwoliły na uzyskanie znacznej efektywności usuwania zanieczyszczeń dla indywidualnych procesów:

- modyfikacja reakcji Fentona – stopień usunięcia zanieczyszczeń (wyrażanych jako wskaźnik ChZT) na powyżej 80% (maksymalnie 91,5%) w zależności od typu substancji zanieczyszczającej
- chemiczna redukcja jonów azotanowych(V) – stopień usunięcia od 80% do maksymalnie 90%
- chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI) – stopień usunięcia powyżej 80% dla 400% dawki stechiometrycznej reagentów i maksymalnie 98% dla 600% dawki stechiometrycznej reagentów.

Wykonane badania efektywności procesowej usuwania danego typu zanieczyszczenia oraz innych parametrów towarzyszących były podstawą do określenia wzajemnych powiązań technologicznych pomiędzy stosowanymi metodami. Miało to istotne znaczenie dla wyznaczenia najkorzystniejszej konfiguracji następujących po sobie procesów jednostkowych (traktowanych jako moduły) w zintegrowanym układzie oczyszczania. Należało uwzględnić możliwość optymalizacji środowiska reakcyjnego i zużycia reagentów procesowych (np. poprzez stosowanie produktów jednego procesu, jako substratów kolejnej reakcji) oraz równocześnie zwracano szczególną uwagę na możliwe, negatywne wzajemne oddziaływanie procesów powodującego zjawisko inhibitowania i w konsekwencji zmniejszenia stopnia usunięcia zanieczyszczeń w ściekach. Wykorzystując dane zebrane w pierwszym etapie badań oraz wskazane założenia za najkorzystniejszą konfigurację układu zintegrowanego uznano:

- Moduł I. – modyfikacja reakcji Fentona
- Moduł II. – chemiczna redukcja jonów azotanowych(V)
- Moduł III. – chemiczne strącanie jonów siarczanowych(VI)

Etap badań wstępnych zakończony został weryfikacją poprawności doboru i określeniem efektywności wytypowanego układu zintegrowanego oczyszczania z wykorzystaniem ścieków modelowych (syntetycznych). Otrzymana została efektywność procesowa na poziomie 82% dla wskaźnika ChZT, 85% dla stężenia azotu azotanowego oraz 98% dla stężenia jonów siarczanowych(VI). Wyniki badań potwierdziły w takim wypadku prawidłowość konfiguracji ciągu technologicznego oraz brak negatywnego oddziaływania poszczególnych reakcji (procesów

jednostkowych) względem siebie. Dodatkowo, ze względu na uwzględnienie środowiska reakcji, udało się zmniejszyć zużycie niektórych reagentów procesowych niezbędnych do przeprowadzenia korekty wartości pH, co stanowiło pozytywny aspekt ekonomiczny.

Zakończone badania wstępne umożliwiły określenie najkorzystniejszych parametrów procesowych dla poszczególnych reakcji oraz wytypowanie najlepszej konfiguracji modułów w zintegrowanym układzie oczyszczania. Informacje te stanowiły referencyjne założenia dla badań z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych.

W badaniach właściwych na ściekach rzeczywistych wykorzystano dwa rodzaje ścieków, które zostały pozyskane z zakładu hutniczego (branża metalurgiczna) znajdującego się na terenie Unii Europejskiej:

- ścieki z kanału poflotacyjnego o mniejszej zawartości substancji zanieczyszczających
- ścieki z kanału zbiorczego o większej zawartości substancji zanieczyszczających

Oba rodzaje ścieków poddane zostały oczyszczaniu w układzie zintegrowanym w uznanej za najkorzystniejszą konfiguracji oraz z uwzględnieniem wyznaczonych, optymalnych parametrów procesowych dla każdego modułu. Końcowe wartości wskaźników zanieczyszczeń po pełnym procesie oczyszczania wynosiły:

