

Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych

*Andrzej K. Biń
Politechnika Warszawska*

*Jacek Zieliński
Instytut Przemysłu Organicznego - Warszawa*

*Recenzent: Anna M. Anielak
Politechnika Koszalińska*

1. Wprowadzenie

Wody powierzchniowe i podziemne stanowią jeden z podstawowych komponentów środowiska naturalnego o ogromnym znaczeniu dla gospodarki i warunków bytowania człowieka. Z tego powodu oszczędne gospodarowanie zasobami czystej wody i zachowanie źródeł zaopatrzenia w wodę w stanie nie pogorszonym jest podstawowym warunkiem rozwoju gospodarczego i społecznego każdego kraju. Problem ilości i jakości wód kierowanych do spożycia stał się w ostatnich latach istotnym elementem polityki ekologicznej naszego kraju (por. m. in. uchwała Senatu RP z 4.11.1994 r.). Precyzuje ona warunki niezbędne do harmonijnego, zrównoważonego rozwoju społeczno-gospodarczego. Jedną z naczelnych zasad dotyczącą polityki użytkowania krajowych zasobów wodnych i ochrony wód przed zanieczyszczeniem jest określona w tym dokumencie zasada minimalizacji emisji zanieczyszczeń. Strategię tę realizuje się m.in. poprzez:

- recykulację wody,
- odzyskiwanie surowców ze ścieków,
- oczyszczanie ścieków.

Znaczącą rolę w urzeczywistnianiu polityki zrównoważonego rozwoju i ochrony wody przed zanieczyszczeniem powinny odgrywać nowoczesne, wysokowydajne technologie oczyszczania wody i ścieków, pozwalające regenerować zasoby wodne kraju i obniżyć koszty uzdatniania wody.

Pomimo wyraźnego postępu, jaki dokonał się w ostatnich latach w zakresie ograniczania ładunków zanieczyszczeń oraz zmniejszania ilości ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych, istnieje pilna potrzeba wdrażania nowoczesnych, efektywnych programów ochrony wód (w tym wód podziemnych) przed skażeniem szkodliwymi substancjami. Wniosek ten wypływa z faktu, iż Polska cierpi na niedostatek źródeł wody o zadowalającej jakości i o odpowiedniej wydajności. Należy w tym miejscu zauważyć, że gospodarka naszego kraju opiera się na przemysłach, które potencjalnie (i faktycznie) stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Należą do nich przemysł chemiczny i farmaceutyczny, petrochemiczny i papierniczy, a także przemysł wydobywczy oraz energetyka, zwłaszcza ta oparta na węglu. Zanieczyszczenia powstające w trakcie procesów przetwórczych prowadzonych w zakładach przemysłowych są najczęściej trudne do unieszkodliwienia tradycyjnymi metodami, w których głównie wykorzystuje się metody biologicznego oczyszczania ścieków. W tej sytuacji konieczne jest zwiększenie efektywności usuwania ze ścieków kierowanych do wód powierzchniowych tych zanieczyszczeń, które są toksyczne w stosunku do organizmów tworzących osad biologiczny lub też trudno ulegają biodegradacji. Należą do nich np. środki powierzchniowo-czynne, glikole, półprodukty organiczne, związki ropopochodne, środki ochrony roślin.

Konieczność zwiększenia efektywności usuwania szkodliwych zanieczyszczeń ze ścieków i poprawa stanu zaopatrzenia w wodę wynika także z uregulowań prawnych obowiązujących obecnie w Unii Europejskiej, do których Polska będzie musiał dostosować swoje prawo wodne.

Z przedstawionych powyżej przesłanek wynika, że istnieje w chwili obecnej pilna potrzeba intensyfikacji działań zmierzających do uruchomienia bardziej efektywnych programów oczyszczania ścieków i recyrkulacji zużywanego wody. Cel ten można osiągnąć poprzez rozwój i wdrażanie do praktyki przemysłowej wysokowydajnych technologii oczyszczania ścieków. Zwykle są to technologie wzajemnie się uzupełniające (hybrydowe), co pozwala osiągać niespotykaną dotychczas, wysoką skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń, a oczyszczona woda lub ścieki mogą zostać ponownie wykorzystane do celów komunalnych lub przemysłowych.

2. Nowoczesne metody degradacji zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych

Z uwagi na to, iż w coraz liczniejszych przypadkach naturalne ekosystemy nie są w stanie skutecznie neutralizować zanieczyszczeń zawartych w ściekach przemysłowych, co grozi ich kumulacją i wystąpieniem nieodwracalnych zmian w przyrodzie, jedynym sposobem powstrzymania tych tendencji

jest usunięcie trudno lub niedegradowalnych biologicznie zanieczyszczeń przez ich rozkład prowadzący nawet do całkowitej mineralizacji.

Od szeregu lat obserwuje się na świecie znaczący wzrost zainteresowania nowymi, wysoce skutecznymi metodami oczyszczania wody i ścieków. Metody te charakteryzują się niespotykaną dotychczas wydajnością i mogą być stosowana do niszczenia praktycznie każdej grupy związków organicznych i zanieczyszczeń nieorganicznych. Cenną zaletą tych metod jest to, że procesy usuwania zanieczyszczeń prowadzi się w środowisku wodnym, więc nie wymagają one stosowania drogich, energochłonnych technik wydzielenia zanieczyszczeń ze ścieków i/lub wody.

Te bardzo efektywne metody usuwania zanieczyszczeń z wody oraz ścieków określa się ogólnym pojęciem *Advanced Oxidation Technologies (AOP)*, czyli pogłębianych technologii utleniania. W krótkim czasie stały się użyteczną alternatywą dla klasycznych (fizycznych) metod oczyszczania ścieków takich jak flokulacja, strącanie, adsorpcja, desorpcja czy odwrócona osmoza. W odróżnieniu od klasycznych technologii bazujących na separacji zanieczyszczeń, metody te nie przenoszą problemu zanieczyszczeń z jednego miejsca w inne, lecz rozwiązują go poprzez kompletną destrukcję szkodliwych substancji zawartych w oczyszczanych ściekach i/lub w wodzie.

Do pogłębianych technik utleniania zalicza się m.in.:

- utlenianie zanieczyszczeń w wodzie, w warunkach pod- i nadkrytycznych,
- ($420^{\circ}\text{C} \leq T \leq 680^{\circ}\text{C}$, $0.5 \text{ MPa} \leq P \leq 30 \text{ MPa}$),
- termohydroлизę zanieczyszczeń w wodzie nadkrytycznej,
- ozonolizę w układach O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$,
- utlenianie fotokatalityczne w układzie TiO_2/UV .

Pomimo tego, że wymienione powyżej techniki utleniania zanieczyszczeń wykorzystują różne układy reakcyjne, posiadają one jedną wspólną cechę – czynnikiem utleniającym są bardzo reaktywne rodniki hydroksylowe, posiadające wysoki potencjał redoks i zdolne do utlenienia praktycznie każdego związku organicznego. Użycie pogłębianych technik utleniania prowadzi w konsekwencji do całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń, tzn. do utlenienia ich do CO_2 , wody i związków nieorganicznych.

Jak dotąd brak jest praktycznych zastosowań technologicznych ozonu lub procesów pogłębianego utleniania (*AOP – advanced oxidation processes*) w oczyszczaniu ścieków komunalnych lub przemysłowych w Polsce. Sytuacja ta może być spowodowana stosunkowo wysokimi kosztami tego typu procesów, co oznacza brak uwarunkowań o charakterze ekonomicznym do ich wprowadzania. W kilku krajowych ośrodkach badawczych prowadzone są prace zmierzające do praktycznego wdrożenia procesów AOP (por. Biń [6]). Prace te dotyczyły odbarwiania ścieków z przemysłu włókienniczego, eliminacji szkodli-

wych związków w ściekach z przemysłu farmaceutycznego, jak też oczyszczania ścieków w przemyśle chemicznym (degradacja pestycydów oraz aromatycznych nitro związków).

