

# Możliwość zastosowania reakcji Fentona w procesach kondycjonowania i stabilizacji osadów pochodzących z ośrodków intensywnej hodowli ryb

*Mirostław Krzemieniewski, Marcin Dębowski, Joanna Sikora  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

## 1. Wstęp

Kultury wodne postrzegane są często jako produkcja czysta i ekologiczna. Szybkie tempo ich rozwoju sprawiło jednak, że poglądy takie są nieadekwatne do obecnej sytuacji. Intensywne akwakultury, generują duże ilości substancji organicznych i biogennych, które odprowadzane są bezpośrednio do akwenów, przy których są zlokalizowane [1]. W wodach tych zanieczyszczenia ulegają degradacji, naruszając bilans tlenowy oraz negatywnie modyfikują inne czynniki charakterystyczne dla naturalnych ekosystemów wodnych.

Ilość zanieczyszczeń wprowadzanych do wód naturalnych oraz skala zmian, jakim podlegają akweny zależy głównie od wielkości produkcji, ilości i jakości podawanej paszy oraz stosowanych systemów oczyszczania [2, 3]. Ocenia się, że w gospodarstwach łososiowych, wyprodukowanie 1 tony ryb, generuje około 1 kg suchej masy osadów [4]. Inni szacują, że od każdego wyprodukowanego kilograma ryby powstaje około 303÷383 g suchej masy osadów [5]. Masa oraz jakość powstających zawiesin jest ściśle związana z rodzajem karmy wykorzystywanej podczas produkcji ryb. Zastosowanie pasz paletyzowanych generuje około 173 kg do 212 kg suchej masy osadów przypadających na 1 tonę wyprodukowanej biomasy ryb. Natomiast zastosowanie pasz ekstrudowanych pozwala zmniejszyć ilość osadów do około 87 kg suchej masy/1 tonę ryb [6]. Ze względu na skład, charakterystykę oraz ładunek zanieczyszczeń zanieczyszczenia stałe gromadzące się na dnie basenów tuczeniowych są określane jako gnojowica rybia [7].

Z ekologicznego punktu widzenia najbardziej uzasadnionym kierunkiem zagospodarowania osadów jest ich recykling i powtórne wykorzystanie. W większości przypadków ich charakterystyka i skład umożliwiają wprowadzenie tego odpadu do gleby z pozytywnym skutkiem dla tego środowiska. Należy jednak zapewnić warunki określone w normach prawnych dotyczące stopnia uwodnienia, zawartości substancji organicznych, uciążliwości dla środowiska, zawartości metali ciężkich czy organizmów chorobotwórczych. Stan obecny wymaga wdrożenia nowych technologii, pozwalających na kształtowanie i ograniczenie, negatywnych z punktu widzenia ochrony środowiska, wskaźników fizyko – chemicznych i mikrobiologicznych. Dodatkową przesłanką skłaniającą do podjęcia badań nad unieszkodliwianiem osadów z pstragowych gospodarstw rybackich jest konieczność przestrzegania przepisów Wspólnoty Europejskiej w tym zakresie [8]. Również międzynarodowe programy realizowane w ramach Konwencji Helsińskiej, zobowiązały nasz kraj do ograniczenia ilości odpływających zanieczyszczeń z gospodarstw rybackich [9].

Alternatywą, dla obecnie stosowanych metod, mogą stać się nowatorskie techniki, wykorzystywane z powodzeniem w technologii oczyszczania wody, ścieków oraz stabilizacji osadów ściekowych. Zaliczyć tu można wydajne metody chemiczne, oparte głównie na intensywnym utlenianiu zanieczyszczeń. Jedną z metod pogłębionego utleniania jest tzw. reakcja Fentona zachodząca przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru i jonów żelaza, jako katalizatora procesu. Mechanizm reakcji prowadzi do katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru w obecności jonów  $Fe^{2+}$  lub  $Fe^{3+}$ , w wyniku którego generowane są reaktywne rodniki hydroksylowe  $OH^{\bullet}$  o bardzo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V [10].

Celem eksperymentu było określenie możliwości zastosowania techniki pogłębionego utleniania z wykorzystaniem odczynnika Fentona w procesie stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z intensywnej hodowli pstrąga tęczowego.

## 2. Metodyka badań

Do badań wykorzystano osady pochodzące z ośrodka intensywnej hodowli pstrąga tęczowego w Rusi k. Olsztyna. Obiekt ten zasilany jest wodą z rzeki Łyna w ilości około 121000 m<sup>3</sup>/d. Gospodarstwo użytkuje 15 basenów tuczeniowych o łącznej powierzchni 3360 m<sup>2</sup>, zbudowanych z koryt przepływowych oraz wydzielonej części osadowej. Wydzielone osady odprowadzane są do odstojnika, spełniającej funkcje magazynujące. Materiał wykorzystywany w eksperymencie pobierano każdorazowo z osadowej części basenów tuczeniowych. Parametry fizyczno-chemiczne testowanego osadu przedstawia tabela 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka osadów wykorzystywanych w doświadczeniu  
**Table 1.** Characteristics of the sludge used in the experiment

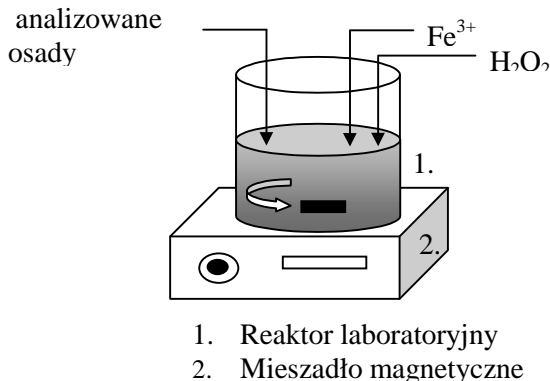
Parametr	Jednostka	Wartość min.	Wartość max.	Średnia
CSK (czas ssania kapilarnego)	[s]	320	530	425
Sucha masa	[g/dm <sup>3</sup> ]	35,73	54,85	43,02
Substancje mineralne	[g/dm <sup>3</sup> ]	15,81	26,96	21,38
Substancje lotne	[g/dm <sup>3</sup> ]	19,92	27,89	23,90
ChZT filtratu (Cr)	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	432,9	508,5	470,7
Odczyn	[pH]	5,84	6,06	5,95