- dla ścieków z kanału poflotacyjnego:
 - o zmniejszenie ChZT w ściekach z maksymalnej wartości 293 mg O₂/dm³ do 51,2 mg O₂/dm³ (efektywność – 82,5%)
 - o zmniejszenie stężenia azotu azotanowego w ściekach z maksymalnej wartości 98 mg/dm³ do 23,3 mg/dm³ (efektywność – 76,2%)
 - o zmniejszenie stężenia jonów siarczanowych(VI) w ściekach z maksymalnej wartości 6023 mg/dm³ do 165,1 mg/dm³ (efektywność – 95,2%)
- dla ścieków z kanału zbiorczego:
 - o zmniejszenie wartości ChZT w ściekach z maksymalnej wartości 761 mg O₂/dm³ do 102,5 mg O₂/dm³ (efektywność – 86,5%)

- o zmniejszenie stężenia azotu azotanowego w ściekach z maksymalnej wartości 1220 mg/dm³ do 218,4 mg/dm³ (efektywność – 82,1%)
- o zmniejszenie stężenia jonów siarczanowych(VI) w ściekach z maksymalnej wartości 10360 mg/dm³ do 864,9 mg/dm³ (efektywność – 91,7%)

Uzyskane wyniki badań potwierdziły znaczną efektywność procesów w zintegrowanym układzie oczyszczania w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń. Biorąc pod uwagę wartości wskaźnika ChZT, azotu azotanowego oraz jonów siarczanowych(VI) **ścieki oczyszczone z kanału poflotacyjnego spełniały wymagania Rozporządzenia [52] i mogłyby zostać odprowadzone do wód lub do ziemi.** W przypadku ścieków z kanału zbiorczego uzyskano bardzo dobrą efektywność oczyszczania, jednakże ze względu na znacznie większą zawartość substancji zanieczyszczających, tylko wartość wskaźnika ChZT była mniejsza niż wartość graniczna uwzględniona w Rozporządzeniu [52]. Niemniej jednak należy zaznaczyć, że uzyskane rezultaty zmniejszenia stężeń poszczególnych zanieczyszczeń w tych ściekach pozwalają na **zastosowanie innych wysokoefektywnych metod doczyszczania** np. procesów separacji membranowej czy wymiany jonowej, w celu spełniania wymagań prawnych.

W obu rodzajach ścieków rzeczywistych, będących przedmiotem badań, również uzyskano zmniejszenie wartości wskaźnika BZT₅ – dla ścieków z kanału poflotacyjnego z wartości 32,2 mg O₂/dm³ do 12,7 mg O₂/dm³ oraz dla ścieków z kanału zbiorczego z wartości 96,3 mg O₂/dm³ do 21,1 mg O₂/dm³. Równocześnie zwiększony został stosunek wartości BZT₅/ChZT odpowiednio do 0,25 oraz 0,21. Obliczone wartości wskazują jednak na małą podatność ścieków rzeczywistych oczyszczonych w układzie zintegrowanym na biologiczne procesy rozkładu zanieczyszczeń. Dodatkowo, biorąc pod uwagę zawartości metali ciężkich o działaniu toksycznym w stosunku do mikroorganizmów osadu czynnego, nie podjęto prób biologicznego doczyszczania ścieków.

Ze względu na pandemię wirusa SARS-CoV-2 COVID-19 oraz wprowadzonych czasowych ograniczeń dostępu do infrastruktury badawczej, a także zaostreniu rygorów sanitarnych w większości zakładów przemysłowych, nie zdołano pozyskać

ścieków przemysłowych o właściwościach umożliwiającym wykorzystanie biologicznych metod oczyszczania.

Otrzymane rezultaty badań z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych wykazały również, że **wytypowane w etapie badań wstępnych najkorzystniejsze parametry procesowe (tj. dawki reagentów, czas reakcji, pH reakcji) należy traktować jako wstępne parametry referencyjne.** W przypadku wykorzystania układu zintegrowanego lub poszczególnych modułów oczyszczania w skali technicznej, ze względu na znaczne zróżnicowanie właściwości ścieków przemysłowych, rekomendowane jest wykonanie badań weryfikacyjnych i w razie nieuzyskania wymaganej efektywności także serii badań optymalizacyjnych, zgodnie z metodykami technologicznymi wykorzystanymi w etapie badań wstępnych.

Podsumowując, na podstawie otrzymanych wyników badań, przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej, należy stwierdzić, że **założone w rozprawie doktorskiej cele naukowe zostały osiągnięte, a postawione tezy udowodnione.**

Dodatkowo, na podstawie wykonanych prac badawczych oraz wstępnych założeń technologicznych, potwierdzony został potencjał wdrożeniowy zaproponowanego rozwiązania układu zintegrowanego do oczyszczania ścieków przemysłowych. Firma Hidrofilt, będąca Partnerem realizowanego doktoratu w ramach projektu doktoratu wdrożeniowego, uznała wykonane badania za innowacyjne oraz perspektywiczne w dziedzinie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych. Niniejsze opracowanie będzie podstawą do zastosowania proponowanego układu zintegrowanego oczyszczania w odpowiednich projektach będących w fazach koncepcyjnych oraz badawczych, a w przyszłości może zostać wykorzystane również do projektów w skali półtechnicznej oraz technicznej.

Bibliografia

- [1] Główny Urząd Statystyczny and pod kierunkiem Wiesławy Domańskiej, *Ochrona środowiska 2021*, Warszawa, 2021.
- [2] A. Biń i J. Zieliński, "Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych," *Rocznik Ochrona Środowiska*, vol. 2, pp. 383–405, 2000.
- [3] Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne, Dz. U. 2017 poz. 1566.
- [4] European Environment Agency, "Industrial waste water treatment - pressure on Europe's environment," 2019.
- [5] EurEau, "Position paper on Industrial Waste Water Discharges into Sewers: Contributing to better protecting the aquatic environment, including water resources, and enhancing the circular economy," Nov. 2021.
- [6] B. Bartkiewicz i K. Umiejewska, *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN SA, 2020.
- [7] K. Miksch i J. Sikora, *Biotechnologia ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, Poland, 2010.
- [8] I. Sadowska-Bartosz, S. Galiniak, i G. Bartosz, "Reakcja fentona," *Kosmos*, vol. 63, no. 3, pp. 309–314, 2014.
- [9] K. Barbusiński, "Henry John Horstman Fenton-short biography and brief history of Fenton reagent discovery," *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*, vol. 14, 2009.
- [10] K. Barbusiński, "Fenton reaction-controversy concerning the chemistry," *ECOLOGICAL CHEMISTRY AND ENGINEERING S*, vol. 16, no. 3, pp. 347–358, 2009.
- [11] V. v Ranade i V. M. Bhandari, *Industrial wastewater treatment, recycling and reuse*. Butterworth-Heinemann, 2014.
- [12] M. L. Kremer, "Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 1, no. 15, pp. 3595–3605, 1999, doi: 10.1039/a903915e.

- [13] <http://www.madsci.org/posts/archives/1999-09/936854566.Ch.r.html>, data dostępu: 26.07.2022.
- [14] O. Pestovsky i A. Bakac, "Direct Kinetic Studies of Atom Transfer and Electron Transfer Reactions of Hydroperoxo and High-Valent Oxo Complexes of Chromium," *J Am Chem Soc*, vol. 125, no. 48, pp. 14714–14715, Dec. 2003, doi: 10.1021/ja0382213.
- [15] K. Barbusiński, "Perspektywy wykorzystania odczynnika Fentona do unieszkodliwiania osadów ściekowych," *Forum Eksploatatora*, vol. 5, no. 38, pp. 41–44, 2008.
- [16] P. Dawczak i M. Dudziak, "Zastosowanie procesu Fentona w oczyszczaniu ścieków z przemysłu odlewniczego," *Proceedings of ECOpole*, vol. 14, 2020.
- [17] L. Przywara, "APPLICATION OF FENTON'S PROCESS FOR TREATMENT OF TANNERY WASTEWATER," *Inżynieria Ekologiczna*, vol. 18, no. 2, pp. 117–122, Apr. 2017, doi: 10.12912/23920629/68321.
- [18] K. Barbusiński, *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*, vol. 50. Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska / Politechnika Śląska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2004.
- [19] D. Žabka et al., "Ferrate (VI), Fenton Reaction and Its Modification: An Effective Method of Removing SARS-CoV-2 RNA from Hospital Wastewater," *Pathogens*, vol. 11, no. 4, p. 450, Apr. 2022, doi: 10.3390/pathogens11040450.
- [20] Tabela rozpuszczalności związków chemicznych, <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/solid-state-synthesis/solubility-rules-solubility-of-common-ionic-compounds>, data dostępu: 20.05.2022.
- [21] TEACH Chemical Summary, "Nitrates and Nitrites," *Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health*. U.S. EPA, 2006.
- [22] J. Dziewiński i S. Marczak, "Electrochemical reduction of nitrate in the presence of an amide," US6436275B1, 2001

- [23] Y. Fernández-Nava, E. Marañón, J. Soons, i L. Castrillón, "Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources," *J Hazard Mater*, vol. 173, no. 1–3, pp. 682–688, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.140.
- [24] S. Choe, Y.-Y. Chang, K.-Y. Hwang, i J. Khim, "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron," *Chemosphere*, vol. 41, no. 8, pp. 1307–1311, 2000.
- [25] A. Sierori i M. Swiderska-Bróz, "Usuwanie azotanów z wody w procesie wymiany jonowej," *Ochrona srodowiska*, vol. 4, p. 71, 1998.
- [26] J. Fanning, "The chemical reduction of nitrate in aqueous solution," *Coord Chem Rev*, vol. 199, no. 1, pp. 159–179, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0010-8545(99)00143-5.
- [27] A. Pervov i D. Spitsov, "Application of membrane techniques for municipal wastewater treatment and reuse," *Inzynieria Ekologiczna*, pp. 107–119, 2011.
- [28] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, Z. Shen, i N. Sugiura, "Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode," *Electrochem commun*, vol. 11, no. 10, pp. 1853–1856, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.08.001.
- [29] D. Reyter, D. Bélanger, i L. Roué, "Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO₂ coupled electrodes – Influence of the anode/cathode surface area ratio," *Water Res*, vol. 44, no. 6, pp. 1918–1926, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.11.037.
- [30] X. FAN, X. GUAN, J. MA, i H. AI, "Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction conditions control," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, no. 8, pp. 1028–1035, Jan. 2009, doi: 10.1016/S1001-0742(08)62378-5.
- [31] I. Zhu i T. Getting, "A review of nitrate reduction using inorganic materials," *Environmental Technology Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 46–58, Nov. 2012, doi: 10.1080/09593330.2012.706646.

- [32] W. Gao et al., "Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water," *Appl Catal B*, vol. 46, no. 2, pp. 341–351, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(03)00226-1.
- [33] http://home.agh.edu.pl/~bartus/index.php?action=dydaktyka&subaction=geologia&item=sk_osadowe&target=siarczany, data dostępu:23.07.2022
- [34] World Health Organization, "Sulfate in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality," 2004.
- [35] J. B. Barber, *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal*. WEF, 2008.
- [36] A. Fijałkowska, M. Czaplicka, i R. Kurowski, "Biologiczna redukcja siarczanów (VI) w ściekach z przemysłu metali nieżelaznych," *Ochrona Środowiska*, vol. 36, no. 1, 2014.
- [37] Y. Jin, K. Cho, C. M. Chung, i S. Hong, "Sulfate Ion Removal from Reverse Osmosis Concentrate Using Electrodialysis and Nano-Filtration in Combination with Ettringite Precipitation," 2020, pp. 407–410. doi: 10.1007/978-3-030-13068-8_102.
- [38] P. Fang, Z. Tang, X. Chen, J. Huang, Z. Tang, i C. Cen, "Removal of High-Concentration Sulfate Ions from the Sodium Alkali FGD Wastewater Using Ettringite Precipitation Method: Factor Assessment, Feasibility, and Prospect," *J Chem*, vol. 2018, pp. 1–8, Jun. 2018, doi: 10.1155/2018/1265168.
- [39] E. Janneck, M. Cook, C. Kunze, K. Sommer, i L. R. Dinu, "Ettringite precipitation vs. nano-filtration for efficient sulphate removal from mine water," 2012.
- [40] I. Kabdaşlı, A. Bilgin, i O. Tünay, "Sulphate control by ettringite precipitation in textile industry wastewaters," *Environ Technol*, vol. 37, no. 4, pp. 446–451, Feb. 2016, doi: 10.1080/09593330.2015.1026245.
- [41] S. Salwiczek i K. Barbusiński, "Strącanie siarczanów ze ścieków z produkcji azotanu 2-etyloheksylowego przy użyciu cementu glinowo-wapniowego," *Przemysł Chemiczny*, vol. 92, pp. 693–697, 2013.

- [42] W. Dou et al., "Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization," *J Environ Manage*, vol. 196, pp. 518–526, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.03.054.
- [43] E. Álvarez-Ayuso i H. W. Nugteren, "Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry," *Water Res*, vol. 39, no. 1, pp. 65–72, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.watres.2004.07.029.
- [44] M. Chrysochoou i D. Dermatas, "Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study," *J Hazard Mater*, vol. 136, no. 1, pp. 20–33, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.008.
- [45] S. Salwiczek, K. Barbusiński, Z. Dymaczewski, Z. Matyska, i M. Żołnierczyk, "Badania wstępne wykorzystania zmodyfikowanych procesów Fentona i UV/H₂O₂ do oczyszczania ścieków z produkcji azotanu 2-etyloheksylowego," *Przemysł Chemiczny*, vol. 95, no. 1, pp. 118–120, 2016.
- [46] K. Barbusiński i M. Żołnierczyk, "Chemical reduction of nitrates in the wastewater from 2-EHN production," *Architecture, Civil Engineering, Environment*, vol. 9, no. 4, pp. 101–106, 2016.
- [47] M. Żołnierczyk i K. Barbusiński, "Physicochemical methods of nitrates removal from wastewater" *Architecture, Civil Engineering, Environment*, vol. 12, no. 3, pp. 153–159, Jan. 2019, doi: 10.21307/acee-2019-046.
- [48] A. Pawełczyk, "Badania nad usuwaniem azotanów ze ścieków przemysłowych metodą redukcji do wolnego azotu," *Ochrona Środowiska*, vol. 30, no. 4, pp. 45–48, 2008.
- [49] W. Jiang et al., "Comparative studies of H₂O₂/Fe(II)/formic acid, sodium percarbonate/Fe(II)/formic acid and calcium peroxide/Fe(II)/formic acid processes for degradation performance of carbon tetrachloride," *Chemical Engineering Journal*, vol. 344, pp. 453–461, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.03.092.
- [50] T. Wang, Y. Zhou, S. Cao, J. Lu, i Y. Zhou, "Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology,"

Ecotoxicol Environ Saf, vol. 172, pp. 334–340, May 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.01.106.

- [51] G. Cravotto, S. di Carlo, B. Ondruschka, V. Tumiatti, i C. M. Roggero, "Decontamination of soil containing POPs by the combined action of solid Fenton-like reagents and microwaves," *Chemosphere*, vol. 69, no. 8, pp. 1326–1329, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.05.078.
- [52] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych.

Spis zawartości

Rysunki

Rysunek 1. Uproszczone przedstawienie emisji pośredniej i bezpośredniej ścieków	9
Rysunek 2. Cykl Habera-Weissa i reakcja Fentona	19
Rysunek 3. Metody usuwania azotanów(V), opracowanie własne na podstawie	27
Rysunek 4. Przyjęte najkorzystniejsze połączenie procesów jednostkowych w układzie zintegrowanym.....	102
Rysunek 5. Wstępny schemat technologiczny zintegrowanego układu oczyszczania - załącznik nr 1	

Tabele

Tabela 1. Ścieki przemysłowe według polskiej klasyfikacji działalności w 2020 roku.....	14
Tabela 2. Substancje nieorganiczne zdolne do redukcji azotanów(V) – część I]	29
Tabela 3. Substancje nieorganiczne zdolne do redukcji azotanów(V) – część II	30
Tabela 4. Zależności matematyczne pomiędzy wartością pH a ilością uwalnianego nadtlenu wodoru z nadwęglanu sodu ...	61
Tabela 5 Zależności matematyczne pomiędzy wartością pH a ilością uwalnianego nadtlenu wodoru z mononadsiarczanu sodu	64
Tabela 6. Zależności matematyczne pomiędzy wartością pH a ilością uwalnianego nadtlenu wodoru z preparatu Pertlenon	67
Tabela 7. Dawki zastosowanych substancji zanieczyszczających i wartość ChZT ścieków surowych.....	76
Tabela 8. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach po każdym module procesowym oczyszczania	107
Tabela 9. Charakterystyka ścieków rzeczywistych	112
Tabela 10. Dawki reagentów procesowych stosowanych w badaniach właściwych	114
Tabela 11. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach rzeczywistych oczyszczonych po każdym module procesowym oczyszczania (kanał poflotacyjny)	115
Tabela 12. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach rzeczywistych oczyszczonych po każdym module procesowym oczyszczania (kanał zbiorczy)	118

Wykresy

Wykres 1. Pobór wody na potrzeby gospodarki narodowej i ludności w latach 2000-2020	6
Wykres 2. Ilość ścieków przemysłowych i komunalnych odprowadzanych do wód lub do ziemi w latach 2000-2020.....	13
Wykres 3. Stosowane metody oczyszczania ścieków przemysłowych w roku 2020.....	14
Wykres 4. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 1	58
Wykres 5. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 2	58
Wykres 6. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 3	59
Wykres 7. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 4	59
Wykres 8. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki nadwęglanu sodu dla wartości pH 5	60
Wykres 9. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 1 ...	62

Wykres 10. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 2.	62
Wykres 11. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 3.	63
Wykres 12. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 4.	63
Wykres 13. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki mononadsiarczanu potasu dla wartości pH 5.	64
Wykres 14. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 1.	65
Wykres 15. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 2.	65
Wykres 16. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 3.	66
Wykres 17. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 4.	66
Wykres 18. Stężenie wydzielanego nadtlenu wodoru w zależności od dawki preparatu Pertlenon dla wartości pH 5.	67
Wykres 19. Efektywność reakcji Fentona w zależności od dawki nadwęglanu sodu (w przeliczeniu na H ₂ O ₂) – dawki od 0,5 do 2,0 g/dm ³ .	69
Wykres 20. Efektywność reakcji Fentona w zależności od dawki nadwęglanu sodu (w przeliczeniu na H ₂ O ₂) – dawki od 0,25 do 5,0 g/dm ³ .	69
Wykres 21. Efektywność reakcji Fentona w zależności od stosunku Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ .	71
Wykres 22. Efektywność reakcji Fentona w zależności od początkowej wartości pH procesu.	72
Wykres 23. Efektywność reakcji Fentona w zależności od czasu trwania procesu.	73
Wykres 24. Efektywność reakcji Fentona w zależności od źródła nadtlenu wodoru.	75
Wykres 25. Efektywność modyfikacji reakcji Fentona dla ścieków preparowanych – seria badawcza A (różne substancje zanieczyszczające).	77
Wykres 26. Efektywność modyfikacji reakcji Fentona dla ścieków preparowanych – seria badawcza B (różne substancje zanieczyszczające).	77
Wykres 27. Efektywność chemicznej redukcji azotanów(V) dla ścieków preparowanych w zależności od wartości pH prowadzenia reakcji.	83
Wykres 28. Efektywność chemicznej redukcji azotanów(V) dla ścieków preparowanych w zależności od czasu trwania reakcji.	85
Wykres 29. Efektywność chemicznej redukcji azotanów(V) dla ścieków preparowanych w zależności od dawki mocznika.	86
Wykres 30. Efektywność chemicznej redukcji azotanów(V) dla ścieków preparowanych o różnej wartości stężenia azotu azotanowego.	88
Wykres 31. Efektywność procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) w zależności od czasu reakcji.	93
Wykres 32. Efektywność procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) w zależności od wartości pH.	95
Wykres 33. Efektywność procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) w zależności od dawki jonów glinu i wapnia.	96
Wykres 34. Efektywność procesu chemicznego strącania jonów siarczanowych(VI) dla najkorzystniejszych warunków z wykorzystaniem ścieków o różnej zawartości jonów siarczanowych(VI) – 2, 3, 4 g/dm ³ .	98
Wykres 35. Efektywność usuwania zanieczyszczeń w zintegrowanym układzie oczyszczania.	107
Wykres 36. Efektywność usuwania zanieczyszczeń w zintegrowanym układzie oczyszczania – ścieki rzeczywiste (kanał poflotacyjny).	116

Wykres 37. Efektywność usuwania zanieczyszczeń w zintegrowanym układzie oczyszczania - ścieki rzeczywiste (kanał zbiorczy)..... 119