3. Przykłady zastosowań metod AOP do degradacji zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych

3.1. Ścieki z produkcji TNT

3.1.1. Ogólny opis badań

2,4,6-trinitrotoluen (TNT) należy do podstawowych materiałów wybuchowych i jest powszechnie stosowany do celów wojskowych jak i cywilnych. Przy produkcji TNT powstają kłopotliwe ścieki: siarczynowe (alkaliczne) oraz kwaśne. Zawierają one znaczne ładunki ChZT, są toksyczne i nie mogą być oczyszczane bezpośrednio metodami biologicznymi. Ścieki te zawierają nitrotolueny, dinitrotolueny oraz TNT. Przed zrzutem lub etapem oczyszczania biologicznego niezbędna jest ich obróbka metodami chemicznymi, np. z użyciem którejś z metod z grupy *pogłębionego utleniania* (AOP). Metody te okazały się przydatne do degradacji substancji trudnych do chemicznej degradacji, m.in. aromatycznych związków nitrowych [1÷4,9÷17]. W niniejszej pracy badano przydatność następujących metod:

- proste ozonowanie,
- układ ozon/nadtlenek wodoru,
- promieniowanie UV/nadtlenek wodoru,
- nadtlenek wodoru/ Fe^{2+} (metoda Fentona),
- promieniowanie UV/ nadtlenek wodoru/ Fe^{2+} (utlenianie metodą foto-Fentona).

Celem badań było ustalenie najkorzystniejszego wariantu spośród testowanych metod AOP, zastosowanie którego mogło poprawić biodegradowalność usuwanych zanieczyszczeń (związków nitrowych). W przypadku uzyskania pozytywnych rezultatów można by połączyć etap chemicznego oczyszczania ścieków z produkcji TNT z etapem biologicznym. W pierwszym etapie prac doświadczalnych badano stopień degradacji czystych związków nitrowych, zaś drugi etap poświęcono oczyszczaniu oryginalnych ścieków z produkcji TNT metodami z grupy AOP wybranymi na podstawie oceny efektów uzyskanych w pierwszym etapie badań.

Do badań wykonywanych w ramach pierwszego etapu pracy użyto czyste (>99%) związki nitrowe: 2-nitrotoluen, 2,4-dinitrotoluen oraz 2,4,6-trinitrotoluen sporządzając z nich roztwory wodne o stężeniach bliskich nasyceniu w warunkach otoczenia.

Podstawowe własności badanych roztworów są zestawione w tabeli 1, zaś w tabeli 2 - dla ścieków z produkcji TNT.

Przeprowadzono również pewną liczbę doświadczeń dla ścieków mieszanych w proporcji 18,5% ścieków kwaśnych oraz 81,5% - alkalicznych, tzn. takiej, jaka występuje w produkcji TNT.

Doświadczenia prowadzone były w typowej kolumnie barbotażowej (śr. 0,11 m, wys. 1,5 m) wyposażonej w porowaty dystrybutor gazu oraz w reaktorze-mieszalniku o pojemności 0,6 dm³, wyposażonym w lampę UV (moc 6W, 2W @ 254 nm), umieszczoną w osi reaktora oraz w mieszadło magnetyczne. W doświadczeniach z użyciem ozonu był on wytwarzany z tlenu w generatorze LABO-LOX firmy Trailigaz.

Tabela 1. Charakterystyka modelowych wodnych roztworów związków nitrowych
Table 1. Characteristics of the model aqueous solutions of nitroaromatics

Roztwór modelowy	Barwa pH	OWO mg/L	C ₀ mg/L	ChZT mg/L	g ChZT gNC	Toksyczność		BIOD
						Daphnia	rybki	
						EC ₅₀ 48 h	LC ₅₀ 96 h	
2-MNT	bezbarwny pH = 5.5	200	328	756	2.30	1:13	1:8	80%
2,4-DNT	słomkowy pH = 6.1	82	178	240	1.35	1:8.6	1:12	0%
2,4,6-TNT	żółtawy pH = 5.2	38	103	100	0.97	1:14	1:28	0%

NC – związek nitrowy; BIOD – biodegradowalność po 28 dniach wg OECD 301E

Tabela 2. Charakterystyka ścieków z produkcji TNT
Table 2. Characteristics of the wastewater from TNT production

Parametr	Jednostka	Ścieki kwaśne	Ścieki alkaliczne
ChZT	mg/L	3880	15930
OWO	mg/L	1625	4750
Związki nitrowe	mg/L	284	270
Kwasowość	mval/L	450	25
Siarczyny	mg/L	15200	5600
Chlorki	mg/L	177	810

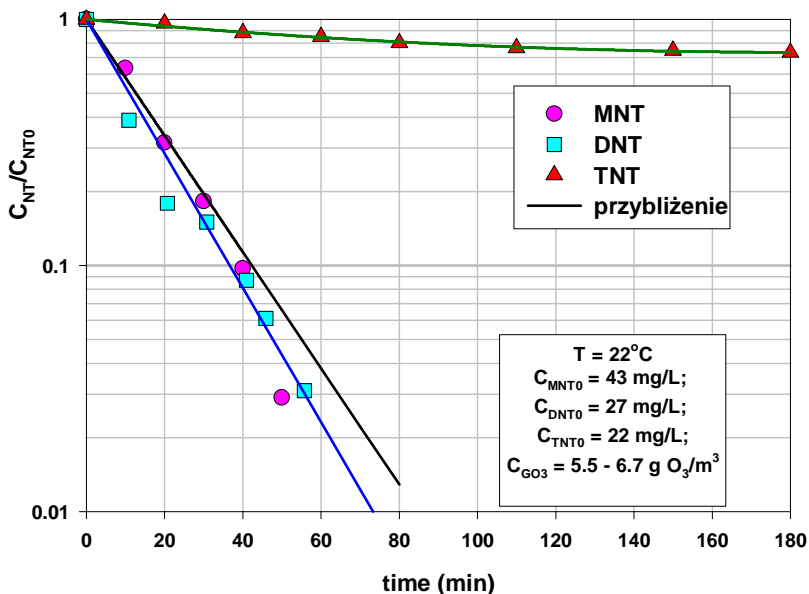
Przebieg reakcji (degradacji) śledzono poprzez pomiary zmian ChZT – początkowo wykonywane metodą dwuchromianową, w późniejszej fazie – spektrofotometrycznie (spektrofotometr Genesis 5, Milton-Roy); w przypadku OWO (RWO) – używając analizatora OWO (TOC-500 firmy Shimadzu); stężenia związków nitrowych – początkowo przez pomiar absorbancji próbek cieczy za pomocą wymienionego spektrofotometru przy długości fali 200÷400 nm, w późniejszej fazie – chromatograficznie (HPLC); stężenie ozonu w gazie (wlot i wylot) – spektrofotometrycznie, zaś w fazie ciekłej – za pomocą elektrody firmy Prominent.

Do oznaczania zawartości związków nitrowych w ściekach z produkcji TNT opracowano własną metodę będącą połączeniem chromatografii HP:C oraz ekstrakcji do fazy stałej. Celem kontroli pH roztworów poddawanych degradacji stosowano bufony fosforanowe, octanowe oraz boranowe. Testy biodegradacji wykonywano zgodnie z procedurami OECD no. 301E oraz OECD no. 301F, zaś testy toksyczności – według procedur OECD no. 2020 oraz 203/92 na rozwielitkach (*Daphnia magna*) oraz rybkach (*Lesbites reticulatus Peters*).

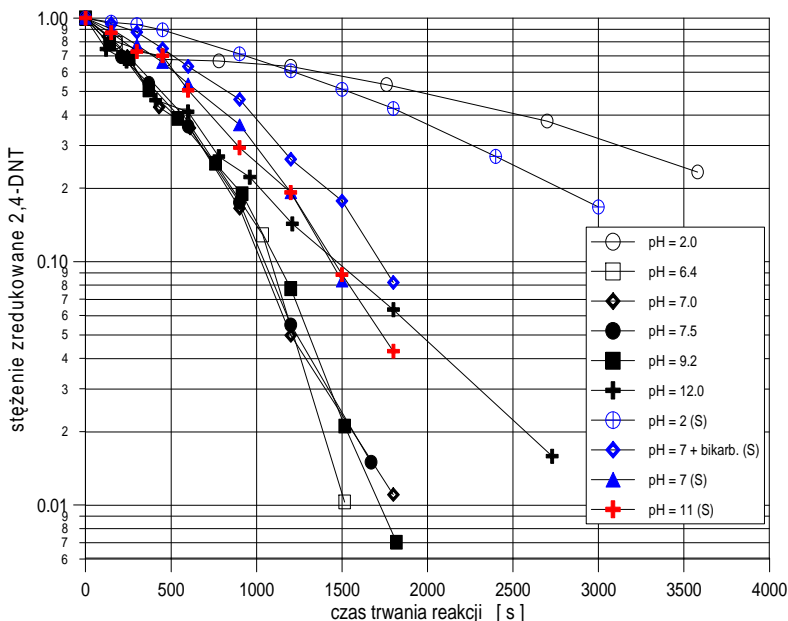
3.1.2. Proste ozonowanie czystych związków nitrowych

Wyniki degradacji badanych związków nitrowych podczas prostego ozonowania przedstawiono na rys. 1. Można stwierdzić, że rozkład MNT i DNT przebiega w przybliżeniu według reakcji pierwszego rzędu. W warunkach prowadzonych doświadczeń 90% rozkład tych związków osiąga się po upływie 90 minut procesu ozonowania. W trakcie ozonowania MNT i DNT następuje spadek pH roztworu od początkowej wartości 7 do około 3. W tych warunkach degradacja TNT przebiega znacznie wolniej.

