

UNIwersytet Gdański

WYDZIAŁ CHEMII



UZDATNIANIE WODY

**Degradacja zanieczyszczeń organicznych z
wykorzystaniem procesu Fentona**

1. WPROWADZENIE

Obecność w wodzie niepożądanych drobnoustrojów chorobotwórczych czy trudnodegradowalnych, toksycznych zanieczyszczeń stanowi poważny problem w gospodarce ściekami. Przedostanie się takich substancji do wód gruntowych może prowadzić do katastrofy ekologicznej, zatem wody odpływowe zarówno z gospodarstw domowych jak i np. przemysłu farmaceutycznego, rafineryjnego, farbiarskiego czy militarnego, muszą zostać oczyszczone przed dostaniem się do środowiska. Niektóre z zanieczyszczeń czy drobnoustrojów są bardzo trudne do usunięcia za pośrednictwem konwencjonalnych metod jak działanie wysoką temperaturą, chlorowanie czy filtracja. W tym celu bardzo często stosuje się zaawansowane metody utleniania, które za pośrednictwem w głównej mierze reakcji rodnikowych pozwalają usunąć niemal wszystkie szkodliwe związki chemiczne z roztworu.

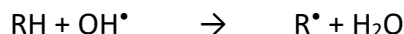
2. METODY ZAAWANSOWANEGO UTLENIANIA

Główną ideą większości rodzajów metod zaawansowanego utleniania (ang. Advanced Oxidation Processes, AOP) jest generowanie, a następnie wykorzystanie wysoce reaktywnych rodników (najczęściej hydroksylowych, HO^\bullet) do utleniania nawet najmniej reaktywnych zanieczyszczeń obecnych w danym środowisku. AOP uważa się za metody degradacji zanieczyszczeń nieselektywne, ponieważ nie można ich działania skupić na danym rodzaju związku chemicznego – utleniane są niemal wszystkie indywidua obecne w otoczeniu, nawet te bardzo trwałe. Dużą zaletą opisywanych metod jest generowanie utleniaczy in situ, czyli bezpośrednio w roztworze, w którym prowadzony jest proces degradacji zanieczyszczeń. Ogranicza to reakcję rodników utleniaczy ze sobą, a nie z cząsteczkami zanieczyszczeń, a zatem prowadzi do podwyższenia wydajności prowadzonego procesu.

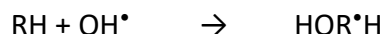
Przyjmuje się, że reakcje AOP zachodzą w obecności indywiduów, tj. ozon O_3 , nadtlenek wodoru H_2O_2 , rodniki hydroksylowe OH^\bullet , anionorodniki ponadtlenkowe $\text{O}_2^{\bullet-}$, rodniki nadtlenkowe ROO^\bullet oraz rodniki wodoroponadtlenkowe HO_2^\bullet . Wspomniane wcześniej rodniki hydroksylowe posiadają w swojej strukturze elektronowej jeden niesparowany elektron, który stanowi o ich wysokiej reaktywności, a ponadto potencjał utleniający cząsteczek OH^\bullet wynosi ok. 2,8 V, przy czym dla porównania potencjały utleniania: $\text{O}_3 \approx 2,1 \text{ V}$, $\text{ClO}_2 \approx 1,9 \text{ V}$, $\text{Cl}_2 \approx 1,4 \text{ V}$.

Utlenianie związków organicznych zachodzi zwykle za pośrednictwem trzech mechanizmów, mianowicie:

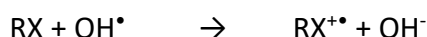
- ❖ Oderwanie atomu wodoru,



- ❖ Addycja do wiązania wielokrotnego (nawet do wiązań aromatycznych),

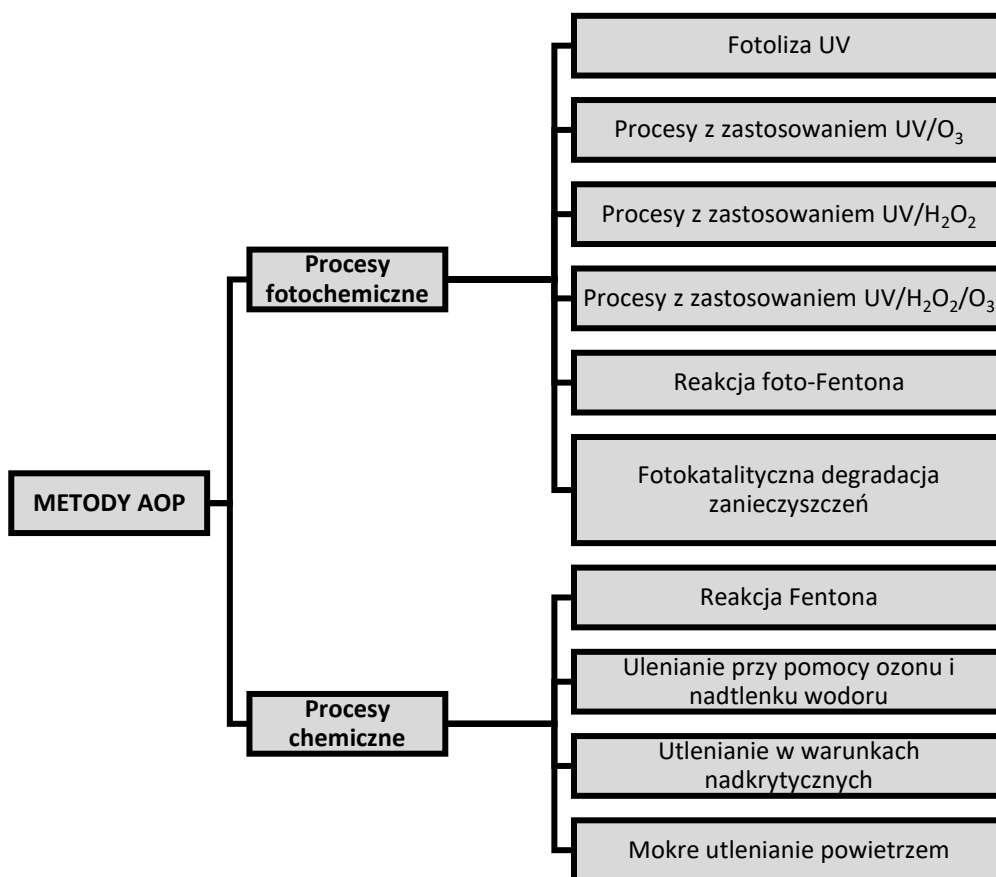


- ❖ Odszczepienie elektronu ze związku organicznego,



AOP są stosowane głównie w oczyszczaniu wszelkiego rodzaju wód ściekowych, poprodukcyjnych, poremediacyjnych, ponieważ są one w stanie utlenić i zmineralizować nawet trudno reaktywne związki organiczne (również antybiotyki czy hormony, wraz z ich metabolitami), mikroby, często również strącane są jony metali ciężkich. Warto również zaznaczyć, że AOP zwykle prowadzi się w roztworach wstępnie oczyszczonych, aby zwiększyć ich wydajność (HCO_3^- wychwytyują rodniki hydroksylowe – obniżają efektywność) oraz ocenić faktyczną potrzebę przeprowadzenia dość kosztownego procesu AOP.

Metody zaawansowanego utleniania można podzielić na dwie podgrupy, a mianowicie procesy fotochemiczne oraz chemiczne. Jak wynika z nazewnictwa metody chemiczne opierają się na prowadzeniu w roztworze głównie reakcji chemicznych prowadzących do utlenienia indywiduów niepożądanych. Natomiast metody fotochemiczne opierają się na połączeniu ze sobą reakcji chemicznych oraz promieniowania (zwykle z zakresu UV-Vis). Na poniższym Rysunku 1 przedstawiono opisywany podział metod AOP, z przykładowymi jej wariantami.