Doświadczenie przebiegało w skali laboratoryjnej, w temperaturze otoczenia, mieszczącej się w zakresie od 20°C do 25°C. Przeprowadzono je w czterech seriach badawczych różniących się od siebie dawkami wykorzystywanych reagentów chemicznych (tabela 2). Testowane w trakcie eksperymentu ilości jonów Fe<sup>3+</sup> oraz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zostały określone na podstawie danych literaturowych oraz doświadczeń własnych autorów [12, 13]. Źródłem jonów żelaza (III) był 40% roztwór Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, nadtlenek wodoru wprowadzono do układu technologicznego w postaci 30% roztworu perhydrołu.

**Tabela 2.** Dawki reagentów chemicznych wykorzystywanych w badaniach  
**Table 2.** Doses of the reacting substances applied in the experiment

SERIA	REAGENT CHEMICZNY	
	Fe <sup>3+</sup> [g/dm <sup>3</sup> ]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [g/dm <sup>3</sup> ]
I	0,50	2,00
II	0,75	3,00
III	1,00	4,00
IV	2,00	8,00

Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu modelowych reaktorów laboratoryjnych o objętości czynnej 1,0 dm<sup>3</sup> wyposażonych w mieszadła magnetyczne (rysunek 1). Testowane osady ściekowe wprowadzano do reaktora w ilości 0,5 dm<sup>3</sup>, na początku cyklu doświadczalnego, a następnie dozowano reagenty chemiczne. Jako pierwsze do masy osadowej wprowadzano założone dawki żelaza, a następnie po 10 minutach nadtlenek wodoru w stałym stosunku wagowym żelaza do nadtlenku wodoru wynoszącym 1:4. Przez pierwsze 30 minut trwania eksperymentu osady ściekowe mieszano z wydajnością 200 obrotów/min. przy wykorzystaniu mieszadeł magnetycznych, w celu równomiernego rozprowadzenia wykorzystanych reagentów chemicznych, a następnie pozostawiano nieruchomo do przereagowania na okres 24 h. Tak dobrany czas reakcji mierzał do zapewnienia całkowitego wykorzystania odczynnika Fentona.



**Rys. 1.** Schemat stanowiska badawczego wykorzystywanego w eksperymencie  
**Fig 1.** Diagram of the experimental stand used in the experiment

W celu określenia wpływu reakcji pogłębionego utleniania na procesy stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z intensywnej hodowli pstrąga tęczowego w trakcie eksperymentu kontrolowano stężenie substancji organicznych w odcieku określonych wskaźnikiem ChZT (metoda dwuchromianowa), koncentrację suchej masy, zawartość frakcji organicznej i mineralnej osadu, czas ssania kapilarnego oraz odczyn. Jakość osadów poddanych chemicznej obróbce odnoszono do parametrów osadów surowych, do których nie wprowadzano żadnych środków stabilizujących i kondycjonujących.

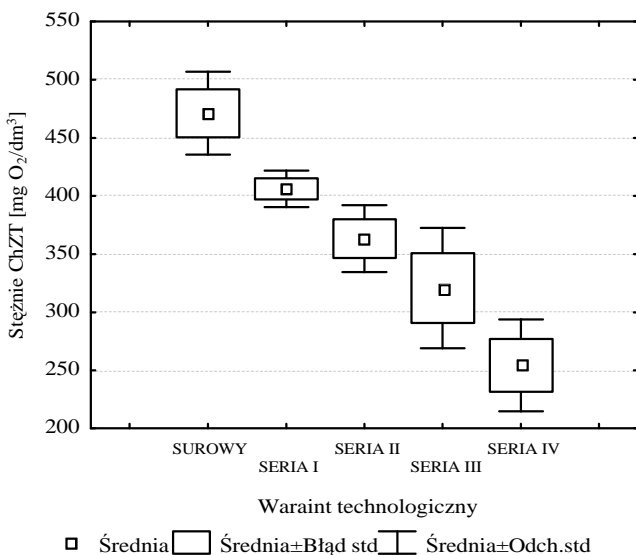
Analizę statystyczną uzyskanych wyników przeprowadzono z zastosowaniem jednoczynnikowej analizy wariancji, przy założonym poziomie istotności ( $p < 0,05$ ). Normalność rozkładu została potwierdzona testem Szapiro-Wilka, natomiast hipotezę o jednorodności wariancji w grupach weryfikowano na podstawie testu Leveney'a. Badania różnic między średnimi z poszczególnych grup przeprowadzono stosując test RIR (rozsądnych istotnych różnic).

### 3. Omówienie wyników

W trakcie eksperymentu kontrolowano przebieg zmian stężenia związków organicznych wyrażonych jako ChZT w odcieku po filtracji próżniowej osadu. Wartość tego wskaźnika zanieczyszczeń w filtracie pozyskiwanym z osadu surowego przed wprowadzeniem reagentów chemicznych, wynosiła średnio  $470,7 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  (rysunek 2).

Istotnie statystycznie ( $p < 0,05$ ) zmiany wartości ChZT w odcieku zależały bezpośrednio od wykorzystywanych w eksperymencie ilości reagentów che-

micznych. Stwierdzono, iż skuteczność usunięcia substancji węglowych rośnie wraz z kolejnymi, testowanymi w doświadczeniu dawkami układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Zastosowanie  $0,50 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $2,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  pozwoliło na uzyskanie 13,6% sprawności zmniejszenia ChZT. W tej serii eksperymentu na koniec cyklu zanotowano  $406,0 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  (rysunek 2). Po wprowadzeniu do masy stabilizowanych osadów kolejnej dawki odczynnika Fentona uzyskana wartość ChZT wyniosła  $363,2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , co stanowiło 22,9% skuteczności. Najwyższy efekt technologiczny zanotowano w serii czwartej, w której do reaktorów dozowano  $2,00 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $8,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ . W tej części eksperymentu ChZT po 24 h zatrzymania w układzie wynosiło  $254,4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ , a sprawność 45,95% (rysunek 2).

