

Wykorzystanie reakcji Fentona do ograniczania procesu zagniwania i powstawania siarkowodoru w ściekach komunalnych

*Marcin Dębowski, Marcin Zieliński,
Mirosław Krzemieniewski, Andrzej Białowiec
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Obiekty gospodarki komunalnej są źródłem odorów pochodzących między innymi z kwasów tłuszczowych, siarkowych związków organicznych, aldehydów oraz gazów nieorganicznych [6, 12]. Większość odorów powstaje w wyniku rozkładu substancji organicznych z udziałem bakterii beztlenowych. Najważniejszym produktem tych przemian jest siarkowodor (H_2S). W płynących kolektorach ściekach następuje relatywnie szybkie zużycie tlenu na rozkład substancji organicznych i zapoczątkowanie procesów beztlenowych. Jako źródło energii bakterie beztlenowe wykorzystują jony siarczanowe obecne w ściekach, redukując je do jonów siarczkowych, które w postaci H_2S opuszczają środowisko ściekowe powodując uciążliwości zapachowe w środowisku [2, 18]. Ponadto H_2S jest przyczyną korozji betonowych elementów kolektorów ściekowych i urządzeń technologicznych oczyszczalni ścieków. Powodem zapobiegania powstawania i usuwania H_2S jest również fakt, iż stanowi on poważne zagrożenie zdrowia osób zamieszkujących tereny narażone na oddziaływanie tego związku chemicznego [7, 19].

Z punktu widzenia administratora i eksploatatora systemu kanalizacji ściekowej istotna jest wartość NDS (Najwyższe Dopuszczalne Stężenie) H_2S . Stężenie to wynosi 10 ppm dla 8 godzinowego dobowego czasu pracy, co zostało określone w Rozporządzeniu Ministra Pracy i Polityki Socjalnej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Oczywiście jest tu obowiązkowe używanie odpowiednich zabezpieczeń dla pracowników eksploatacji sieci kanalizacyjnej.

Ewentualna akceptacja podwyższonego stężenia H_2S dla obsługi sieci, wyposażonej w odpowiedni sprzęt zabezpieczający, nie może jednak nie uwzględniać jego wpływu na osoby postronne, które takiego zabezpieczenia nie mają.

Wydaje, iż w najbliższej przyszłości podobnie jak w innych krajach Unii Europejskiej, powstaną odpowiednie przepisy regulujące i nakazujące skuteczne rozwiązanie problemów uciążliwości zapachowej obiektów gospodarki komunalnej, w tym sieci kanalizacyjnych. Istnieje, zatem uzasadniona konieczność poszukiwania skutecznych i ekonomicznie uzasadnionych technik pozwalających na szybkie eliminowanie nieprzyjemnych zapachów i odorów powstających w wyniku zagniwania w systemach zbierających ścieki. Znalezienie odpowiedniego, wydajnego rozwiązania tego problemu ma duże znaczenie dla społeczności zamieszkujących obszary narażone na ciągłe, bądź okresowe oddziaływanie czynników odorotwórczych. Związane jest to zarówno z komfortem ich życia oraz potencjalną budową bazy turystycznej i rozwojem regionów [6].

Znaczenie podjętej tematyki badawczej opiera się w głównej mierze na określeniu możliwości zastosowania nadtlenu wodoru (H_2O_2) oraz odczynnika Fentona w procesach ograniczania uciążliwości zapachowej obiektów gospodarki ściekowej oraz wyjaśnieniu mechanizmów tej technologii. Prowadzone badania pozwolą na opracowanie i optymalizację nowej, pionierskiej technologii pozwalającej na ograniczeniu lub całkowite wyeliminowanie procesów odorotwórczych w sieciach kanalizacyjnych, zbiornikach bezodpływowych, czy oczyszczalniach ścieków. Głównym celem eksperymentów było określenie, w jakim stopniu zastosowana technologia wpływa na ograniczenie uciążliwości zapachowej i powoduje modyfikację zanieczyszczeń w ściekach oraz skład powstającego biogazu. Zmierzano również do wyselekcjonowania najbardziej skutecznego wariantu ograniczenia uciążliwości zapachowych metodą pogłębianego utleniania. Optymalizacja procesu polegała na doborze rodzaju katalizatora reakcji Fentona, najbardziej skutecznych dawek reagentów chemicznych oraz określeniu czasu reakcji, a tym samym czasu zatrzymania testowanych ścieków w układzie technologicznym.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem modelowych reaktorów beztlenowych. Eksperymenty przeprowadzono w układzie statycznym. Zostały one podzielone na pięć etapów badawczych, które obejmowały doświadczenia zmierzające do określenia wpływu reagentów chemicznych na zmiany parametrów i podatności na zagniwanie testowanych ścieków. Kolejne etapy badań różniły się rodzajem reagentów chemicznych wprowadzanych do układu technologicznego. W zależności od etapu do ścieków dozowano:

- etap I – jony żelaza II w postaci stałej $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ oraz nadtlenek wodoru (H_2O_2) w postaci 30% roztworu perhydrołu – odczynnik Fentona

- etap II – jony żelaza III w postaci 40% roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – PIX oraz nadtlenek wodoru (H_2O_2) w postaci 30% roztworu perhydroflu
- etap III – nadtlenek wodoru (H_2O_2) w postaci 30% roztworu perhydroflu
- etap IV – jony żelaza II w postaci stałej $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- etap V – jony żelaza III w postaci 40% roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – PIX.

Każdy etap badawczy tej części eksperymentu podzielony został na trzy serie technologiczne różniące się między sobą dawkami reagentów chemicznych wprowadzanych do układu. W eksperymencie zastosowano stałą dawkę jonów Fe jako katalizatora procesu pogłębionego utleniania, zmieniano natomiast ilości H_2O_2 . Porcje odczynników zostały dobrane na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań oraz na podstawie danych literaturowych [15, 16]. Wykorzystywane w badaniach tej części doświadczenia dawki odczynników chemicznych przedstawione zostały w tabeli 1.

Tabela 1. Stosowane dawki reagentów chemicznych

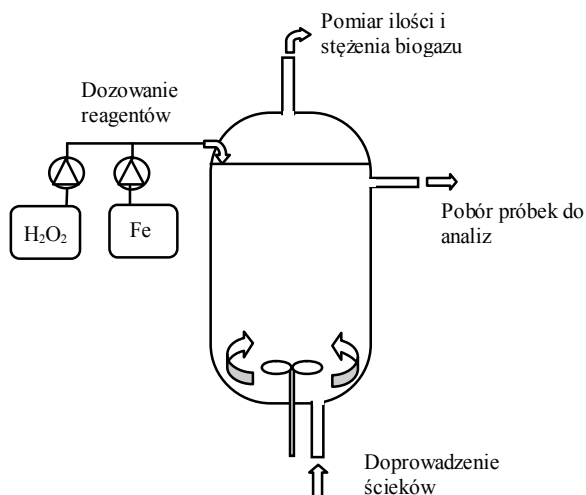
Table 1. Reagent doses used in the experiment

SERIA	ETAP I		ETAP II		ETAP III	ETAP IV	ETAP V
	Fe^{2+} [g/dm ³]	H_2O_2 [g/dm ³]	Fe^{3+} [g/dm ³]	H_2O_2 [g/dm ³]	H_2O_2 [g/dm ³]	Fe^{2+} [g/dm ³]	Fe^{3+} [g/dm ³]
I	0,1	0,5	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1
II	0,1	1,0	0,1	1,0	1,0	-	-
III	0,1	2,0	0,1	2,0	2,0	-	-

Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu modelowych reaktorów laboratoryjnych wykonanych z tworzywa sztucznego o objętości czynnej 5,5 dm³. W reaktorach zapewnione zostały warunki beztlenowe, które sprzyjały procesom zagniwania i generowania przykrych zapachów. Dzięki komorze termostatującej temperatura utrzymywana była na stałym poziomie 20°C, ograniczony został również dostęp światła. Zastosowano mieszadła mechaniczne, które mieszały ścieki 2 h w ciągu doby. Schemat pojedynczego reaktora przedstawiono na rysunku 1.

Analizowane ścieki wprowadzono do reaktora w ilości 5,5 dm³, na początku cyklu doświadczalnego, a następnie dozowano reagenty chemiczne. W etapach I i II jako pierwsze do masy osadowej wprowadzono założone dawki Fe, a następnie po 10 minutach H_2O_2 w założonym stosunku wagowym Fe do H_2O_2 . W celu równomiernego rozprowadzenia wykorzystanych reagentów chemicznych zawartość reaktorów była mieszana przez okres 2 godzin w ciągu doby, a następnie pozostawiana nieruchomo do przereagowania. Po tym okresie przeprowadzono pierwsze analizy fizyko-chemiczne ścieków oraz badania skła-

du biogazu. Następnie materiał do analiz pobierano raz w ciągu doby. Przerwa w oznaczeniach następowała w momencie zagnicia ścieków.