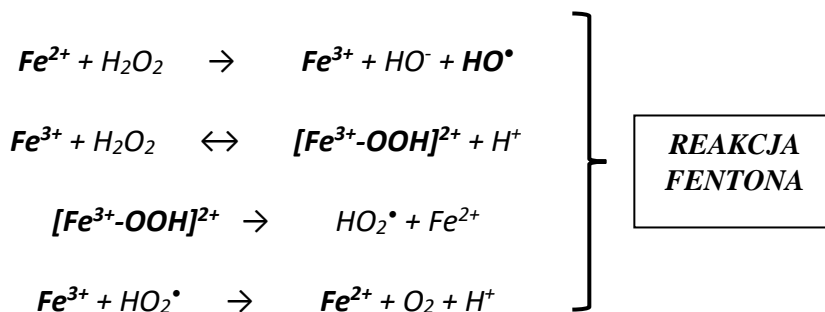
Rysunek 1. Podział metod zaawansowanego utleniania

2.1. PROCESY CHEMICZNE

❖ Reakcja Fentona

Reakcja Fentona wywodzi się od nazwiska naukowca, który zauważył katalityczne właściwości jonów Fe^{2+} w reakcji utleniania za pomocą nadtlenu wodoru. Proces polega na wprowadzeniu do oczyszczanego roztworu kationów żelaza (II) w niewielkiej ilości i nadtlenu wodoru.

Mechanizm reakcji opiera się na rozkładzie nadtlenu wodoru na rodniki hydroksylowe za pomocą jonów Fe^{2+} , a następnie odtworzeniu się jonów żelaza (II), które uległy utlenieniu w poprzedniej reakcji, poniżej przedstawiono reakcje zachodzące podczas prowadzenia procesu:

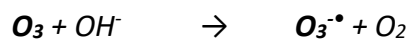


W prowadzeniu procesu utleniania zanieczyszczeń za pomocą wszystkich typów reakcji Fentona należy zwrócić uwagę na utrzymywanie odpowiedniego poziomu pH (optymalna wartość 3 - 4), temperatury 20 - 30°C oraz stosunku wagowego Fe^{2+} do H_2O_2 (optymalnie 1:5). Ponadto ze wzrostem stężenia w/w reagentów rośnie wydajność reakcji, lecz szybkość może maleć. Zaletą opisywanego procesu jest brak pozostałości nadtlenu wodoru w roztworze, oraz stosowanie niewielkiej (katalitycznej) ilości jonów żelaza (II), a ponadto metoda charakteryzuje się wysoką skutecznością, brakiem toksycznych produktów ubocznych, taniością i prostotą.

❖ Utlenianie przy użyciu ozonu i nadtlenu wodoru

Utlenianie przy użyciu ozonu i nadtlenu wodoru wykorzystuje się ze względu na ich wysokie potencjały utleniające (ozon 2,1 V, nadtlenek wodoru 1,8 V). Ozon może reagować ze związkami organicznymi bezpośrednio, lub za pośrednictwem rodników, które są tworzone w samoistnym rozpadzie stosunkowo nietrwałej cząsteczki O_3 w środowisku wodnym. Stosuje się go głównie do oczyszczania wody pitnej, ze względu na skuteczność oraz na nieszkodliwość produktów powstałych w wyniku reakcji ze związkami organicznymi. Bardzo często stosuje się

oba te utleniacze razem w celu podniesienia efektywności prowadzonego procesu utleniania. Często w celu zwiększenia wydajności procesu ozonowania stosuje się niewielkie podwyższenie pH roztworu:



Więcej informacji o reakcjach utleniania za pomocą ozonu oraz nadtlenu wodoru znajduje się w dalszej części instrukcji.

❖ **Utlenianie w warunkach nadkrytycznych**

Metoda ta wykorzystuje fakt właściwości fizykochemicznych wody w stanie nadkrytycznym. Mianowicie, aby przeprowadzić wodę w stan nadkrytyczny wymagane są drastyczne warunki ciśnieniowe (>22 MPa) oraz temperaturowe (> 374°C). W tym stanie woda posiada trzykrotnie mniejszą gęstość zatem jest gęstym gazem oraz jej stała dielektryczna wynosi 5,3 (woda w stanie ciekłym posiada ok. 80). Oznacza to, że polarność cząsteczek wody jest stosunkowo niska, co umożliwia rozpuszczanie się w niej związków organicznych oraz tlenu cząsteczkowego, podczas gdy sole nieorganiczne wytrącają się z roztworu. Dzięki temu zarówno tlen jak i zanieczyszczenia organiczne mogą kontaktować się ze sobą w jednej fazie, co znacznie przyspiesza i zwiększa wydajność procesu, która dla reakcji 1 minutowej wynosi 99,99%.