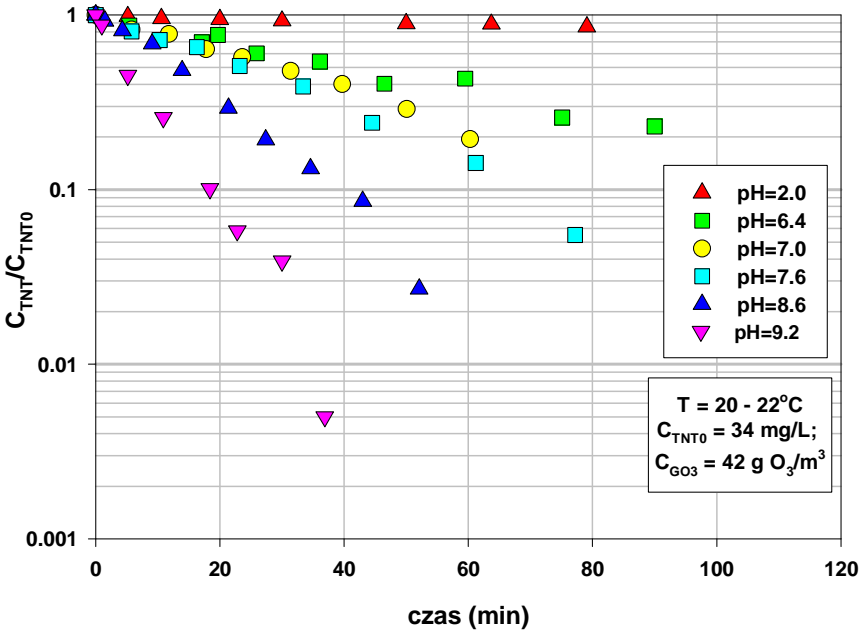
Przebieg degradacji 2,4-DNT w trakcie prostego ozonowania pokazano na rys. 2. Doświadczenie te przeprowadzono przy wyższym stężeniu ozonu w gazie wlotowym (50÷56 g/m³) oraz dla roztworu zawierającego 40 mg 2,4-DNT/dm³. Własne dane są porównane z wynikami badań Saupe'go [16]. Z przebiegu punktów na tym rysunku wynika, że przy pH = 7÷9,2 reakcję degradacji 2,4-DNT można przybliżyć jako pseudo-pierwszorzędową, zaś wartość stałej szybkości tej reakcji dla warunków doświadczenia wynosi 0,11 min⁻¹. Wprowadzenie wymiataczy wolnych rodników potwierdziło, że ozonowanie związków nitrowych przebiega według mechanizmu rodnikowego.



Rys. 1. Degradacja związków nitrowych podczas prostego ozonowania
 Fig. 1. Degradation of nitrocompounds during simple ozonation



Rys. 2. Wpływ pH na szybkość ozonowania 2,4-DNT; Literą (S) oznaczono dane Saupe'go [16]
 Fig. 2. Effect of pH on the ozonation rate of 2,4-DNT; Letter (S) denotes data of Saupe [16]



Rys. 3. Wpływ pH na przebieg degradacji 2,4,6-TNT
Fig. 3. Effect of pH on the ozonation rate of 2,4,6-TNT

Na rys. 3 pokazany jest podobny wykres dla degradacji 2,4,6-TNT. Również i w tym przypadku szybkość reakcji degradacji jest wyższa przy wyższych wartościach pH roztworu. Dla określonego przedziału czasu dane te można przybliżyć ogólną zależnością pierwszego rzędu:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k t \quad (1)$$

gdzie:

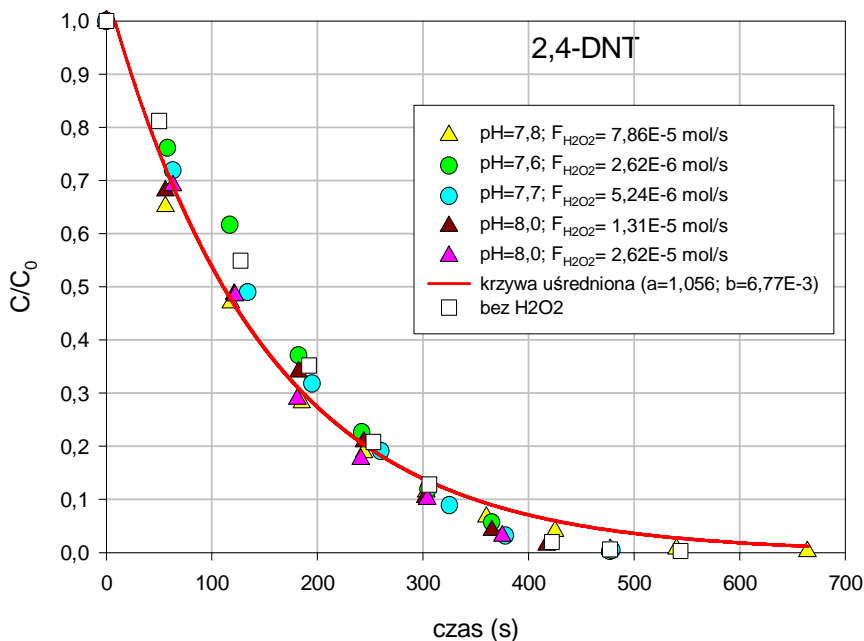
C₀ oznacza początkowe stężenie związku nitrowego.

Pozorna stała szybkości reakcji *k* leży od pH roztworu i w temperaturze otoczenia (20÷22°C) można ją przybliżyć zależnością:

$$k = 1.90 \times 10^{-2} [\text{OH}^-]^{0.232} \quad (2)$$

3.1.3. Układ Peroxone ($O_3 + H_2O_2$) oraz czyste związki nitrowe

Tę metodę AOP zastosowano do degradacji 2,4-DNT oraz 2,4,6-TNT. Rys. 4 ilustruje uzyskane wyniki dla różnych warunków doświadczalnych (pH i dawki H_2O_2). Szybkość degradacji można przybliżyć zależnością (3). Wartości stałej b są zawarte w przedziale $0,36-0,42 \text{ min}^{-1}$ (śr. $0,406 \text{ min}^{-1}$) dla 2,4-DNT i $0,046 \text{ min}^{-1}$ dla 2,4,6-TNT, zaś wartość stałej a różni się od jedności maksymalnie o 5%.



Rys. 4. Utlenianie 2,4-DNT (ozon + H_2O_2)

Fig. 4. Oxidation of 2,4-DNT (ozone + H_2O_2)

($T = 16-19^\circ C$; $C_{DNT0} = 40-46 \text{ mg/L}$; $C_{GO_3} = 60 \text{ g/m}^3$; $pH = 7,5-8$).

$$C / C_0 = a \exp(-bt) \quad (3)$$

Wynika stąd więc, że reakcję degradacji badanych związków nitrowych w procesie “peroxone” można w przybliżeniu opisać jako proces pierwszorzędowy. W przypadku degradacji 2,4-DNT stwierdzono, że wartości stałej b zależą znacznie bardziej od szybkości wprowadzania ozonu, a więc od wnikania masy (ozonu), niż od szybkości dozowania H_2O_2 .

Wyniki testów biodegradacji dla próbek roztworów badanych związków nitrowych poddanych degradacji chemicznej można podsumować następująco: w przypadku 2,4,6-TNT i procesu "peroxone" spadek poziomu RWO wyniósł 86% (po upływie 1 godz. ozonowania), natomiast proste ozonowanie 2,4-DNT w ciągu 1 godz. doprowadziło do 68% spadku poziomu RWO.

3.1.4. Układ UV/H₂O₂ i 2,4,6-TNT

Ten wariant AOP testowano dla roztworów 2,4,6-TNT. Badano wpływ początkowego stężenia H₂O₂ oraz pH. Najlepszy wynik (około 40% spadek początkowego poziomu RWO) uzyskano w kwaśnych warunkach (pH = 2÷4,5) po dodaniu 0,012÷0,014 M H₂O₂. Biodegradacja próbek po reakcji była w tym przypadku niska (7%).