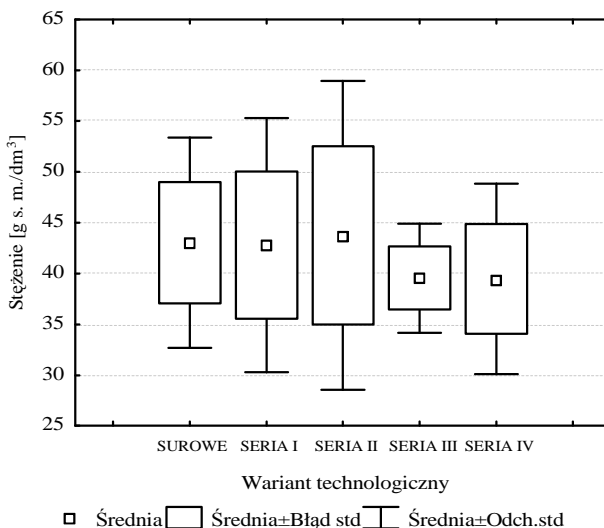


**Rys. 2.** Zmiany stężenia ChZT w filtracie po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

**Fig. 2.** Changes of COD concentration in the effluent after 24 h sludge retention in the technological system

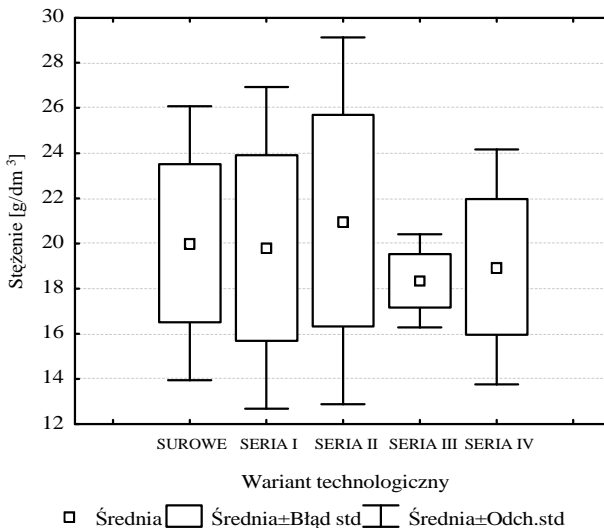
Przez cały okres trwania doświadczenia analizowano stężenie suchej masy zawartej w osadzie ściekowym przefermentowanym oraz jej poszczególnych frakcji, pozostałości mineralnej oraz substancji lotnych. Miało to na celu stwierdzenie, w jakim stopniu zastosowana technologia pogłębionego utleniania modyfikowała będzie wartości tych parametrów oraz czy bezpośrednio wpłynie na zmianę stosunku formy mineralnej do substancji lotnych w suchej masie osadu.

Stężenie suchej masy w testowanym osadzie ściekowym pochodzącym z produkcji rybackiej wynosiło średnio  $43,020 \text{ g s.m.o./dm}^3$ , substancji mineralnych  $20,010 \text{ g/dm}^3$  oraz substancji lotnych  $23,010 \text{ g/dm}^3$  (rysunki 3÷5). We wszystkich przypadkach substancje lotne stanowiły ponad 50% suchej masy wykorzystywanego w badaniach osadu. Należy stwierdzić, iż analiza statystyczna uzyskanych wyników nie pozwala stwierdzić, że stosowana technika pogłębionego utleniania modyfikuje skład suchej masy osadu przefermentowanego. W żadnym z testowanych wariantów technologicznych nie stwierdzono istotnych ( $p < 0,05$ ) zmian poszczególnych frakcji suchej masy osadu. W serii pierwszej, gdy do układu technologicznego wprowadzono  $0,50 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $2,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  zanotowane stężenie suchej masy wynosiło  $42,790 \text{ g s. m. o./dm}^3$ , substancji mineralnych  $19,800 \text{ g/dm}^3$ , a substancji lotnych  $22,980 \text{ g/dm}^3$  (rysunki 3÷5). Analogiczne wartości tych parametrów uzyskano w serii czwartej, w której do masy osadowej dozowano najwyższe, testowane w eksperymencie dawki reagentów chemicznych. Sucha masa charakteryzowała się koncentracją  $39,470 \text{ g s. m. o./dm}^3$ , substancje mineralne  $18,970 \text{ g/dm}^3$ , substancje lotne  $20,500 \text{ g/dm}^3$ . Analiza statystyczna uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, iż w żadnym z testowanych wariantów technologicznych nie uzyskano istotnych zmian w składzie suchej masy osadów pochodzących z gospodarstwa rybackiego (rysunki 3÷5).



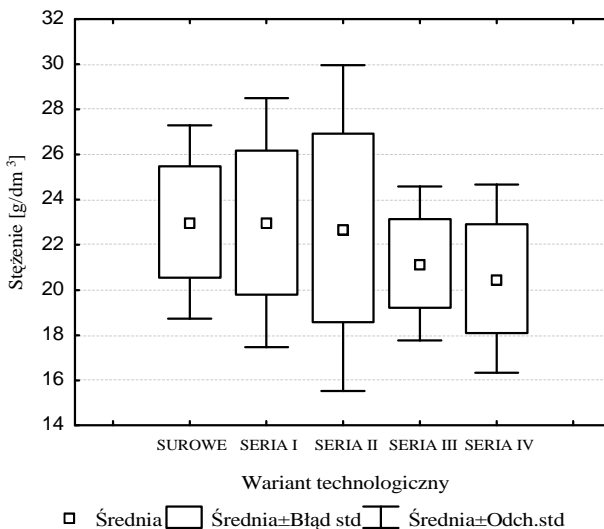
**Rys. 3.** Zmiany stężenia suchej masy po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