Metoda utleniania w warunkach nadkrytycznych (ang. Supercritical Water Oxidation, SCWO) posiada wiele zalet jakimi są b. wysoka wydajność, brak wprowadzania utleniaczy, zdolność do degradacji najmniej reaktywnych zw. org., natomiast jej główną wadą jest koszt aparatury oraz jej eksploatacji.

❖ **Mokre utlenianie powietrzem**

Mokre utlenianie powietrzem (ang. Wet Air Oxidation, WAO) jest metodą, która opiera się na reakcji pomiędzy cząsteczkami zanieczyszczenia a tlenem zawartym w powietrzu. W celu możliwości prowadzenia procesu stosuje się wysoką temperaturę (120-320°C) oraz wysokie ciśnienie (0,5 – 20 MPa). W celu osiągnięcia takich warunków konieczne jest zbudowanie specjalnych reaktorów oraz prowadzenie reakcji w fazie wodnej. Proces ten

kwalfikuje się jako heterofazowy, ponieważ w wyniku kontaktu powietrza (f. gazowa) z roztworem zawierającym zanieczyszczenia (f. wodna), następuje przeniesienie masy (tlenu) oraz reakcja z cząsteczkami zanieczyszczeń. Dość drastyczne warunki prowadzenia procesu zwiększają szybkość reakcji chemicznych oraz wytwarzania rodników.

Metodę tę modyfikuje się poprzez wprowadzanie katalizatorów (katalityczne utlenianie mokrym powietrzem, CWAO), co zwiększa efektywność oraz ekonomiczność procesu. Metodę CWAO stosuje się do utleniania bardzo stężonych ścieków, trudno biodegradowalnych oraz toksycznych, jej efektywność jest rzędu 75 – 99%. Metoda WAO jest stosunkowo rzadko wykorzystywana ze względu na niską opłacalność procesu.

2.2. PROCESY FOTOCHEMICZNE

❖ Fotoliza UV

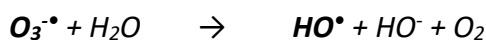
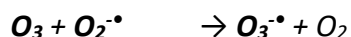
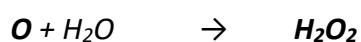
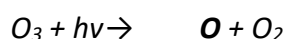
Fotoliza UV polega na naświetlaniu roztworu za pomocą promieniowania UV, bez wprowadzania żadnych związków chemicznych. Promieniowanie jest zwykle generowane za pomocą lamp ksenonowych lub rtęciowych o dużej mocy. Jest to metoda zwykle o niewystarczającej wydajności, ponieważ jej istotą jest oddziaływanie fotonów promieniowania z indywidualnymi organicznymi zawierającymi w swojej budowie halogenki (-F, -Cl, -Br, -I), ugrupowania nitrowe (-NO₂) lub fragmenty aromatyczne. Wyżej wymienione ograniczenie jest spowodowane selektywną absorpcją promieniowania UV przez wiązania C-X, C-N lub C=C, w wyniku czego związek może ulec przekształceniu lub częściowej/całkowitej degradacji. Sam proces fotolizy UV posiada dość niską wydajność, dlatego też modyfikuje się go w różne sposoby, dzięki czemu powstało szerokie spektrum procesów pokrewnych. Mianowicie, fotoliza UV jest częścią składową każdej z metod fotochemicznych AOP, to znaczy, że zachodzi równolegle z innymi opisywanymi dalej procesami w tym podrozdziale. Należy mieć tę świadomość, mimo że nie będzie o tym wspomniane w dalszej części.