3.1.5. Układ H₂O₂/Fe²⁺ i czyste związki nitrowe

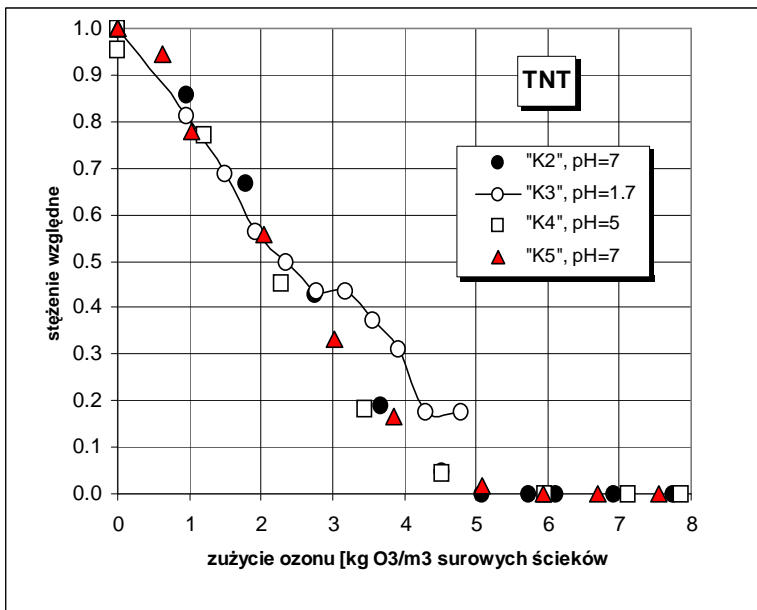
Do modelowych roztworów trzech badanych związków nitrowych zastosowano reakcję Fentona (H₂O₂/Fe²⁺) przy pH = 2÷4, H₂O₂/ChZT = 0,5-6 g/g, Fe²⁺ = 1÷2 g/L, czas reakcji = 1÷2 godz., temperatury pokojowe. W optymalnych warunkach, w przypadku 2-MNT uzyskiwano spadek poziomu ChZT o ponad 80%, zaś RWO - o 40%, przy 80% biodegradacji; w przypadku 2,4-DNT - o ponad 60% spadek poziomu ChZT oraz o 25% - RWO, przy 50% biodegradacji; zaś w przypadku 2,4,6-TNT - o 20% spadek poziomu ChZT i 16% RWO. Wyniki powyższe doprowadziły do wniosku, że najlepszymi wariantami procesów oczyszczania ścieków z produkcji TNT będą proste ozonowanie oraz/lub reakcja Fentona.

3.1.6. Proste ozonowanie ścieków z produkcji TNT

Proste ozonowanie dla obydwu rodzajów ścieków: kwaśnych (seria "K") oraz alkalicznych (seria "Z") przeprowadzono w kolumnie barbotażowej. Ścieki wstępnie napowietrzano a następnie ozonowano przy regulowanej wartości pH. Na rys. 5 przedstawiono dla przykładu zmiany względnego stężenia 2,4,6-TNT w funkcji zużytego ozonu na 1 m³ surowych ścieków.

Spadek poziomu 2,4,6-TNT o 90% wymaga około 4÷4,5 kg O₃/m³ surowych ścieków (niezależnie od wartości pH w przedziale 1,7÷7). Wskaźnik ten dla 2,4-DNT wynosi około 2 kg O₃/m³ surowych ścieków. Znacznie wyższe wartości stwierdzono dla ścieków alkalicznych: około 15÷20 kg O₃/m³ surowych ścieków przy pH = 7÷10.

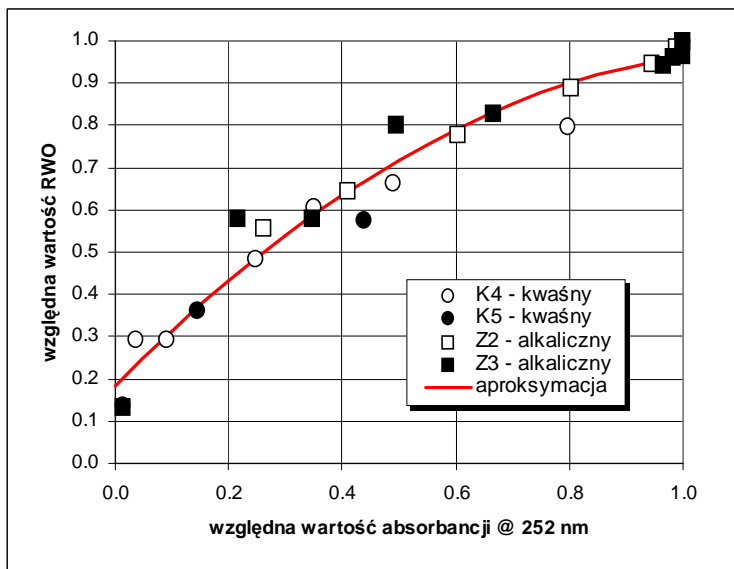
Podczas ozonowania poziom RWO w ściekach spadał. W przypadku badanych ścieków właściwe zużycie ozonu wynosiło około 8÷10 g O₃/g ΔRWO. Obniżenie poziomu RWO można powiązać ze zmianami absorbancji przy długości fali 252 nm (rys. 6).



Rys. 5. Proste ozonowanie ścieków kwaśnych

Fig. 5. Simple ozonation of acidic wastewater

($T = 18-22^{\circ}\text{C}$; COD = 3300 mg/L; DOC = 1400 mg/L $C_{\text{GO}_3} = 60 \text{ g/m}^3$)



Rys. 6. Zależność RWO od absorbancji @ 252 nm ozonowanych ścieków

Fig. 6. Dependence of DOC on absorbance @ 252 nm of the ozonated wastewater

Surowe ścieki nie były biodegradowalne. Ozonowanie ścieków kwaśnych przez 120 min., przy dawce ozonu 6,7 kg O₃/m³, umożliwiło uzyskanie 20% ich biodegradacji, zaś alkalicznych przez 223 min., przy dawce ozonu 26 kg O₃/m³, doprowadziło do 25% biodegradacji.

3.1.7. Układ H₂O₂/Fe²⁺ i ścieki z produkcji TNT

Przydatność tej metody sprawdzono dla ścieków kwaśnych oraz mieszanych (18,5% obj. kwaśnych + 81,5% obj. alkalicznych) z produkcji TNT. Badano wpływ pH oraz molowego stosunku H₂O₂/Fe²⁺ na obniżenie poziomu RWO. Zarówno dla ścieków kwaśnych jak i mieszanych najlepszym wariantem procesu Fentona okazał się następujący: pH = 4, C_{H₂O₂} = 15-20 g/dm³, C_{Fe²⁺} = 2 g/dm³. W przypadku ścieków mieszanych najlepszym czynnikiem korygującym pH był roztwór wapna, jak też korzystne było stopniowe dozowanie nadtlenu wodoru (lepsze efekty oczyszczania oraz unikanie pienienia się ścieków).

Uzyskane rezultaty można podsumować następująco (tabela 3):

Tabela 3. Podsumowanie wyników degradacji związków nitrowych za pomocą metody Fentona

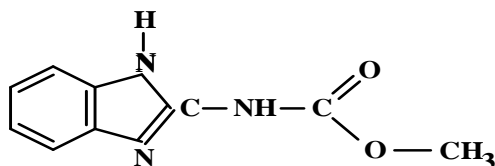
Table 3. Summary of the results of nitroaromatics degradation with the Fenton method

H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ g/g	% obniżenie poziomu			% biodegradacji
	ChZT	RWO	NT	
0,5	17	16	35	18
1,0	46	32	83	38
2,0	68,5	52	97,5	62 (301E) 52 (301F)

3.2. Ścieki z produkcji karbendazymu

3.2.1. Modelowe roztwory czystego karbendazymu

Karbendazym (karbaminian metylobenzimidazolu-2) jest systemicznym środkiem grzybobójczym, szeroko stosowanym zapobiegawczo w uprawach zbóż, owoców, winorośli, warzyw, kawy, tytoniu i innych. Jest wysoce toksyczny dla organizmów żyjących w warunkach wodnych.