**Fig. 3.** Changes of dry mass concentration after 24 h sludge retention in the technological system



**Rys. 4.** Zmiany stężenia substancji mineralnych po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

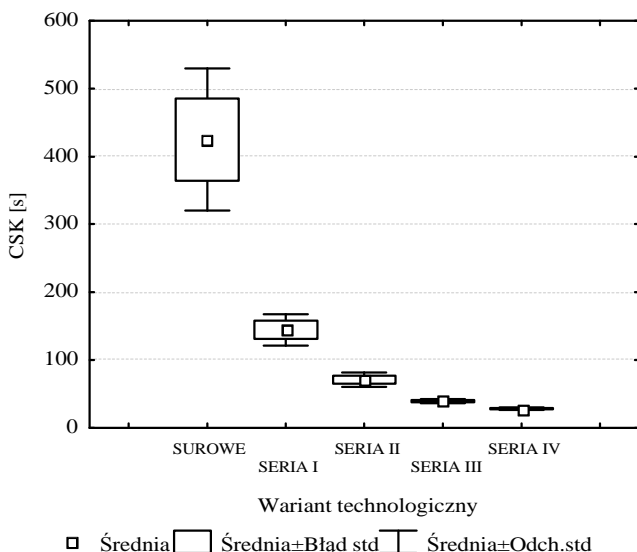
**Fig. 4.** Changes of mineral substances concentration after 24 h sludge retention in the technological system



**Rys. 5.** Zmiany stężenia substancji lotnych po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

**Fig. 5.** Changes of volatile substances concentration after 24 h sludge retention in the technological system

Podatność analizowanych osadów na procesy odwadniania określano na podstawie czasu ssania kapilarnego (CSK). Średnia wartość CSK osadu, do którego nie wprowadzono żadnych środków kondycjonujących wynosiła 425 s. (rysunek 6). Stwierdzono, iż istotnie statystycznie ( $p < 0,05$ ) ograniczanie tego parametru technologicznego związane było z dawkami układu utleniającego  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Wprowadzenie do masy osadowej  $0,25 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $2,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  pozwoliło na ograniczenia CSK o 66,1% i uzyskanie na koniec cyklu technologicznego wartość wynoszącą 144 s. (rysunek 6). Zastosowanie kolejnej, testowanej w eksperymencie dawki reagentów chemicznych, pozwoliło na uzyskanie znacznie wydajniejszych efektów procesu kondycjonowania. W tej serii doświadczenia po 24 h zatrzymania osadu w układzie zanotowano 83,3% sprawność ograniczenia CSK. Uzyskana wartość tego parametru wynosiła 71 s. Kolejne wykorzystywane w badaniach dawki odczynnika Fentona powodowały już mniej wyraźne, choć istotnie statystycznie ( $p < 0,05$ ) zmiany czasu ssania kapilarnego. Wykorzystanie w procesie kondycjonowania  $2,00 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$  oraz  $8,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  doprowadziło do uzyskania 93,7% ograniczenia CSK na koniec cyklu badawczego.

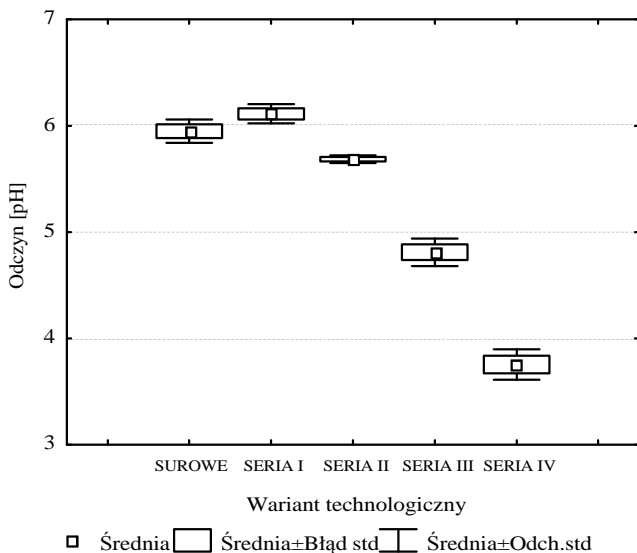


**Rys. 6.** Zmiany czasu ssania kapilarnego (CSK) po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym

**Fig. 6.** Changes of capillary suction time (CST) after 24 h sludge retention in the technological system



Podczas trwania eksperymentu kontrolowano również przebieg zmian odczynu osadów ściekowych pochodzących z hodowli pstrąga tęczowego. Jedynie przy zastosowaniu najniższej dawki odczynnika Fentona nie stwierdzono statystycznie istotnych zmian tego parametru (rysunek 7). W pozostałych seriach doświadczenia wartość odczynu spadała wraz z wprowadzaniem do układu kolejnych dawek reagentów chemicznych. Uzyskane wartości odczynu mieściły się w zakresie od pH 5,69 do pH 3,75 na koniec cyklu technologicznego (rysunek 7).



**Rys. 7.** Zmiany odczynu po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym  
**Fig. 7.** Changes of reaction after 24 h sludge retention in the technological system

#### 4. Dyskusja

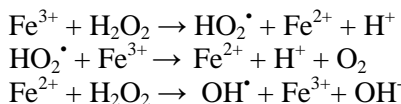
Celem eksperymentu było określenie możliwości zastosowania techniki pogłębionego utleniania z wykorzystaniem odczynnika Fenrona w procesie stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z intensywnej hodowli pstrąga tęczowego. W literaturze fachowej opisującej wpływ intensywnej produkcji ryb na zanieczyszczenie wód, mało jest informacji na temat charakterystyki zawieszin zbierających się w osadowej części basenów tuczeniowych. Podkreśla się natomiast, iż ichtiofauna generuje więcej zanieczyszczeń niż inne zwierzęta hodowlane [14].

Wydaje się, iż najwłaściwszą formą wyrażania ilości powstających osadów jest ich stosunek do ilości wprowadzanej paszy. Wprowadzana z pożywieniem materia organiczna jest przyswajana przez ryby jedynie w 21÷23%. Pozostała ilość węgla ogólnego odprowadzana jest do środowiska w formie rozpuszczonej lub w postaci zawiesiny. Mimo, rozbieżności w ocenie proporcji pomiędzy ilością węgla organicznego gromadzącego się w osadzie a ilością pozostającą w formie rozpuszczonej są znaczne, to jednoznacznie można stwierdzić, iż podstawowym elementem wpływającym na ilość powstających osadów jest technika żywienia i rodzaj stosowanej paszy. Ocenia się, iż w basenach tuczeniowych do osadów może trafić od 25% do 66% węgla organicznego [2]. Natomiast w osadach pod sadzami zawartość węgla organicznego pochodzącego od ryb hodowlanych szacowana jest na 75% [15].

Ze względu intensywny rozwój akwakultury istnieje uzasadniona potrzeba poszukiwania metod przeróbki i ostatecznego unieszkodliwienia generowanych w hodowli osadów. Wydaje się, iż stosowana technika powinna zapewnić degradację zanieczyszczeń organicznych, poprawienie parametrów higienicznych osadów, poprawienie podatności na odwadnianie, usunięcie odorów, redukcję substancji biogenych w odcieku, wyeliminowanie lub ograniczenie toksyczności.

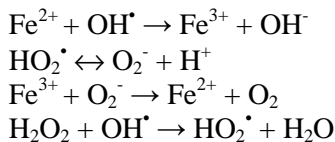
Uzasadnione wydaje się, zatem podjęcie prób z wykorzystaniem odczynnika Fentona, jako techniki stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z produkcji rybackiej. Dane literaturowe potwierdzają przydatność stosowania procesów pogłębionego utleniania, w tym również reakcji Fentona, oraz reaktywnych form rodnikowych do intensywnej redukcji związków organicznych, rozkładu substancji toksycznych, usuwania zapachu, barwy oraz higienizacji [16]. Najczęściej zjawiska przebiegające podczas reakcji generujących reaktywne formy tlenowe wykorzystywane są jako samodzielne systemy powodujące wydajne oczyszczanie wody i ścieków, lub jako część zintegrowanych technologii prowadzących do uzyskania wydajnego efektu końcowego [11, 17]. Stwierdzono, iż zastosowanie metod utleniania chemicznego może być też zasadne w przypadku wspomagania procesów przeróbki osadów ściekowych [12, 18, 19].

W prezentowanym eksperymencie w celu generowania wolnych rodników hydroksylowych do masy osadowej jony żelaza  $Fe^{3+}$  oraz  $H_2O_2$ . W tym przypadku mamy do czynienia z reakcjami chemicznymi przebiegającymi dwustopniowo lub trzystopniowo [20, 21]. Jako pierwsza zachodzi powolna reakcja pomiędzy jonami  $Fe^{3+}$  i  $H_2O_2$ , a dopiero następnie typowa reakcja Fentona pomiędzy wytworzonymi jonami żelazowymi i  $H_2O_2$ .



Na ogół tempo reakcji z udziałem jonów  $\text{Fe}^{3+}$  jest znacznie niższe, w stosunku do klasycznej reakcji Fentona ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), chociaż brak w tej kwestii pełnej zgodności wśród badaczy [12, 22]. Z pewnością jednak w przypadku stosowania jonów  $\text{Fe}^{3+}$  szybkość reakcji limitowana jest prędkością powstawania jonów  $\text{Fe}^{2+}$ . Zastosowanie układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  podyktowane zostało faktem, iż żelazo (III) charakteryzuje się lepszymi właściwościami koagulacyjnymi. Ma to bezpośrednie przełożenie na technologiczną efektywność kondycjonowania osadów, a co za tym idzie wydajne poprawienie podatności na odwadnianie.

Oczywiście na efektywność przebiegu reakcji Fentona ma również wpływ wiele innych czynników związanych głównie ze środowiskiem reakcji. Stwierdzono, iż do efektywnego przebiegu reakcji Fentona wymagany jest kwaśny odczyn środowiska [19]. Najczęściej przyjmuje się, iż optymalny zakres odczynu mieści się w przedziale od pH 3,0 do pH 6,0. Przypuszcza się, że przy wyższych odczynach może zachodzić szybki rozkład nadtlenu wodoru prawdopodobnie na kłaczkach powstałego wodorotlenku żelazawego, w wyniku czego nie może wytworzyć się odpowiednia ilość rodników hydroksylowych. Natomiast poniżej pH 3,0 w środowisku reakcji pozostaje nadmiar uwodnionych jonów żelazowych, które nie tylko powodują szybki rozkład  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ale również przyspieszają reakcje prowadzące do ograniczania ilości rodników hydroksylowych biorących udział w utlenianiu substratów [18]:



W prezentowanych badaniach dotyczących przeróbki osadów rybackich metodą pogłębionego utleniania z zastosowaniem odczynnika Fentona zrezygnowano z korekty odczynu środowiska reakcji przed wprowadzeniem reagentów chemicznych. Decyzja związana z przeprowadzeniem reakcji pogłębionego utleniania przy pH charakterystycznym dla testowanych osadów podyktowana została głównie względami wdrożeniowo-technologicznymi oraz ekonomicznymi. Na podstawie dostępnej literatury można było przypuszczać, iż przeprowadzenie reakcji pogłębionego utleniania w środowisku o odczynie reakcji nie mieszczącym się w zakresie optymalnym może ograniczyć uzyskanie wydajnych efektów technologicznych. Natomiast zmniejszanie wartości odczynu przerabianych osa-

dów ściekowych poprzez dozowanie kwasów, a następnie ich neutralizacja do pH obojętnego pociągnęłaby za sobą znaczne podwyższenie kosztów eksploatacyjnych i doprowadziła do skomplikowania procesu technologicznego.

Innym czynnikiem decydującym o zaniechaniu zakwaszania masy testowanych osadów był fakt, iż odczyn osadów w stronę wartości optymalnych dla przebiegu reakcji rodnikowania korygowany był poprzez wprowadzenie do masy osadowej katalizatorów procesu w formie soli żelaza, szczególnie  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ . Stopień obniżenia odczynu masy osadowej rósł proporcjonalnie do dozowanych porcji soli żelaza. Spadek wartości odczynu zachodził głównie w wyniku tworzonych w pierwszej i drugiej fazie rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  jonów  $\text{H}^+$ . Tworzone w dalszej części jony  $\text{OH}^-$  prowadziły do powstania wodorotlenku żelaza (III), który brał udział w procesie koagulacji i był strącany do osadu w formie nierozpuszczalnej, nie wpływał więc bezpośrednio na wzrost wartości tego parametru w osadzie i cieczy nadosadowej.

Optymalny zakres odczynu może jednak w niektórych przypadkach przyjmować szerokie wartości brzegowe np.: pH 2,0÷4,0, a nawet pH 5,0÷7,0 [23, 24]. W niektórych przypadkach efektywność reakcji Fentona jest taka sama w dość dużym przedziale pH. Zależność taką zaobserwowano w technice wykorzystującej układ pogłębionego utleniania do odbarwiania kilku rodzajów syntetycznych barwników. Niezmienną szybkość reakcji oraz wydajne efekty końcowe stwierdzono w szerokim zakresie odczynu środowiska reakcji mieszczącym się w granicach od pH 3,0 do pH 9,0 [25].

Czynnikiem znacznie istotniejszym z punktu widzenia sprawnego i wydajnego przebiegu reakcji Fentona są dawki stosowanych reagentów chemicznych. Powszechnie twierdzi się, iż wzrost dawki nadtlenu wodoru powoduje zwiększenie efektów procesu utleniania zanieczyszczeń [26, 27]. Wymagane dawki tego utleniacza mieszczą się w szerokich granicach i są bezpośrednio zależne od rodzaju zanieczyszczeń oraz zakładanego stopnia ich redukcji. Przykładowo dla rozkładu toluenu, p-toluenu, aniliny i p-nitrofenolu należało zużyć od 1,9 do 2,3 mola  $\text{H}_2\text{O}_2$  na 1 mol rozłożonych związków aromatycznych. Natomiast dla utlenienia fenoli optymalny stosunek  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ /fonolu wynosił 3 : 1 : 1 [28].

W eksperymencie wykorzystującym reakcję pogłębionego utleniania stosowane dawki nadtlenu wodoru zawierały się w granicach 1,0÷8,0 g  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  analizowanych osadów ściekowych. Testowane dawki utleniacza zostały ustalone na podstawie danych literaturowych dotyczących oczyszczania ścieków oraz podyktowane względami ekonomicznymi. Stwierdzono, iż zastosowanie wyższych porcji nadtlenu wodoru prowadziłoby do nieuzasadnionych, wysokich kosztów eksploatacyjnych, niewspółmiernych w stosunku do uzyskiwanych końcowych efektów technologicznych oraz w odniesieniu do innych systemów przeróbki osadów ściekowych.

Mimo wydajnego zmniejszenia wartości ChZT w filtracji testowanych osadów ściekowych, w żadnym z wariantów technologicznych nie stwierdzono widocznej degradacji substancji lotnych zawartych w suchej masie osadu. Można przypuszczać, iż zjawisko to było spowodowane faktem, iż wolne rodniki generowane podczas reakcji Fentona jako formy bardzo reaktywne w pierwszej kolejności powodowały utlenienie organicznych substancji rozpuszczonych w cieczy nadosadowej. Substrat ten występował w środowisku w wysokim stężeniu i prawdopodobnie stanowił podstawę utlenianych związków organicznych podczas reakcji pogłębionego utleniania. Poza tym istotne ograniczenie substancji lotnych w suchej masie analizowanych osadów musiałyby się wiązać ze zniszczeniem struktur komórkowych osadów biologicznych.

Zaobserwowane zależności potwierdzają również inne badania dotyczące wpływu reakcji pogłębionego utleniania na stosunek poszczególnych frakcji suchej masy osadu ściekowego. Badania dotyczące stabilizacji osadów ściekowych odczynnikiem Fentona, gdzie katalizatorem procesu był  $\text{FeCl}_3$  pozwoliły na uzyskanie po 24 h zatrzymania w układzie technologicznym, wartości substancji lotnych mieszczące się w granicach od  $12,988 \text{ g/dm}^3$  do  $12,142 \text{ g/dm}^3$  w zależności od stosowanej dawki reagentów, w stosunku do stężenia początkowego  $15,228 \text{ g/dm}^3$ . Nawet wprowadzenie dodatkowego katalizatora procesu rodnikowania nie przyniosło wydajnych, końcowych efektów technologicznych [12].

Odmienne obserwacje, dotyczące przemian substancji organicznych w suchej masie osadu stwierdzono w przypadku, gdy reakcje pogłębionego utleniania kojarzono z typową stabilizacją tlenową wykorzystującą sprężone powietrze [Barbusiński 2004]. W tej kombinowanej technologii przeróbki osadów ściekowych czas zatrzymania osadów ściekowych w reaktorach był jednak stosunkowo długi i wynosił 20 dni. Reagenty chemiczne dozowano do układu przez pierwsze osiem dni trwania doświadczenia, w ilości  $2,5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  oraz  $0,6 \text{ g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ , co w sumie dało  $20 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$  oraz  $5,0 \text{ g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ . Na koniec cyklu badawczego w reaktorze, do którego wprowadzono sprężone powietrze oraz  $\text{H}_2\text{O}_2$  uzyskano 58,2% redukcję substancji lotnych, natomiast w reaktorze  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  stwierdzono 80,6% stopień usunięcia tej frakcji suchej masy badanego osadu ściekowego [18].

Prawdopodobnie zastosowanie dłuższego czasu zatrzymania w reaktorach oraz wprowadzenie do masy osadowej znacznie wyższych dawek reagentów chemicznych pozwoliłoby również na uzyskanie znacznie lepszych rezultatów w doświadczeniu dotyczącym czterech typów osadów o odmiennej charakterystyce. Autorzy uznali jednak, iż znaczne podwyższanie kosztów eksploatacyjnych, bezpośrednio łączące się z wykorzystywaniem znacznych ilości reagentów chemicznych zdyskwalifikuje proponowaną technologię jako metodę kosztowną i nie uzasadnioną ekonomicznie. Prowadzone wówczas doświadczenia

przyniosłyby jedynie efekt poznawczy, nie dawałyby jednak szans na zastosowanie proponowanej technologii w praktyce.

W trakcie doświadczenia kontrolowano czas ssania kapilarnego. Wykorzystanie w procesach kondycjonowania odczynnika Fentona powodowało wydajne poprawienie tego parametrów technologicznego osadu. Dane literaturowe donoszą o możliwości stosowania odczynnika Fentona w procesach kondycjonowania osadów ściekowych. W doświadczeniu wykorzystano dwa układy pogłębionego utleniania  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  oraz  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Reagenty chemiczne dozowano do układu w ilościach 6,0 g  $\text{Fe}/\text{dm}^3$  oraz 3,0 g  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ . Eksperymenty przebiegały w zakresie odczynu od pH 2,5 do pH 7,0. Stwierdzono, iż opór właściwy filtracji wyraźnie ograniczany był w całym zakresie pH w przypadku wykorzystania klasycznej reakcji Fentona. Gdy do masy osadowej dozowano układ  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  procent redukcji tego parametru wyraźnie spadł, gdy odczyn środowiska reakcji wzrósł do pH 5,5. Zanotowano, iż podczas całego doświadczenia klasyczna reakcja Fentona była skuteczniejszym systemem kondycjonującym. Przejawiało się to zarówno w przypadku procentowej redukcji oporu właściwego filtracji, jak i końcowego uwodnienia placka osadu [19].

W stosunku do ilości metod i technologii opisujących wykorzystanie nadtlenu wodoru oraz reakcji Fentona do oczyszczania ścieków o różnej charakterystyce niewiele miejsca w literaturze światowej poświęcono zastosowaniu tej techniki w procesach stabilizacji i kondycjonowania osadów pochodzących z produkcji rybackiej. Być może fakt ten spowodowany jest względami ekonomicznymi oraz istniejącymi już obecnie wydajnymi technikami przeróbki tego typu osadów. Z pewnością na ograniczenie możliwości skutecznego wykorzystania reakcji pogłębionego utleniania mają wpływ parametry fizyko-chemiczne oraz charakterystyka osadów. Ich właściwości w dużym stopniu ograniczają zastosowanie wielu katalizatorów wspomagających wydajne efekty reakcji rodnikowania, jak na przykład promieniowanie UV.

Wydaje się, iż potencjalne możliwości wykorzystania odczynnika Fentona predestynują ten sposób przeróbki jako jedną ze skutecznych, alternatywnych metod unieszkodliwiania i dezaktywacji tego odpadu [12, 19]. Twierdzenie to związane jest z faktem, iż w celu zainicjowania reakcji rodnikowania do układu należy wprowadzić sole żelaza oraz nadtlenek wodoru. Ta kombinacja odczynników chemicznych zapewnia nie tylko stabilizację przerabianych osadów ściekowych, lecz również, dzięki procesom koagulacji, poprawić ich podatność na procesy odwadniania, co w jest niezmiernie istotnym elementem w skutecznej dezaktywacji tego ubocznego produktu gospodarstw rybackich.

## 5. Wnioski

Zastosowanie procesu pogłębionego utleniania z wykorzystaniem reakcji Fentona pozwoliło na wydajne usunięcie substancji węglowych z odcieku oraz poprawienie podatności osadów ściekowych na odwadnianie. Sprawność obniżenia wartości ChZT w filtracji rosła wraz z kolejnymi testowanymi w eksperymencie dawkami reagentów chemicznych, a w wariancie najskuteczniejszym wynosiła ona 45,95%.

Podobne zależności stwierdzono w przypadku CSK, którego wartość uzależniona była bezpośrednio od wielkości dawek odczynnika Fentona. Czas ssania kapilarnego kondycjonowanego osadu był w zakresie od 144 s. do 27 s., natomiast dla osadów niekondycjonowanych wynosił 425 s.

Nie stwierdzono natomiast wpływu techniki pogłębionego utleniania na zmiany koncentracji, substancji lotnych i pozostałości mineralnej w suchej masie osadu. Wartości tych parametrów pozostawały na niezmiennym poziomie, niezależnie od stosowanego wariantu eksperymentalnego.

## Literatura

1. **Rynkiewicz M.:** *Proces kondycjonowania i odwadniania osadów powstających w ośrodkach intensywnej hodowli ryb.* Rozprawa doktorska, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, 2001.
2. **Ackefors H., Enell M.:** *The release of nutrients and organic matter from aquaculture systems in Nordic countries.* J. Appl. Ichthyol., 10, 225÷241, 1994.
3. **Cripps S. J., Bergheim A.:** *Solids management and removal for intensive land-based aquaculture production systems.* Aquaculture Engineering, 22, 33÷56, 2000.
4. **Kristiansen R., Cripps S. J.:** *Treatment of fish farm wastewater using sand filtration.* J. Environ. Qual., 25, 545÷551, 1996.
5. **Nijhof M.:** *Theoretical effects of feed composition, feed conversion and feed spillage on waste discharge in fish culture.* J. Appl. Ichthyol., 10, 274÷283, 1994.
6. **Seymour E. A., Bergheim A.:** *Towards a reduction of pollution from intensive aquaculture with reference to the farming of salmonids in Norway.*, Aquacultural Engineering, 10, 73÷88, 1991.
7. **Koc J., Mazur T., Tucholski S.:** *Wstępne badania nad zawartością składników nawozowych w gnojowicy z sadzowego chowu pstrąga tęczowego oraz jej wpływem na plon roślin.*, Zesz. Nauk. ART Olsztyn, 20, 137-145, 1977.
8. *Directive 1986/31/EEC – Council Directive 86/278/EEC on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture.* Official Journal of the European Communities 1986, L181, p. 6, (4. 7. 1986).
9. Helsinki Commission, Baltic Marine Environment Protection Commission TC 9/98, 12/2, Annex 7.
10. **Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez - Bendito D.:** *Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent.*, Wat. Res., 31, 8, 1985÷1995, 1997.

11. **Barbusiński K., Filipek K.:** *Aerobic sludge digestion in the presence of chemical oxidizing agents Part II. Fenton's reagent.*, Pol. J. Environ. Stud., 9, 3, 145÷149, 2000.
12. **Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J.:** *Effect of sludge conditioning by chemical methods with magnetic field application.*, Pol. J. Environ. Stud., 12 (5), 595÷605, 2003.
13. **Dębowski M., Krzemieniewski M., Płodzień T.:** *Możliwości zastosowania reakcji Fentona w procesach przeróbki osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków przemysłu mleczarskiego.* Mat. XXIII Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej pt.: Problemy Gospodarki Energią i Środowiskiem w Mleczarstwie. Rytyro 1÷3.09, 76÷84, 2004.
14. **Chen S., Coffin D. E., Malone R. F.:** *Sludge production and management for recirculating aquacultural systems.*, J. World Aquacultural Soc., 28 (4), 303÷314, 1997.
15. **Li – Xun Y., Ritz D. A., Fenton G. E., Lewis M. E.:** *Tracing the influence on sediments of organic waste from a salmonid farm using stable isotope analysis.*, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 145, 161÷174, 1991.
16. **Huang Y. – H., Chen C. – C., Huang G. – H., Chou S. – S.:** *Comparison of a novel electro – Fenton method with Fenton's reagent in creating a highly contaminated waste – water.* Wat. Sci. Tech., 43, 2, 17÷24, 2001.
17. **Beltran – Heredia J., Torregrosa J., Garcia J., Dominquez J. R., Tierno J. C.:** *Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment.* Wat. Sci. Tech., 44, 5, 103÷108, 2001.
18. **Barbusiński K.:** *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona.* Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej 1603. Gliwice 2004.
19. **Lu M. – C., Lin C. – J., Liao C. – H., Ting W. – P., Huang R. – Y.:** *Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent.* Wat. Sci. Technol., 44 (10), 327÷332, 2001.
20. **Herrera F., Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V.:** *Photochemical decoloration of remazol brilliant blue and uniblue A in the presence of  $Fe^{3+}$  and  $H_2O_2$ .* Environ. Sci. Technol., 33, 18, 3145÷3151, 1999.
21. **Aplin R., Feitz A. J., Waite T. D.,** *Effect of Fe (III) – ligand a properties on effectiveness of modified photo – Fenton processes.* Wat. Sci. Tech., 44, 5, 23÷30, 2001.
22. **Murphy A. P., Boegli E. J., Price M. K., Moody C. D.:** *A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions.* Environ. Sci. Technol., 23, 166÷169, 1989.
23. **Preis S., Kamenev S., Kallas J.:** *Oxidative purification of wastewaters containing phenolic compounds from oil shale treatment.* Environ. Technol. 15, 2, 135÷144, 1994.
24. **Miller Ch. M., Valentine R. L., Roehl M. E., Alvarez P. J. J.:** *Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton reagent.* Wat. Res., 30, 11, 2579÷2586, 1996.
25. **Nerud F., Baldrian P., Gabriel J., Ogbeifun D.:** *Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/ $H_2O_2$  system.* Chemosphere, 44, 5, 957÷961, 2001.



26. **Kwon B. G., Lee D. S., Kang N., Yoon J.:** *Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent.* Wat. Res., 33, 9, 2110÷2118, 1999.
27. **Kang Y. W., Hwang K. – Y.:** *Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process.* Wat. Res., 34 (10), 2786÷2790, 2000.
28. **Arana J., Rendón E. T., Doiguez J. M. D., Melian J. A. H., Diaz O. G., Peña J. P.:** *Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR.* Chemosphere, 44, 5, 1017÷1023, 2001.

## **Possibility of Fenton's Reaction Application for Processes of Conditioning and Stabilization of Sludge Coming from Intensive Pisciculture Plants**

### **Abstract**

Intensive fish farming is closely related with the sludge production. The sources of sludge in intensive fish farming are products of metabolic transformation including fish faeces, unused fish feed, mineral fertilizers and chemical compounds with antibacterial operation. Sludge generated in aquaculture must be subjected to processing and afterwards reused or disposed of. An alternative to the now practiced methods may become the techniques used with much success in water and wastewater treatment, such as the efficient chemical methods based mainly on intensive oxidation of contaminants. Effectiveness of Fenton reaction has been confirmed also in the case of sludge conditioning of domestic and industrial origin. This technique has enabled reduction of specific filtration resistance, increased the dewatering rate and dry weight of sludge.

The aim of the experiment was to investigate a possibility of Fenton's reaction ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) application for conditioning and stabilization of sludge coming from rainbow trout intensive farm. The experiment was run in four phases with various doses of the reacting substances applied to the technological system. They were performed on a laboratory scale at the ambient temperature of  $20\pm 25^\circ\text{C}$ . Analyses regarded the impact of the Fenton reagent doses on the properties of tested sludge. Tested in the experiment doses of  $\text{Fe}^{3+}$  ions and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were determined on the basis of data from literature as well as authors' own researches.

Statistical significant differences ( $p < 0.05$ ) were found between dosage of the reagents and physical and chemical parameters of the prepared sludge. The applied method of sludge conditioning mainly impact the sludge dewatering properties (CST) and COD concentration in the effluent. The capillary suction times, depending on the applied dose of the Fenton reagent, were contained in the range between  $425\pm 27$  s. The COD concentration in the effluent varied from  $470.7 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  to  $254.4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . Statistical significant effect was not found between technological system used and sludge composition (dry mass, mineral substances, volatile substances).