❖ Procesy z zastosowaniem UV/O₃

Procesy przebiegają z dostarczeniem do oczyszczanego roztworu ozonu oraz promieniowania UV. Ozon zwykle jest generowany w ozonatorach, ich działanie opiera się na wzbogacaniu suchego, oczyszczonego powietrza w ozon. Zachodzi to za pośrednictwem cichych wyładowań elektrycznych w komorze, przez którą przepływa powietrze. W ten sposób

zawartość O_3 wzrasta do ok. 0,5 – 1,5%. Opisany proces został zainspirowany wyładowaniami atmosferycznymi podczas burz.

Stosowany ozon ma dwojakie zadanie, ponieważ sam w sobie jest silnym utleniaczem, a ponadto pod wpływem promieniowania UV, jest ogniskiem szeregu reakcji fizykochemicznych prowadzących do powstania dużej ilości reaktywnych rodników na bazie tlenu. Ozon posiada zdolność do absorpcji promieniowania o długości fali poniżej 310 nm, pod wpływem którego powstaje cząsteczka i atom tlenu, który inicjuje szereg dalszych reakcji, przykładowe zostały przedstawione poniżej:



Następnie wygenerowane rodniki mogą reagować ze związkami chemicznymi lub drobnymi organizmami obecnymi w środowisku.

Zwykle proces UV/ O_3 prowadzony jest w układzie I- lub II-stopniowym. Układ I-stopniowy polega na wprowadzeniu ozonu wraz z promieniowaniem UV do tej samej komory reakcyjnej, natomiast układ II-stopniowy wykorzystuje dwie komory reakcyjne. W pierwszej komorze roztwór poddaje się działaniu wyłącznie ozonu, a następnie przeprowadza się go do drugiej komory (z częściowo już utlenionymi zanieczyszczeniami i pozostałym ozonem), gdzie naświetla się go promieniowaniem UV.

Opisywany proces jest najczęściej stosowanym procesem utleniania trudno reaktywnych zanieczyszczeń w fazie wodnej. Wykorzystuje on efekt synergistyczny, co oznacza, że stosowanie tych dwóch metod osobno (osobno fotolizę UV i osobno utlenianie za pomocą O_3) jest mniej efektywne niż ich jednoczesne zastosowanie. Głównymi wadami procesów z obecnością ozonu są: słaba rozpuszczalność w wodzie, duży koszt generowania oraz stosunkowo wysoka korozyjność ozonu.

❖ **Procesy z zastosowaniem UV/H₂O₂**

Proces polega na wprowadzeniu do roztworu nadtlenu wodoru oraz poddaniu go na działanie promieniowania UV. Jego mechanizm jest analogiczny jak powyżej opisany UV/O₃, z tym że w układzie reakcyjnym brak jest ozonu. Zatem podstawową reakcją na której opiera się cały proces jest, tworzenie się rodników hydroksylowych z nadtlenu wodoru pod wpływem promieniowania UV:



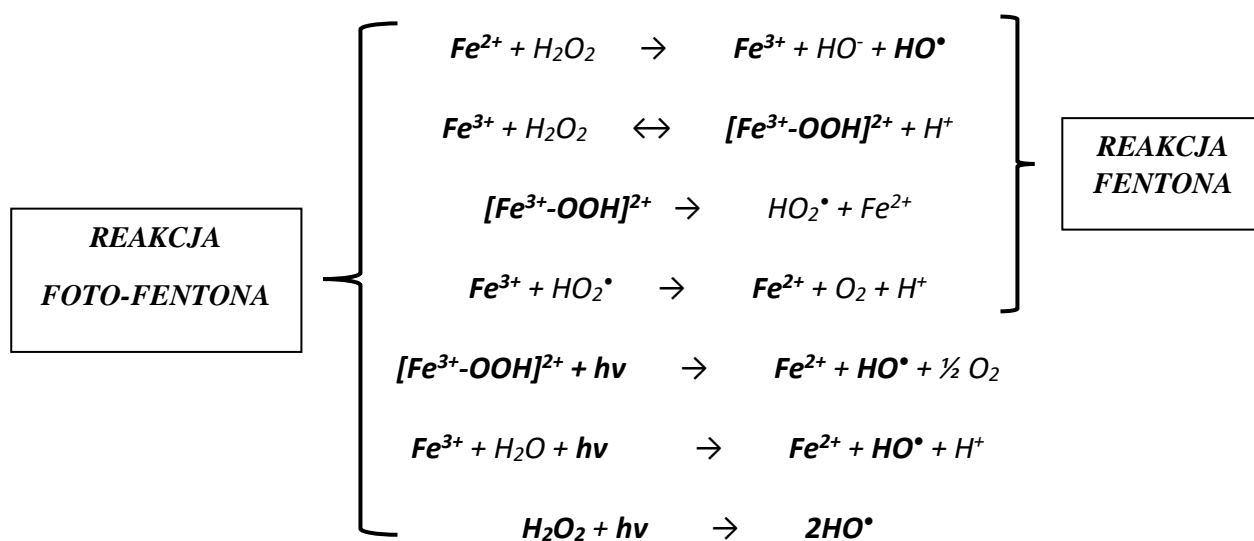
Zaletą tej metody w porównaniu do poprzedniej jest b. wysoka rozpuszczalność w wodzie, stabilność termiczna, znacznie niższy koszt oraz ogólna dostępność do nadtlenu wodoru.