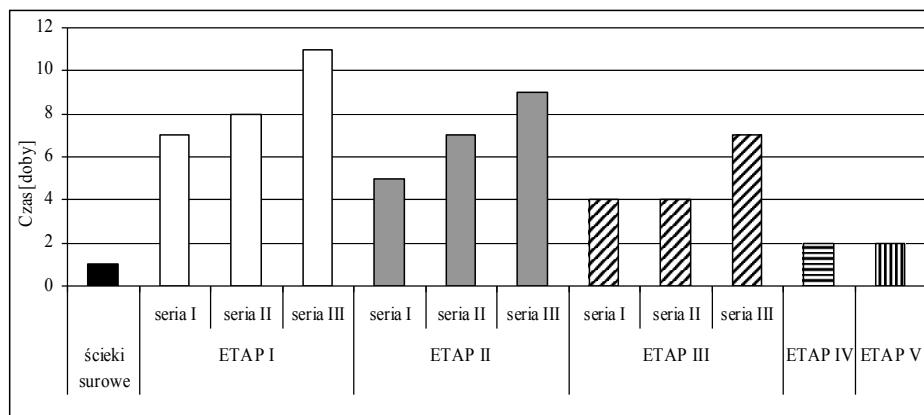
Rys. 1. Schemat budowy reaktora beztlenowego stosowanego w eksperymencie
Fig. 1. Diagram of anaerobic reactor used in the experiment

Pobór próbek ścieków do badań dokonywano bezpośrednio z miejskiej sieci kanalizacyjnej w miejscach gdzie stwierdzono uciążliwość zapachową. Podczas przeprowadzonych badań analizowano zmiany następujących wskaźników ścieków i biogazu: potencjał utleniająco-redukujący, ogólny węgiel organiczny (OWO), podatność ścieków zagniwanie, zawartość H_2S w biogazie.

3. Wyniki badań

Stwierdzono, iż testowane w badaniach ścieki surowe pochodzące z miejskiej sieci kanalizacyjnej w warunkach eksperymentu zagniły już pierwszego dnia. Najdłuższy okres, w którym nie następowało zagniwanie testowanych ścieków komunalnych zanotowano w przypadku wprowadzenia do reaktora $0,1 \text{ g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ oraz $2,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. W tym przypadku ścieki nie zagniwały przez okres 11 dni (rysunek 2). Zastosowanie niższych dawek H_2O_2 spowodowało ograniczenie tego okresu do 6 dni w serii I oraz 8 dni w serii II tej części eksperymentu. Istotnie niższy efekt technologiczny stwierdzono gdy katalizatorem reakcji Fentona były jony Fe^{3+} . Układ utleniający $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ pozwolił w przypadku zastosowania najwyższych dawek reagentów na zahamowanie procesu zagniwania ścieków przez okres 9 dni (rysunek 2). Zastosowanie jedynie H_2O_2 w trzecim etapie badań pozwoliło na zatrzymanie procesu zagniawa-

nia ścieków komunalnych przez okres 4 dni w przypadku stosowanych dawek w zakresie $0,5 \div 1,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Najwyższa testowana dawka utleniacza zapewniła 7 dniowy okres, w którym ścieki nie zagniwały. Dozowanie do reaktorów beztlenowych jedynie soli Fe^{2+} oraz Fe^{3+} nie pozwoliło na osiągnięcie wysokiego efektu końcowego. W tych wariantach eksperymentu ścieki zagniły po 2 dniach zatrzymania w układzie technologicznym (rysunek 2).

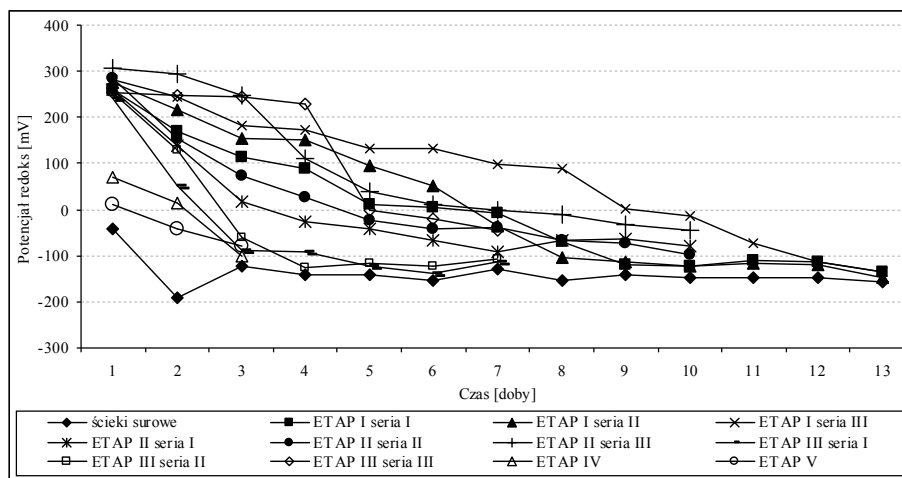


Rys. 2. Czas zagnicia ścieków w zależności od zastosowanego wariantu technologicznego