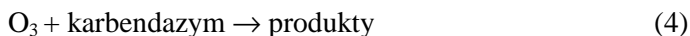


Wartość LC_{50} (w teście 96 godzinnym) dla karpia wynosi 0,61, pstrąga-0,83, gupika (48 godzin)-0,13-0,22 mg/L. W 14-dniowym teście toksyczności dla karpia i pstrąga okazało się jednak, że toksyczne dawki karbendazymu są znacznie niższe niż określone w ostrym teście 4-dniowym. Czas połowicznego rozkładu karbendazymu w środowisku naturalnym wynosi od 6 do 12 miesięcy w glebie oraz od 2 do 25 miesięcy w wodzie zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych.

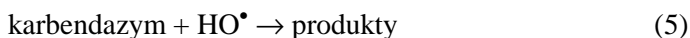
Ścieki z produkcji karbendazymu są nieodegradowalne oraz toksyczne dla osadu czynnego w biologicznych oczyszczalniach ścieków. Należy przed etapem biologicznej degradacji poddać chemicznej obróbce np. metodami pogłębionego utleniania.

Podobnie jak w przypadku związków nitrowych badano przydatność siedmiu układów utleniania (H_2O_2 , O_3 , UV oraz ich kombinacji), koncentrując początkowo uwagę na modelowych wodnych roztworach karbendazymu. Doświadczenia przeprowadzono w podobny sposób i w tych samych zestawach pomiarowych jak podczas badań nad degradacją związków aromatycznych (por. Biń i Zieliński [7,8]).

Karbendazym może bezpośrednio reagować z ozonem:

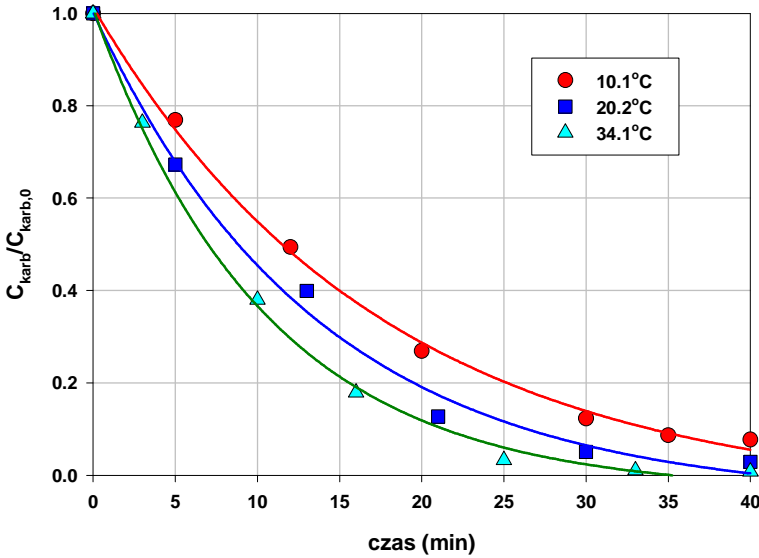


lub pośrednio w reakcjach z udziałem bardzo reaktywnych wolnych rodników (głównie hydroksylowych):

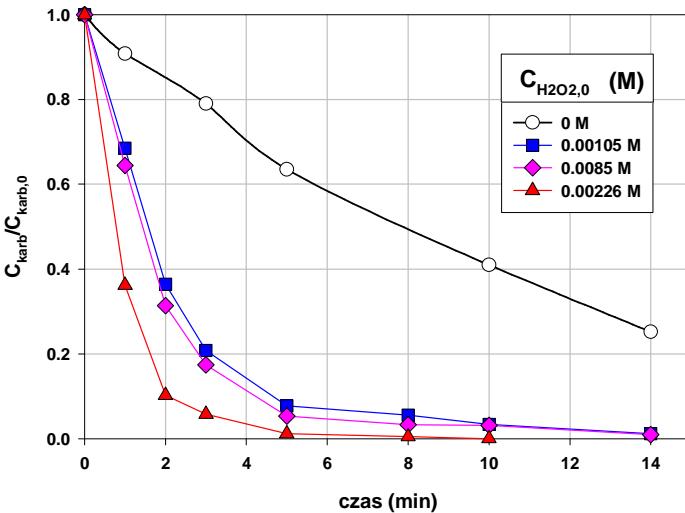


Rys. 7 przedstawia wpływ temperatury na rozkład karbendazymu podczas oddziaływania promieni UV. Wzrost temperatury przyspiesza rozkład tego związku. Z wykresu tego typu można określić wydajność kwantową w reakcji fotolizy karbendazymu. W badanym zakresie temperatur wynosiła ona od 0,0087 do 0,0159 mol/foton.

Dodatek nadtlenu wodoru (układ UV/ H_2O_2) znacznie przyspiesza degradację karbendazymu - można określić ten efekt synergizmem działania obydwu czynników, przy czym stwierdzono występowanie maksimum szybkości rozpadu karbendazymu przy początkowym stężeniu nadtlenu wodoru około 0,01 M (rys. 8). Określono ponadto udział fotolizy w sumarycznym rozpadzie karbendazymu i stwierdzono, że wraz ze wzrostem początkowego stężenia H_2O_2 w roztworze reakcyjnym udział tego mechanizmu rozpadu maleje do kilku procent.



Rys. 7. Wpływ temperatury na rozkład karbendazymu za pomocą promieniowania UV. Warunki doświadczalne: $I_0 = 4,1 \times 10^{-6}$ einstein/L s, pH = 7, $c_{\text{kar},0} = 1,91 \times 10^{-5}$ M
Fig. 7. Effect of temperature on carbendazim decay by UV irradiation. Experimental conditions: $I_0 = 4.1 \times 10^{-6}$ einstein/L s, pH = 7, $c_{\text{car},0} = 1.91 \times 10^{-5}$ M



Rys. 8. Wpływ stężenia nadtlenu wodoru na rozkład karbendazymu w układzie UV/ H_2O_2 . Warunki doświadczalne: T = 20°C, $I_0 = 4,1 \times 10^{-6}$ einstein/L s, pH = 7
Fig. 8. Effect of hydrogen peroxide concentration on carbendazim in UV/ H_2O_2 system. Experimental conditions: T = 20°C, $I_0 = 4.1 \times 10^{-6}$ einstein/L s, pH = 7

Wpływ temperatury na przebieg ozonowania roztworów karbendazymu jest wyraźnie słabszy niż w przypadku użycia promieniowania UV. Wraz ze wzrostem temperatury szybkość rozpadu tego związku wprawdzie nieco rośnie, ale ten korzystny efekt jest limitowany spadkiem rozpuszczalności ozonu w wodzie. Znacznie silniejszy jest wpływ pH środowiska reakcji. W środowisku alkalicznym karbendazym ulega szybszemu rozpadowi. Efekt ten można wytłumaczyć tym, iż w środowisku alkalicznym ozon ulega w większym stopniu rozpadowi generując przy tym rodniki hydroksylowe. Mechanizm rodnikowy degradacji karbendazymu przy użyciu ozonu został potwierdzony przez zbadanie wpływu obecności tzw. wymiataczy wolnych rodników. Użyto w tym celu dodatku alkoholu *tert*-butylowego. Stwierdzono, że obecność tego dodatku bardzo znacznie zmniejsza szybkość procesu degradacji karbendazymu podczas ozonowania.

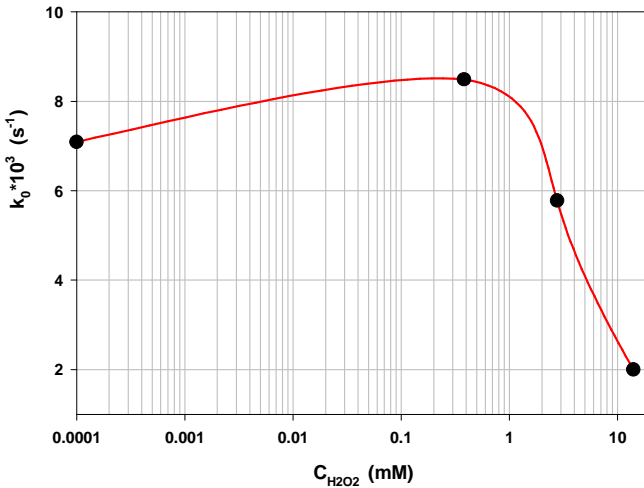
Dodatek nadtlenu wodoru (układ O_3/H_2O_2) nie wywołuje istotnego przyspieszenia degradacji karbendazymu. Przy niskich początkowych stężeniach H_2O_2 (0,004 M) nie stwierdzono znaczącej poprawy w szybkości rozkładu zanieczyszczenia, natomiast przy wyższych stężeniach nadtlenu uzyskano wyraźny spadek szybkości utleniania karbendazymu. Zaobserwowane efekty można wytłumaczyć złożonymi przebiegami konkurencyjnych reakcji rodnikowych w układzie ozon-nadtlenek wodoru-karbendazym oraz produkty jego rozpadu.

Proces degradacji karbendazymu przy użyciu ozonu bez dodatku lub z dodatkiem nadtlenu wodoru można w przybliżeniu opisać kinetyką pseudo-pierwszorzędową:

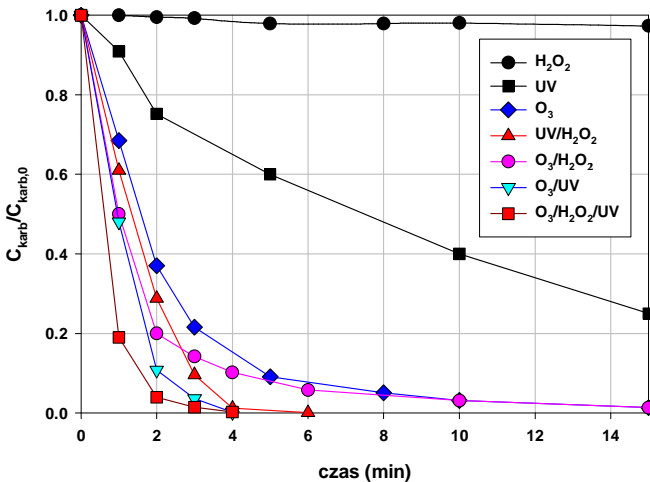
$$\ln \frac{C_c}{C_{c0}} = k_0 t \quad (6)$$

Wartości stałej szybkości reakcji pseudo-pierwszorzędowej zostały pokazane na rys. 9.

Na rys. 10 przedstawiono porównanie efektywności zastosowania różnych wariantów procesów pogłębionego utleniania karbendazymu. Spośród badanych układów (H_2O_2 , O_3 , UV oraz ich kombinacje), w warunkach prowadzonych eksperymentów (temperatura, pH, stężenie nadtlenu wodoru oraz natężenie przepływu ozonu) najbardziej efektywnym okazał się układ $O_3/H_2O_2/UV$. Mniejsza skuteczność układu O_3/H_2O_2 związana jest z użytym początkowym stężeniem nadtlenu wodoru, powodującym spadek szybkości utleniania. Wiadomo bowiem z literatury, że poniżej pewnej niskiej wartości stężenia nadtlenu powstające rodniki hydroksylowe reagują głównie z karbendazymem. Gdy stężenie nadtlenu jest zbyt wysokie, rodniki hydroksylowe ulegają zużyciu głównie w reakcji z nadtlakiem, w związku z czym ich stężenie bardzo spada.



Rys. 9. Wpływ stężenia nadtlenku wodoru na rozkład karbendazymu w układzie O_3/H_2O_2 .
 Warunki doświadczalne: $T = 20^\circ C$, $pH = 7$, $C_{C0} = 2,1 \times 10^{-5} M$, $p_{O_3i} = 200$ kPa
Fig. 9. Effect of hydrogen peroxide concentration on carbendazim in O_3/H_2O_2 system.
 Experimental conditions: $T = 20^\circ C$, $pH = 7$, $C_{C0} = 2,1 \times 10^{-5} M$, $p_{O_3i} = 200$ kPa

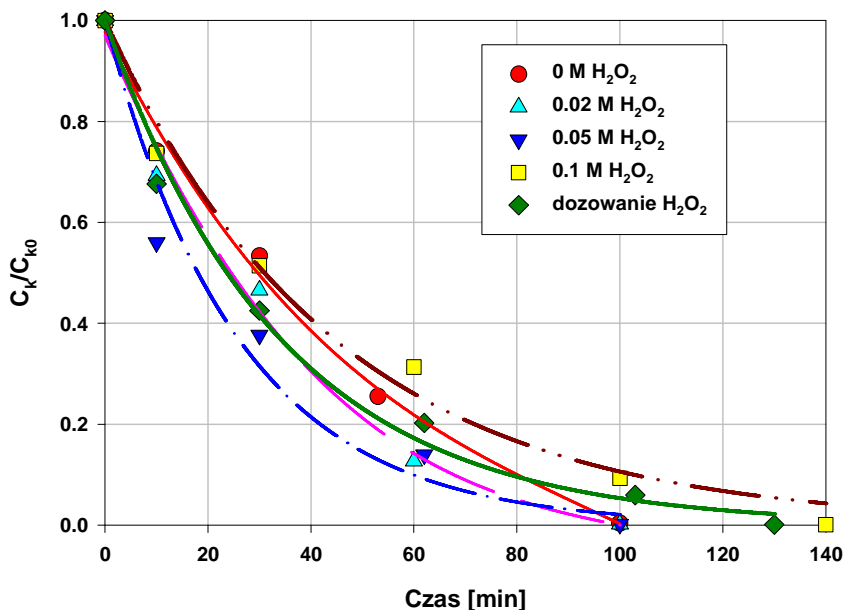


Rys. 10. Porównanie efektywności różnych wariantów procesów pogłębionego utleniania karbendazymu. Warunki doświadczalne:
 $T = 20^\circ C$, $pH = 7$, $p_{O_3} = 0.67$ kPa, $c_{car,0} = 2.05 \times 10^{-5} M$,
 $c_{H_2O_2,0} = 1 \times 10^{-3} M$, $I_0 = 4 \times 10^{-6}$ einstein/L s.
Fig. 10. Comparison of the various AOP systems on carbendazim oxidation. Experimental conditions: $T = 20^\circ C$, $pH = 7$, $p_{O_3} = 0.67$ kPa, $c_{car,0} = 2.05 \times 10^{-5} M$,
 $c_{H_2O_2,0} = 1 \times 10^{-3} M$, $I_0 = 4 \times 10^{-6}$ einstein/L s.

Panades i inni [17] badali przebieg fotolizy karbendazymu przy różnych wartościach pH oraz w obecności tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej. Mimo innych warunków doświadczalnych wyniki ich badań są jakościowo zgodne z wynikami uzyskanymi w tej pracy.

3.2.2. Ścieki rzeczywiste z produkcji karbendazymu

Przeprowadzono badania analogiczne do opisanych w przypadku związków nitrowych. W niniejszej publikacji, dla ilustracji, przytoczone zostaną niektóre wyniki doświadczeń, w których zastosowano proste ozonowanie oraz proces „peroxone” (ozon + nadtlenek wodoru). Rys. 11 i 12 przedstawiają uzyskane wyniki dla degradacji karbendazymu oraz RWO (rozpuszczalnego węgla organicznego) w ściekach z produkcji karbendazymu. Wyniki te odnoszą się do prostego ozonowania ścieków (odpowiada to zerowej wartości dodawanego nadtlenu wodoru) oraz różnych początkowych stężeń nadtlenu. Punkty oznaczone „dozowanie H₂O₂” dotyczą doświadczeń, w których H₂O₂ był stopniowo dozowany do środowiska reakcji.

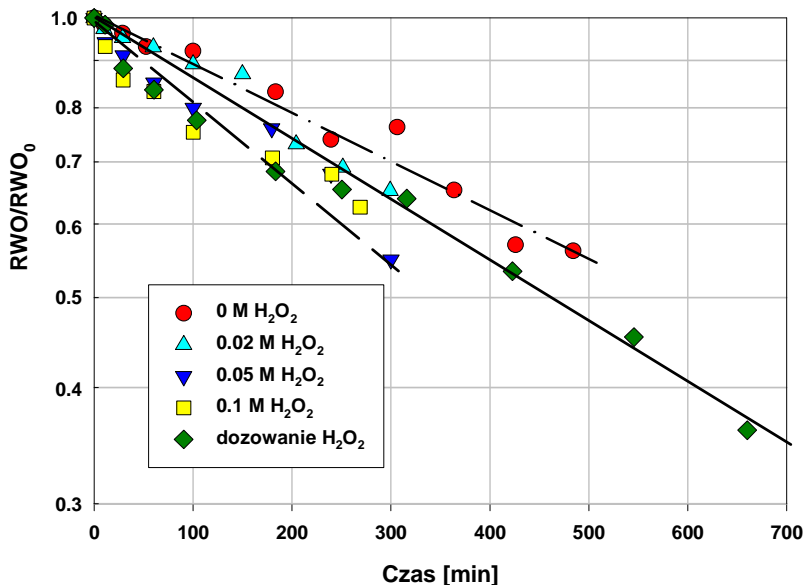


Rys. 11. Wpływ dodatku nadtlenu wodoru na degradację karbendazymu w ściekach. Warunki doświadczalne: $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 10$, $C_{\text{karb}0} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{GO3(wlot)}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Fig. 11. Effect of hydrogen peroxide addition on carbendazim decay in wastewater. Experimental conditions: $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 10$, $C_{\text{carb}0} = 20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{GO3(inlet)}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Z przebiegu punktów doświadczalnych na rys. 11 można wyciągnąć wniosek, iż dodatek H_2O_2 zwiększa szybkość degradacji karbendazymu, jednak korzystny efekt tego dodatku obserwuje się do zakresu początkowego stężenia H_2O_2 wynoszącego około 0,05 M. Przy wyższych stężeniach tego dodatku szybkość degradacji karbendazymu pogarsza się i może być nawet mniejsza niż dla prostego ozonowania. Sytuacja jest tu podobna do wcześniej opisaną dla modelowego roztworu czystego karbendazymu.

Wzrost początkowego stężenia dodawanego H_2O_2 , generalnie rzecz biorąc, sprzyja spadkowi RWO w tych doświadczeniach. Z pewnym przybliżeniem przebieg względnych zmian RWO można opisać zależnością pseudo-pierwszorzędową (por. r. 6), choć rozrzut punktów doświadczalnych w stosunku do zaznaczonych na rys. 12 linii prostych jest znaczny.



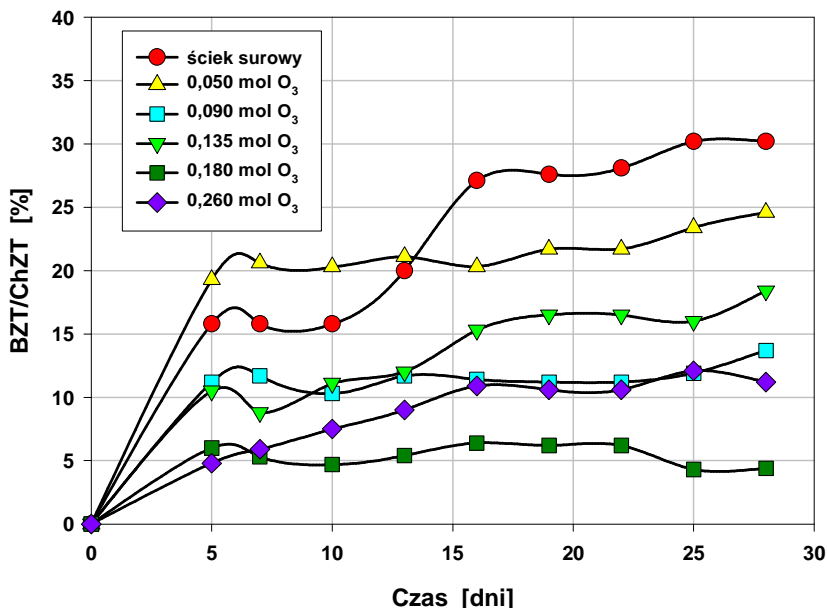
Rys. 12. Wpływ dodatku nadtlenu wodoru na spadek RWO w ściekach;

Warunki doświadczalne: $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10$, $C_{\text{karbo}} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{RWO}_0 = 3500 \text{ mg/L}$, $C_{\text{GO}_3(\text{wlot})} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$

Fig. 12. Effect of hydrogen peroxide addition on TOC decrease in wastewater; Experimental conditions: $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10$, $C_{\text{carbo}} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{DOC}_0 = 3500 \text{ mg/L}$, $C_{\text{GO}_3(\text{inlet})} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$

Stopniowe dozowanie H_2O_2 do środowiska reakcji jest korzystniejsze od wprowadzenia całej ilości tego dodatku dla początkowej fazy procesu degradacji karbendazymu. Obserwacja ta potwierdza opisany wyżej wpływ obecności H_2O_2 na przebieg reakcji degradacji badanego zanieczyszczenia.

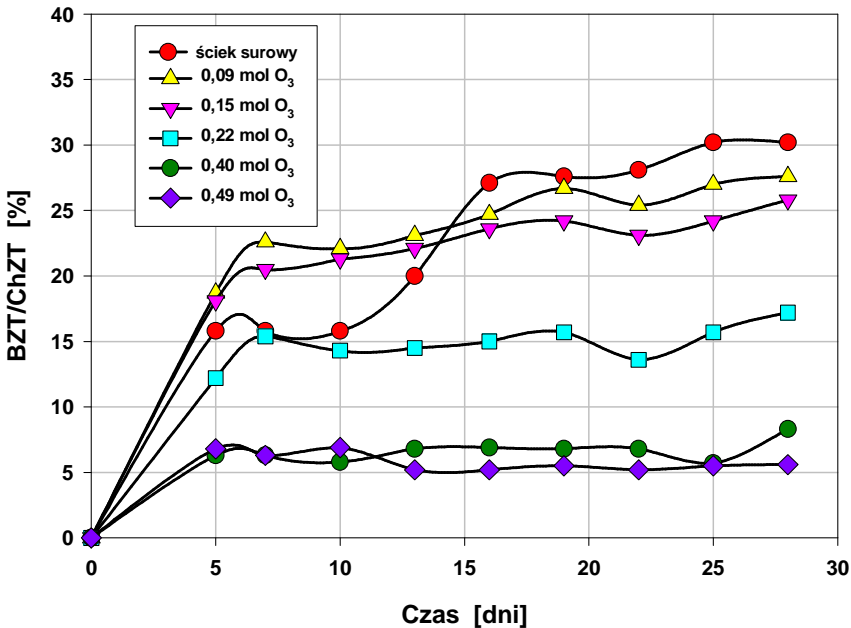
Rys. 13 oraz 14 przedstawiają wyniki testu biodegradacji ścieku z produkcji karbendazymu wykonane według normy 301F OECD wyrażone przez stosunek BZT do ChZT w funkcji czasu trwania testu. Poszczególne krzywe odnoszą się do różnych czasów ozonowania i towarzyszących temu dawek ozonu (podanych na wykresach).



Rys. 13. Wyniki testu biodegradacji (wg normy 301F OECD) ścieków poddanych ozonowaniu. Warunki doświadczalne jak na rys. 11.

Fig. 13. Biodegradation results (accord. to 301F OECD) of the ozonated wastewater. Experimental conditions: as in Fig. 11.

Z wykresów wynika, że ścieki z produkcji karbendazymu wykazują niską biodegradację: dla surowych ścieków wynosi ona po okresie adaptacji 20÷30% w stosunku do ładunku ChZT. W wyniku ozonowania (również z dozowaniem nadtlenu wodoru) tak wyrażana biodegradacja ścieków nawet spada w stosunku do sytuacji wyjściowej. Należy jednak podkreślić, że ozonowanie oraz proces ozon + H₂O₂ przyczyniają się do wydatnego spadku początkowej zawartości toksycznego karbendazymu, co ma najistotniejsze znaczenie dla tych ścieków.



Rys. 14. Wyniki testu biodegradacji (wg normy 301F OECD) ścieków poddanych ozonowaniu z dodatkiem H₂O₂ (dozowanego). Warunki doświadczalne jak na rys. 12

Fig. 13. Biodegradation results (accord. to 301F OECD) of the ozonated wastewater with addition of dosed H₂O₂. Experimental conditions: as in Fig. 12

4. Wnioski

- Proste ozonowanie umożliwia skuteczną degradację czystych 2-MNT, 2,4-DNT w ich wodnych roztworach. W przypadku 2,4,6-TNT proces “peroxone” (O₃/H₂O₂) prowadzony przy pH > 7 okazał się znacznie skuteczniejszy. We wszystkich tych przypadkach szybkość reakcji procesu degradacji można przybliżyć pozorną zależnością pseudo-pierwszorzędową. Wartości stałych szybkości reakcji zależą od pH roztworu i w znacznie większym stopniu od strumienia masy wprowadzanego do układu ozonu niż od dawki nadtlenku wodoru. Możliwe jest uzyskanie 68-86% biodegradacji 2,4-DNT oraz 2,4,6-TNT.
- Niemal całkowita degradacja DNT wymaga dawki ozonu około 0,28 g O₃/dm³, co odpowiada molowemu stosunkowi O₃/DNT 6,4. Wartość ta jest dobrze zgodna z danymi Stockingera [13], który podał wartości tego stosunku w granicach od 4 do 10, zależnie od wartości pH (od 8 do 5) oraz Saupé’go [12], który otrzymał wartości od 5,8 do 6,9 przy pH = 2÷11.