❖ **Procesy z zastosowaniem UV/H₂O₂/O₃**

Metoda ta jest połączeniem obu wyżej opisanych, zatem do roztworu wprowadzany jest zarówno ozon, jak i nadtlenek wodoru w obecności promieniowania UV. Mechanizm, na którym oparty jest proces jest identyczny jak w przypadku UV/O₃, z tym że tutaj występuje wyższe stężenie H₂O₂, co jest spowodowane dodatkowym wprowadzeniem go do roztworu.

❖ **Reakcja foto-Fentona**

Reakcja foto-Fentona jest jedną z modyfikacji macierzystej metody, różnica polega na wprowadzeniu dodatkowego czynnika jakim jest promieniowanie UV. Powoduje ono zwiększenie wydajności oraz szybkości zachodzenia reakcji, ponieważ stymuluje ono redukcję jonów Fe³⁺ do Fe²⁺, z jednoczesnym generowaniem rodników hydroksylowych, a także występuje fotoliza obecnego w roztworze nadtlenu wodoru. Różnica w mechanizmach reakcji Fentona oraz foto-Fentona została przedstawiona poniżej:

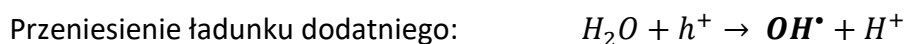


Wprowadzenie dodatkowych możliwych szlaków reakcji podnosi efektywność prowadzonego utleniania poprzez możliwość jednoczesnego prowadzenia reakcji chemicznych jak i fotochemicznych, wadą wprowadzonej modyfikacji jest zwiększenie kosztów procesu, poprzez konieczność stosowania sztucznych źródeł promieniowania UV.

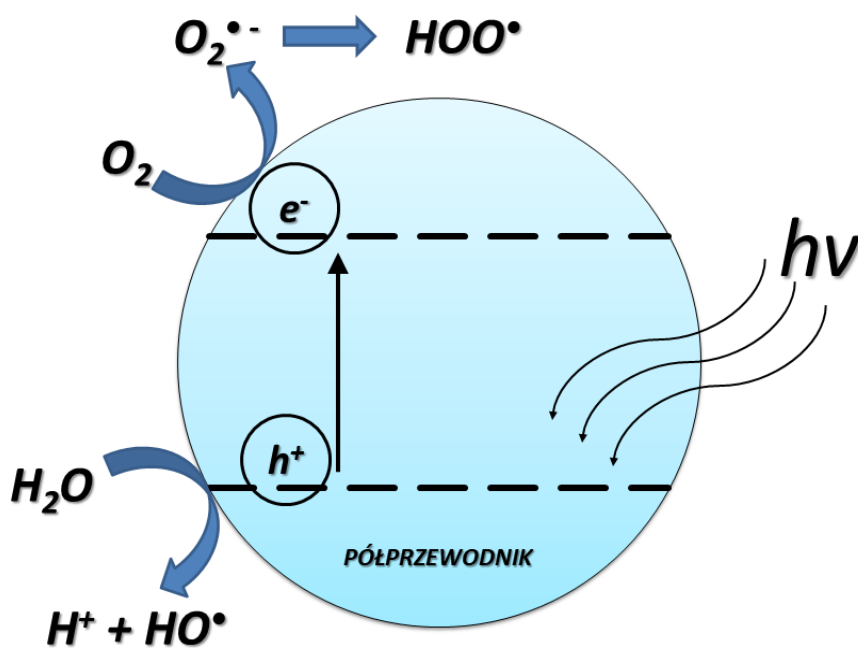
❖ Fotokatalityczna degradacja zanieczyszczeń