Fig. 2. Time of sewage digestion depending on experimental variant

Zastosowany w doświadczeniu układ reagentów chemicznych miał również bezpośredni wpływ na wartość potencjału utleniająco-redukującego. W ściekach surowych już pierwszego dnia po umieszczeniu ich w warunkach beztlenowych nastąpił spadek wartości tego wskaźnika do poziomu $-42,3 \text{ mV}$. W kolejnych dniach eksperymentu notowane wartości tego parametru mieściły się w zakresie od $-123,9 \text{ mV}$ do $-192,4 \text{ mV}$ (rysunek 3). Zastosowanie odczynnika Fentona w układzie $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ spowodowało istotne ograniczenie tempa spadku potencjału utleniająco-redukującego. Wprowadzenie do ścieków najwyższej dawki reagentów pozwoliło na utrzymanie wartości tego wskaźnika w zakresie od $280,3 \text{ mV}$ pierwszego dnia do $1,3 \text{ mV}$ dziewiątego dnia eksperymentu. Dłuższy czas zatrzymania ścieków w układzie spowodował spadek wartości tego parametru poniżej 0 mV . W serii I i II tej części doświadczenia dodatkowo wartości potencjału utleniająco-redukującego notowano przez sześć dni zatrzymania w układzie doświadczalnym (rysunek 3). Zastosowane w etapie drugim rozwiązanie technologiczne wykorzystujące układ pogłębionego utleniania $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ również pozwoliło na wydłużenie czasu spadku potencjału utleniająco-redukującego w stosunku do ścieków surowych. Stwierdzono jednak niższe efekty w porównaniu

z notowanymi w etapie I. Najwyższą wydajność uzyskano w serii III, gdy do ścieków wprowadzono najwyższe dawki reagentów chemicznych. Powstanie warunków redukcyjnych w układzie hamowane było w tym przypadku przez okres 5 dni. Zastosowanie dawek reagentów na poziomie 0,1 g Fe³⁺/dm³ oraz 0,5 g H₂O₂/dm³ umożliwiło skuteczne utrzymanie potencjału utleniająco-redukującego na poziomie wartości dodatnich przez okres 3 dni, a dozowanie 0,1 g Fe³⁺/dm³ oraz 1,0 g H₂O₂/dm³ przez 4 dni (rysunek 3). Testowanie jedynie H₂O₂ nie pozwoliło na uzyskanie porównywalnych efektów z układami Fe/H₂O₂. Dawki utleniacza testowane w serii I i II hamowały procesy redukcyjne jedynie przez okres 2 dni. Natomiast zastosowanie 2,0 g H₂O₂/dm³ pozwoliło na utrzymanie wartości potencjału utleniająco-redukującego powyżej zera przez 4 dni. Niskie efekty technologiczne stwierdzono również, gdy do reaktorów wprowadzono jedynie jony Fe²⁺ i Fe³⁺ (rysunek 3).

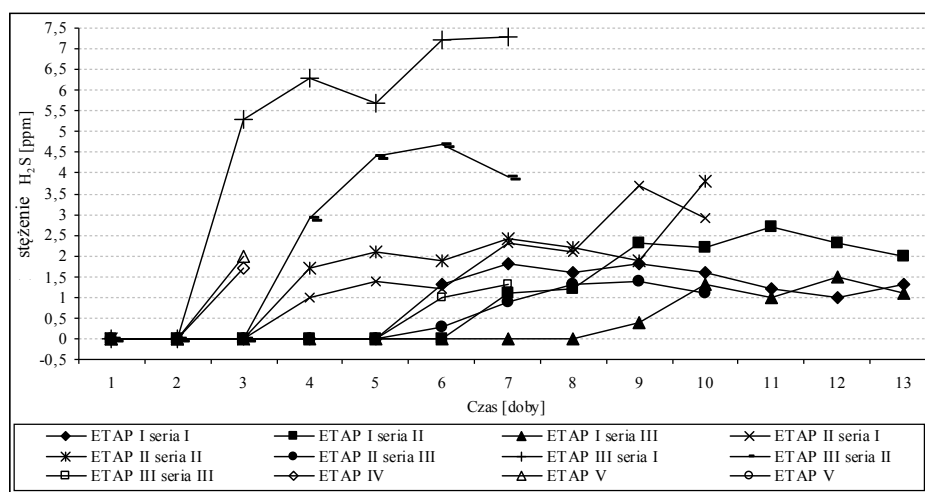


Rys. 3. Zmiany wartości potencjału utleniająco-redukującego w zależności od stosowanego wariantu eksperymentu

Fig. 3. Changes of redox potential values depending on experimental variant

W trakcie eksperymentu kontrolowano również czas pojawienia się i stężenie H₂S w powstającym podczas beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń zawartych w ściekach. W ściekach surowych notowane stężenia H₂S mieściły się w zakresie 5,6÷64 ppm. Gaz ten pojawiał się w ściekach niepreparowanych od drugiego dnia zatrzymania w warunkach beztlenowych. W odniesieniu do ograniczania powstawania H₂S najbardziej skuteczna okazała się klasyczna reakcja Fentona. W okresie 8 dni nie notowano H₂S w biogazie ścieków, do których wprowadzono najwyższe dawki układu Fe²⁺/H₂O₂. Dla porównania

zastosowanie analogicznych stężeń jonów Fe^{3+} oraz H_2O_2 w etapie drugim inhibowało proces wytwarzania H_2S jedynie przez 5 dni zatrzymania w układzie technologicznym. Najniższa stosowana dawka reagentów hamowała proces powstawania H_2S przez okres 5 dni w etapie I i okres 3 dni w II etapie eksperymentu. Po tym okresie notowane stężenia siarkowodoru w biogazie w obu przypadkach nie przekraczały 4,0 ppm. W serii I, III części doświadczenia zastosowanie dawki $0,5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ umożliwiło dezaktywację procesu tworzenia H_2S przez okres 2 dni, następnie notowane stężenia tego gazu wynosiły od 5,3 ppm do 7,3 ppm. Podobnie przez dwa dni nie notowano H_2S w gazie powstającym w reaktorach, w których umieszczono ścieki preparowane jedynie solami żelaza. Wzrost efektu w etapie III obserwowano wraz ze zwiększaniem dawki utleniacza dozowanej do testowanych ścieków.

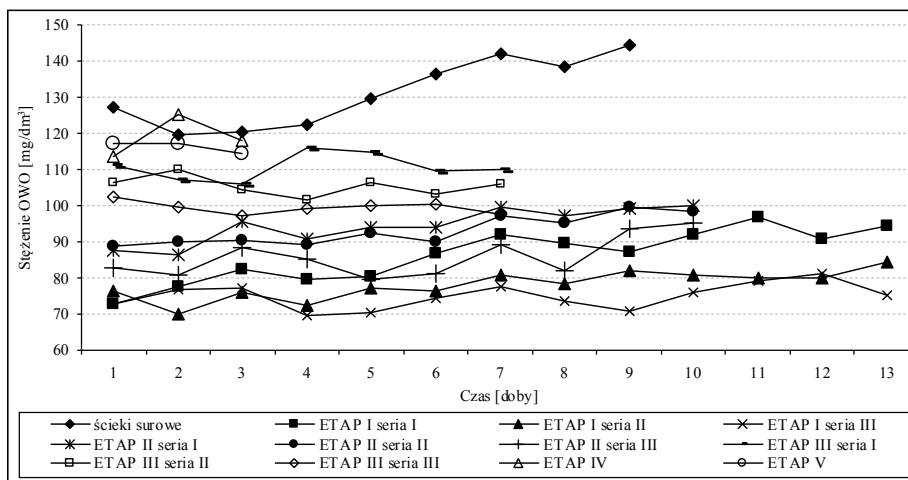


Rys. 4. Zmiany stężenia H_2S w powstającym biogazie w zależności od stosowanego wariantu eksperymentu

Fig. 4. Changes of H_2S concentration in generated biogas depending on experimental variant

Zastosowanie techniki pogłębionego utleniania w I i II etapie eksperymentu spowodowało istotne zmniejszenie stężenia związków organicznych w ściekach. Średnie stężenie OWO w ściekach surowych kształtowało się na poziomie od $119,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $144,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (rysunek 5). Wykorzystania w procesie układu utleniającego $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ pozwoliło na ograniczenie tego parametru do wartości mieszczącej się od $72,9 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w serii III do $76,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w serii II już po pierwszej dobie zatrzymania ścieków w układzie.

Istotne ograniczenie związków węgla stwierdzono również w etapie II. Zastosowanie reagentów w ilości 0,1 g Fe³⁺/dm³ oraz 2,0 g H₂O₂/dm³ umożliwiło uzyskanie zmniejszenia wartości OWO do poziomu mieszczącego się w granicach 79,8÷95,1 mg/dm³. Nieznacznie niższe efekty technologiczne uzyskano w serii I i serii II tego etapu badań (rysunek 5). Niskie efekty technologiczne związane z ograniczaniem stężenia związków organicznych w ściekach w stosunku do układów pogłębionego utleniania stwierdzono zarówno w przypadku, gdy testowano jedynie H₂O₂ oraz jony Fe jako jedyny element modyfikujący jakość badanych ścieków (rysunek 5).



Rys. 5. Zmiany wartości OWO w zależności od stosowanego wariantu eksperymentu
 Fig. 5. Changes of TOC values depending on experimental variant

4. Dyskusja

Dane literaturowe potwierdzają przydatność reakcji Fentona oraz H₂O₂ do rozkładu związków organicznych, degradacji substancji toksycznych, usuwania barwy oraz higienizacji [4, 11, 13, 20, 22]. Istnieją również doniesienia opisujące wykorzystanie tego układu pogłębionego utleniania do ograniczania uciążliwości odorowej.

Przykładem są doświadczenia przeprowadzone w USA, które potwierdzają możliwość wykorzystania H₂O₂ do redukcji przykrego zapachu osadów ściekowych, powodowanego przez H₂S [14]. Zastosowanie perhydroflu okazało się bardzo skutecznym i tanim rozwiązaniem tego problemu. Porównywano również wpływ innego, silnego utleniacza KMnO₄ na zmianę stężenia siarkowodoru w osadach. Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie na zdecydowanie

większą skuteczność nadtlenu wodoru. Dla tych samych stężeń środka utleniającego H_2O_2 powodował spadek H_2S o 87÷99%, zaś $KMnO_4$ zaledwie o 38÷68%. Dodatkowym atutem przemawiającym za stosowaniem perhydrołu jest znacznie niższa cena tego odczynnika chemicznego. Opisaną metodę zastosowano z pełnym powodzeniem, w skali technicznej na oczyszczalni ścieków w Orlando na Florydzie [14].

Możliwość zastosowania reakcji pogłębionego utleniania w procesach ograniczania uciążliwości zapachowej w obiektach gospodarki komunalnej związane jest z ich charakterystyką i mechanizmem działania [3, 4]. Szczególnie zasadnym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie reakcji Fentona w zarówno w układzie Fe^{2+}/H_2O_2 , jak i Fe^{3+}/H_2O_2 . Nadtlenek wodoru oraz tworzone podczas katalitycznej reakcji wolne rodniki hydroksylowe zapobiegają powstawaniu siarkowodoru, natomiast sole żelaza wiążą go i skutecznie usuwają. Reagenty te nie wpływają na zmianę charakteru ścieków i nie powodują wzrostu ich toksyczności [8, 21]. Dzięki ich zastosowaniu ścieki dopływające do oczyszczalni, nie docierają tam, jako środowisko anaerobowe. Natomiast fakt utrzymania ścieków jako środowiska co najmniej anoksycznego, czyli bez uaktywnionych procesów gnilnych, pozwala na uniknięcie ujemnego wpływu na osad czynny – powstawanie siarkowych bakterii nitkowatych (*Beggiatoa*, *Thiohrtix*).

W prezentowanych badaniach porównano sprawność H_2O_2 , jonów Fe^{2+} , Fe^{3+} oraz układów pogłębionego utleniania Fe^{2+}/H_2O_2 , Fe^{3+}/H_2O_2 w ograniczaniu procesów wpływających na powstawanie uciążliwości zapachowych. Eksperymenty dowiodły, iż najbardziej skutecznym rozwiązaniem technologicznym było zastosowanie reakcji Fentona katalizowanej jonami Fe^{2+} . Dotyczyło to wszystkich analizowanych parametrów ścieków. Jony Fe^{2+} są najpopularniejszym i powszechnie stosowanym czynnikiem intensyfikującym procesy powstawania rodników w reakcji Fentona [9]. Uzyskanie wyższej skuteczności związanej zarówno z hamowaniem powstania warunków redukcyjnych, ograniczaniem tworzenia siarkowodoru, czy zmniejszeniem stężeń substancji organicznych w ściekach w przypadku zastosowania soli Fe^{2+} mogło być wynikiem szybszego i bardziej wydajnego tempa tworzenia wolnych rodników hydroksylowych (OH^{\cdot}). Stwierdzono bowiem, iż wprowadzenie do układu technologicznego jonów Fe^{2+} warunkuje szybki i jednostopniowy przebieg reakcji Fentona. [15, 23].

W drugim etapie badań jako katalizator reakcji Fentona wykorzystano jony żelaza Fe^{3+} , których źródłem był $Fe_2(SO_4)_3$. W tej części doświadczenia stwierdzono niższe efekty końcowe, co może być związane z faktem, iż proces powstawania rodników przy zastosowaniu Fe^{3+} jest dwustopniowy, czego skutkiem jest wydłużenie czasu reakcji [1, 5, 10]. Jako pierwsza zachodzi powolna reakcja pomiędzy jonami Fe^{3+} i H_2O_2 , a dopiero następnie typowa reakcja Fentona pomiędzy wytworzonymi jonami $Fe(II)$ i H_2O_2 . Na ogół tempo reakcji z udziałem jonów Fe^{3+} jest znacznie niższe, chociaż brak w tej kwestii pełnej zgodności

wśród badaczy [17, 23]. Z pewnością jednak w przypadku stosowania jonów Fe^{3+} szybkość reakcji limitowana jest prędkością powstawania jonów Fe^{2+} .

5. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone eksperymenty udowodniły, iż najskuteczniejszą metodą hamowania procesów prowadzących do powstania siarkowodoru w środowisku ścieków jest zastosowanie układu pogłębionego utleniania $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Wykorzystanie klasycznej reakcji Fentona okazało się najbardziej wydajne pod względem hamowania procesu powstania warunków redukcyjnych, ograniczaniem tworzenia siarkowodoru, czy zmniejszeniem zawartości substancji organicznych w ściekach. Zastosowanie tej technologii może wpływać bezpośrednio na ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie uciążliwości zapachowej obiektów gospodarki komunalnej. Niższe efekty technologiczne zanotowano w wariancie, gdy do ścieków dozowano jony Fe^{3+} oraz H_2O_2 . Niezależnie od faktu czy katalizatorem procesu powstawania rodników były jony Fe^{2+} czy Fe^{3+} końcowy efekt technologiczny zależał bezpośrednio od dawki H_2O_2 i rósł proporcjonalnie do zwiększającej się ilości utleniacza w układzie. Uzyskane wartości parametrów kontrolowanych podczas doświadczenia udowadniają, iż wprowadzenie do ścieków jedynie soli Fe nie wpłynie wydajnie na ograniczenie procesów zagniwania ścieków, powstawania siarkowodoru i generowania uciążliwych zapachów. Ograniczone efekty, w stosunku do układów $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$, można uzyskać gdy do układu wprowadzony zostanie H_2O_2 jako jedyny czynnik wpływający na jakość preparowanych ścieków.

Literatura

1. **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, 23÷30, 2001.
2. **Boon A. G., Vincent A. J., Boon K. G.:** *Avoiding the problems of septic sewage.* Wat. Sci. Tech., 37, 223÷231, 1998.
3. **Casero L, Sicilia D., Rubio S., Perez - Bendito D.:** *Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent.* Wat. Res., 31, 1985÷1995, 1997.
4. **Chamarro E., Marco A., Esplugas S.:** *Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.* Wat. Res., 35, 1047÷1057, 2001.
5. **Contreras S., Rodriquez M., Chamarro E., Esplugas S., Casado J.:** *Oxidation of nitrobenzene by O_3/UV : the influence of H_2O_2 and Fe (III). Experiences in a pilot plant.* Wat. Sci. Tech., 44, 39÷46, 2001.
6. **Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M.:** *Możliwość wykorzystania odczynnika Fentona w procesach usuwania uciążliwości zapachowych powstających w sieciach kanalizacyjnych i zbiornikach bezodpływowych.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2, 19÷23, 2006.

7. **Duan H., Lawrence C.C. Koe, Rong Y., Xiaoge C.:** *Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter.* Wat. Res., 40, 2629÷2636, 2006.
8. **Eckenfelder W. W., Englande A. J.:** *Innovative biological treatment for sustainable development in the chemical industries.* Wat. Sci. Technol., 38, 111÷115, 1998.
9. **Guard M. D., Lin S. S.:** *Hydrogen peroxide/iron oxide – induced catalytic oxidation of organic compounds.* Wat. Sci. Tech. Water Supply, 1, 131÷138, 2001.
10. **Herrera F., Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V.:** *Photochemical decoloration of remazol brilliant blue and uniblue A in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂.* Environ. Sci. Technol., 33, 3145÷3151, 1999.
11. **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, 17÷24, 2001.
12. **Islam N.A., Hanaki K., Matsuo T.:** *Fate of dissolved odorous compounds in sewage treatments plants.* Wat. Sci. Tech., 38, 337÷344, 1998.
13. **Kosaka K., Yamada H., Shishida K., Echigo S.:** *Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by – products.* Wat. Res., 35, 3587÷3594, 2001.
14. **Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J.:** *Effect of sludge conditioning by chemical methods with magnetic field application.* Pol. J. Environ. Stud., 12, 595÷605, 2003.
15. **Krzemieniewski M., Dobrzyńska A., Janczuowicz W., Pesta J., Zieliński M.:** *Wpływ stałego pola magnetycznego na proces generowania rodników hydroksylo-wych.* Chemik, 1, 12÷15, 2002.
16. **Krzemieniewski M., Zieliński M., Bednarski W., Płodzień T.:** *Badanie skuteczności podczyszczania ścieków mleczarskich metodą pogłębiozonego utleniania.* Przegląd Mleczarski. 11, 266÷369, 2000.
17. **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.
18. **Nowak J., Matusiak P., Majewska-Nowak K.:** *Dezodoryzacja w gospodarce komunalnej.* Ekotechnika, 36, 33÷39, 2005.
19. **Onkal-Engin G., Demir I., Engin S. N.** *Determination of the relationship between sewage odour and BOD by neural networks.* Environmental Modelling & Software, 20, 843÷850, 2005.
20. **Park T. J., Lee K. H., Jung E. J., Kim C. W.:** *Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation.* Wat. Sci. Technol., 39, 189÷192, 1999.
21. **Plant L., Jeff M.:** *Hydrogen peroxide: a potent force to destroy organics in wastewater.* Chemical Engineering, 101, 16÷25, 1994.
22. **Rivas F. J., Beltran F. J., Frades J., Buxeda P.:** *Oxidation of P – hydroxybenzo-ids acid by Fenton's reagent.* Wat. Res., 35, 387÷396, 2001.
23. **Xu Y.:** *Comparative studies of the Fe^{3+/2+} - UV, H₂O₂ - UV, TiO₂-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water.* Chemosphere, 43, 1103÷1107, 2001.

Fenton Reaction Influence on the Reduction of H₂S Generated and Putrefaction of Municipal Wastewater

Abstract

Hydrogen sulphide (H₂S) gas is typically formed in sewage collection systems that are conducive to creation of septic conditions. Collection systems in warm climates that have a flat grade or do not have the flow-through velocities (minimum two feet per second) to prevent the stagnation of fluid, allow the septic conditions to occur. In general, septic conditions occur when bacteria use all of the available oxygen while decomposing organic matter in wastewater for energy. Sewers with low velocities encourage the growth of anaerobic bacteria in a slime layer coating the sewer. These bacteria reduce sulphur compounds such as sulphate (SO₄), thereby producing sulphites (SO₂). These compounds occur naturally in domestic sewage but also can be concentrated in industrial waste streams. One of the more frustrating problems of H₂S development from domestic and industrial wastewaters in collection systems is odours. Odour problems often are resolved by chemical addition. Chlorine compounds such as bleach, sodium hypochlorite, calcium hypochlorite and ferric chloride are examples of chemicals that are effective in controlling H₂S in wastewater collection systems.

The aim of the study was to determine the possibility of the application of advanced oxidation process with Fenton's reagent to the reduction of nuisance of H₂S generated at putrefaction of municipal sewage. The experiment was performed at the laboratory scale. Carbon compounds transformations were observed, redox potential, H₂S concentration in biogas, and rate of purification were determined.

Investigations were conducted in five phases, on laboratory-scale experimental anaerobic reactor at the temperature of 20°C. The research phases varied with the type of chemical reagents supplied to the technological system. Depending on the experimental phase different substances were dosed to the analysed sewage. Ions of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂, and advanced oxidation systems Fe²⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ were used in the experiment.

Experimental system revealed the significance of coagulation, oxidation and advanced oxidation on deodorization of tested wastewater. Technology of reduction of H₂S nuisance, generated at putrefaction of municipal sewage, based on advanced oxidation, allowed to obtain effective final results in relation to all analysed parameters. The most effective reduction of odours nuisance was obtained with classic Fenton reaction. An increase of the efficiency correlated with the increase of oxidant H₂O₂ doses. The dosage of 0.1 g Fe²⁺/dm³ and 2 g H₂O₂ caused sewage putrefaction after 11 days. Sewage putrefaction in control sample was observed after 24 hours. Application of advanced oxidation process was more effective method than other methods tested in the experiment. The final results of sewage preparation were far better than results observed at hydrogen peroxide, Fe²⁺ or Fe³⁺ ions application alone. Presented method of odours reduction for the sake of the obtained results, easy operation, chemical reagents accessibility and economical reasons can become alternative technology of reduction of nuisance of H₂S generated at putrefaction of municipal wastewater.