- Interesującą alternatywą jest utlenianie badanych związków nitrowych przy użyciu reakcji Fentona ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). W optymalnych warunkach uzyskuje się spadek poziomu ChZT o ponad 80%, zaś RWO o 40%, osiągając przy tym 80% biodegradacji w przypadku 2-MNT; o ponad 60% poziomu ChZT i o 25% - RWO, przy 50% biodegradacji w przypadku 2,4-DNT; o 20% poziomu ChZT i o 16% RWO w przypadku 2,4,6-TNT.
- Dla ścieków z produkcji TNT proste ozonowanie okazało się skuteczną metodą usuwania substancji organicznych z obydwu rodzajów ścieków. Aby uzyskać poprawę biodegradacji surowych ścieków, konieczne będzie znaczne utlenienie zawartych w nich substancji organicznych.
- Utlenianie za pomocą reakcji Fentona sprawdzono dla ścieków kwaśnych oraz mieszanych. Najlepszym wariantem parametrów dla tego procesu w kategoriach obniżenia poziomu RWO w przypadku ścieków kwaśnych oraz mieszanych był następujący ich zestaw: $\text{pH} = 4$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 15\text{--}20 \text{ g/dm}^3$, $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 2 \text{ g/dm}^3$. W tych warunkach osiągnięto ponad 50% poziom biodegradacji. Powinien być wystarczający do dalszej obróbki w stopniu biologicznym po połączeniu takich podczyszczonych ścieków ze ściekami komunalnymi.
- Podczas ozonowania degradacja karbendazymu zachodzi w wyniku reakcji z rodnikiem hydroksylovym oraz przez bezpośrednią reakcję z ozonem. Najlepsze warunki ozonowania z dodatkiem nadtlenu wodoru (proces „peroxone”) tego związku stwierdzono dla początkowego stężenia nadtlenu wynoszącego 0,004 M.
- Spośród badanych siedmiu układów degradacji karbendazymu (H_2O_2 , O_3 , UV oraz ich kombinacje) najkorzystniejszym okazał się układ UV z dodatkiem H_2O_2 przy stężeniu początkowym tego ostatniego 0,01 M. Udział bezpośredniej fotolizy w procesie rozkładu karbendazymu zależy od początkowego stężenia nadtlenu i wraz ze wzrostem tego stężenia spada do kilku procent.
- Badania rozkładu karbendazymu w ściekach z produkcji tego fungicydu wykazały analogię do wyników wcześniejszych badań przeprowadzonych dla czystego związku. Dodatek H_2O_2 zwiększa szybkość degradacji karbendazymu, jednak ten korzystny efekt obserwuje się do zakresu początkowego stężenia H_2O_2 wynoszącego około 0,05 M. Wzrost początkowego stężenia dodawanego H_2O_2 sprzyja spadkowi RWO. Korzystne jest przy tym stopniowe dozowanie nadtlenu wodoru.
- Biodegradacja ścieków z produkcji karbendazymu nie ulega poprawie w wyniku ozonowania lub procesu ozon + H_2O_2 . Osiąga się jednak w tych procesach bardzo wydatny spadek zawartości toksycznego zanieczyszczenia, co jest najbardziej istotne dla gospodarki ściekowej z tej produkcji.

Literatura

1. **Akata A.:** Oxidation of water pollutants by ozone photolysis: Studies of nitrobenzene as a model compound, Ph.D. Thesis, Drexel University (USA) 1994
2. **Alnaizy R., Akgerman A.:** Oxidative treatment of high explosive contaminated wastewater, *Water Res.* **33**, pp. 2021-2030, 1999
3. **Beltrán F.J., Encinar, J.M., Alonso, M.A.:** Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. Single ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 25-31, 1998
4. **Beltrán F.J., Encinar, J.M., Alonso, M.A.:** Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 32-40, 1998
5. **Biń A. K.:** Zastosowanie procesów AOP w uzdatnianiu wody, *Ochrona Środowiska* 1(68)/98, s.3-6, 1998
6. **Biń A. K.:** Zastosowanie ozonowania oraz procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody pitnej i oczyszczania ścieków w Polsce, *Rocznik Ochrona Środowiska*, t. 1, s.7-25, 1999
7. **Biń A. K., Zieliński J.:** Degradation of carbendazim in aqueous solutions by AOP
8. **Biń A. K., Zieliński J.:** Degradation of carbendazim in aqueous solutions by advanced oxidation processes
9. **Hess T.F., Lewis T.A., Crawford R.L., Katamneni S., Wells, J.H., Watts R.J.:** Combined photocatalytic and fungal treatment for the destruction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)", *Water Res.* **32**, pp.1481-1491, 1998
10. **Ho P.C.:** Photooxidation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 260, 1986
11. **Kuo, C.H., Zappi, M.E., Chen, S.M.:** Factors affecting destruction rates of toluene and 2,4,6-trinitrotoluene by the peroxone oxidation process, *2nd EPRI International Symposium on Environmental Application of Advanced Oxidation Technologies*, San Francisco, Feb. 28-March 1, 1996
12. **Li, Z.M., Shea, P.J., Comfort, S.D.:** Fenton oxidation of 2,4,6- trinitrotoluene in contaminated soil slurries, *Environ. Eng. Sci.*, **14** (1) pp.55-66, 1997
13. **Li Z.M., Peterson M.M., Comfort, S.D., Horst G.L., Shea P.J., Oh B.T.:** Remediating TNT-contaminated soil by soil washing and Fenton oxidation, *The Science of the Total Environment*, **204**, pp.107-115, 1997
14. **Li Z.M., Comfort S.D., Shea P.J.:** Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation, *J. Environ. Qual.*, **26**, pp.480-487, 1997
15. **Li Z.M., Shea P.J., Comfort S.D.:** Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation, *Chemosphere*, **36** (8) pp.1849-1865, 1998
16. **Saupe A.:** Sequentielle chemisch-biologische Behandlung von Modellabwässern mit 2,4-Dinitrotoluol, 4-Nitroanilin und 2,6-Dimethylphenol unter Einsatz von Ozon, *Fortschritt-Berichte VDI-Reihe 15*, Nr. 189. Düsseldorf, VDI-Verlag, 1997
17. **Stockinger H.:** Removal of biorefractory pollutants in wastewater by combined ozonation-biotreatment, Dissertation ETH Nr. 11063, Zürich, 1994
18. **Panades P., Ibarz A., Esplugas S.:** Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions, *Water Res.* **34**, pp.2951-2954, 2000

Chemical Degradation of Contaminants in Industrial Wastewater

Abstract

In more and more numerous cases, natural ecosystems are no longer capable of neutralising effectively contaminants contained in the industrial wastewater and this may cause accumulation of contaminants and occurrence of irreparable changes in the environment. The only way to stop those tendencies is to remove contaminants hardly or not degradable biologically by disintegration leading even to full mineralisation.

Advanced oxidation technologies are very effective methods of contaminants removal from water and wastewater. In a short period of time advanced oxidation processes (AOP) have become an alternative for classical (physical) methods of wastewater treatment, such as flocculation, adsorption, desorption or reversed osmosis. Methods of AOP do not move contaminants problem from one place to another, but solve it completely destructing harmful substances contained in the treated water or/and wastewater.

Advanced oxidation techniques include, among others:

- oxidation of contaminants in water in under- and overcritical conditions,
- ($420^{\circ}\text{C} \leq T \leq 680^{\circ}\text{C}$, $0.5 \text{ MPa} \leq P \leq 30 \text{ MPa}$),
- thermohydrolysis of contaminants in overcritical water,
- ozonolysis in systems: O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$,
- photocatalytical oxidation in the system of TiO_2/UV .

Two case studies of chemical degradation of contaminants contained in industrial wastewater have been discussed. The first one concerns chemical treatment of the wastewater from TNT production, while the other – that of a fungicide (carbendazim) production. The chemical methods tested belong to the so-called advanced oxidation processes. The major aim of the tests was to select the most appropriate process among those used in the experiments that would provide the most effective degradation of the studied toxic compounds (nitroaromatics and carbendazim). The first stage of the experiments has been devoted to investigate degradation of pure compounds (MNT, 2,4-DNT and 2,4,6-TNT, in case of nitroaromatics or pure carbendazim). Then, after selection of the most effective method among the tested (ozone alone, ozone+ H_2O_2 , ozone+UV irradiation, H_2O_2 +UV irradiation, Fenton process) its effectiveness was checked for the original wastewaters.