Intensywnie badaną oraz stosowaną w przemyśle gałęzią fotokatalizy jest degradacja zanieczyszczeń z fazy gazowej oraz wodnej. Znajduje ona zastosowanie w oczyszczaniu powietrza z lotnych związków organicznych, czy wód odpływowych lub ścieków z barwników, pochodnych fenolu lub farmaceutyków. Po odpowiednim czasie naświetlania w obu przypadkach zanieczyszczenia zostają rozłożone do dwutlenku węgla oraz wody, zatem produkty procesu są całkowicie nietoksyczne.

Proces fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń bez względu na fazę otoczenia zachodzi za pośrednictwem tego samego mechanizmu. Proces inicjowany jest pochłonięciem energii fotonu promieniowania przez półprzewodnik, a dokładniej przez elektron pasma walencyjnego. Skutkuje to wzbudzeniem elektronu do poziomu przewodnictwa – wyżej energetycznego, zatem wygenerowana zostaje para elektron-dziura. Następnie nośniki ładunku mogą zostać przeniesione na cząsteczki zewnętrzne jakimi są woda lub tlen, w wyniku czego wytworzone zostają wysoko reaktywne formy tlenu. Poniżej zostały przedstawione reakcje chemiczne, których dotyczy powyższy opis.



Powstałe rodniki hydroksylowe, tlenkowe oraz hydroksyperoksyłowe wykazują silne właściwości utleniające, co w reakcji ze związkiem organicznym obecnym w środowisku powoduje jego utlenienie, a ostatecznie całkowity rozpad do CO_2 oraz H_2O . Na Rysunku 2 przedstawiono powyżej opisany proces fotokatalitycznego generowania silnie utleniających i bardzo reaktywnych rodników za pośrednictwem, których degradowane są zanieczyszczenia organiczne w fazie wodnej oraz gazowej.



Rysunek 2. Mechanizm fotokatalitycznego generowania rodników z wody oraz tlenu, przy udziale promieniowania elektromagnetycznego oraz półprzewodnika

3. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z procesem Fentona oraz foto-Fentona, zbadanie podstawowej kinetyki degradacji oraz spektrofotometryczne oznaczenie oranżu metylowego jako przykładowego zanieczyszczenia.

4. WYKONANIE ĆWICZENIA

PROCES FENTONA

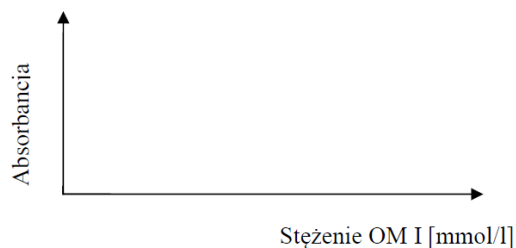
W zbiorniku należy przygotować 3,5 L roztworu oranżu metylowego (OM) o stężeniu 32 mg/L. Następnie za pomocą ok. 3 kropeł stężonego kwasu siarkowego należy doprowadzić mieszaninę do pH 3. Należy pobrać ok. 50 ml roztworu do osobnego naczynka (roztwór do sporządzenia krzywej wzorcowej).

Sporządzenie krzywej wzorcowej:

Do 5 „testtub” zawierających 0,5ml roztworu NaOH dodać odpowiednią ilość roztworu OM i wody destylowanej zgodnie z informacjami zamieszczonymi w Tabeli 1. Zmierzyć absorbancję uzyskanych roztworów przy długości fali 495 nm. Uzyskane wyniki zamieścić w tabeli i na wykresie.

Tabela 1. Przygotowanie roztworów do sporządzenia krzywej wzorcowej.

Nr próbki	0	1	2	3	4	5
Ilość NaOH	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml	0,5 ml
Ilość roztworu OM	0 ml	0,15ml	0,3ml	0,6ml	1,5ml	3 ml
Ilość wody	6 ml	5,85 ml	5,7 ml	5,4 ml	4,5 ml	3 ml
Otrzymane stężenie OM	0 mg/L	0,75 mg/L	1,5 mg/L	3,0 mg/L	6,1 mg/L	15,2 mg/L
Absorbancja						



Wykres 1. Zależność absorbancji od stężenia roztworu OM I.

- Roztwór OM należy przenieść do reaktora wyposażonego w mieszadło. Następnie należy włączyć mieszadła mechaniczne, tak aby łopata mieszadła nie wadziła o elementy płaszcza wodnego lampy ani o ściankę reaktora. Szybkość mieszania należy ustawić na 250 rpm.
- Do reaktora dodajemy kolejno, 1 ml roztworu żelaza ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 5g/100ml) oraz 0,2 ml nadtlenu wodoru. Od tego czasu liczymy czas trwania procesu.
- Próbki (po 3 ml) należy pobierać po czasie: 2 min, 5 min, 10 min, 15 min oraz 30 min od rozpoczęcia procesu za pomocą pipety automatycznej. Probki należy umieszczać we wcześniej przygotowanych probówkach Falcon z roztworem NaOH (0,5 ml) i wodą (3 ml). Zalkalizowanie środowiska powoduje zaprzestanie przebiegu reakcji.
- Mierzymy absorbancje pobranych próbek (495 nm), a stężenie OM obliczymy z równania krzywej wzorcowej. Wyniki przedstawiamy w formie Tabeli 2 oraz w postaci wykresu zależności stężenia OM do czasu trwania procesów.

Tabela z otrzymanymi wynikami oraz przeliczenia:

Tabela 2. Zmiany stężenia OM w czasie procesów

	CZAS PROWADZENIA PROCESU [min]	ABSORBANCJA [a.u.]	STĘŻENIE OM [mg/L]	Stożenie redukcji OM $(1-(C/C_0))*100$ [%]
PROCES FENTONA	0	-		0
	2			
	5			
	10			
	15			
	20			
	30	-		0
	40			
	50			
	60			

5. BIBLIOGRAFIA

1. Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A. & Rodriguez, J. J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *J. Hazard. Mater.* **143**, 128–134 (2007).
2. Pignatello, J. J., Oliveros, E. & MacKay, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* vol. 36 1–84 (2006).
3. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. & Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **53**, 51–59 (1999).
4. Barratt, P. A., Baumgartl, A., Hannay, N., Vetter, M. & Xiong, F. CHEMOX®: Advanced waste water treatment with the impinging zone reactor. in *Water Science and Technology* vol. 35 347–352 (1997).
5. Luck, F. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catal. Today* **27**, 195–202 (1996).
6. Sharma, A., Ahmad, J. & Flora, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research* vol. 167 223–233 (2018).
7. Kavitha, V. & Palanivelu, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere* **55**, 1235–1243 (2004).
8. Lucas, M. S. & Peres, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dye. Pigment.* **71**, 236–244 (2006).
9. Bigda, R.J. 1995. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91(12): 62-66.

- WZÓR sprawozdania -

Grupa

Data.....

.....

(Imię i Nazwisko)

DEGRADACJA ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM PROCESU FENTONA ORAZ FOTO-FENTONA

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Krzywa kalibracyjna z równaniem regresji liniowej oraz współczynnikiem R²:

Tabela z otrzymanymi wynikami oraz przeliczenia:

	CZAS PROWADZENIA PROCESU [min]	ABSORBANCJA [a.u.]	STĘŻENIE OM[mg/L]	Stopień redukcji OM (1-(C/C ₀))*100 [%]
PROCES FENTONA	0	-		
	2			
	5			
	10			
	15			
	30			
PROCES FOTO-FENTONA	0	-		
	2			
	5			
	10			
	15			
	30			

Wnioski: